

Estudio de modelos de ión polarizable para sales fundidas mediante dinámica molecular

Vicente Bitrián Varea



Universitat Politècnica de Catalunya
Departament de Física i Enginyeria Nuclear

Universitat Politècnica de Catalunya

Departament de Física i Enginyeria Nuclear

Estudio de modelos de ión polarizable para sales fundidas mediante dinámica molecular

Memoria de la tesis doctoral realizada por Vicente Bitrián Varea bajo la dirección del Dr. Joaquim Trullàs i Simó.

Barcelona, febrero de 2011

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi más sincera gratitud a mi director de tesis, Quim Trullàs, por guiarme en este trabajo con entusiasmo, rigor y paciencia, por la dedicación constante y los consejos que me ha dado, y por la confianza que ha depositado en mí.

Quiero agradecer muy especialmente el apoyo de Olga Alcaraz, que me ha brindado su amabilidad, colaboración y consejo siempre que lo he necesitado. Ha sido también un honor compartir trabajo y charlas con el profesor Moisés Silbert, que me ha obsequiado con su inestimable magisterio y su afecto entrañable.

Cómo no, me acuerdo en este momento de los que han sido mis compañeros durante todo este tiempo. Ellos ya saben lo importante que es para mí su amistad y el haber compartido este camino con ellos: Michele Catanzaro, Ester Sola, Marco Masia, Andrea Baronchelli, Riccardo Rota, Paolo Moretti, Ramon Forcada, Kostas Sakkos, Claudi Cazorla, Alfredo Soldevilla, Rubén Cabezón, Nuria Serichol, Óscar Lorente, Elena López, Delfi Nieto, Agustí Emperador, Jonàs Sala, Gregory Astrakharchik, Oleg Osychenko, Yarko Lutsyshyn, Clara Prats, Daniel Laria y todos aquellos que, imperdonablemente, pueda olvidar ahora.

También deseo agradecer a Ana Calle, Cristina Astier y Montserrat Río su simpatía y disposición, y a los profesores del departamento su valioso asesoramiento en mis tareas docentes, en especial a Jordi Martí, Lluís Ametller, Elvira Guàrdia, Rossend Rey y Manel Canales.

Y, finalmente, no puedo dejar de acordarme de mi familia, en especial de mis padres y mi hermano, ya que sin su ayuda, aliento y paciencia este trabajo no habría sido posible.

Contenidos

Introducción

Capítulo 1. Sales 1:1 fundidas y modelos de ión rígido

Capítulo 2. Modelos de ión polarizable

Capítulo 3. Modelos de ión polarizable para AgBr fundido.
Efectos de la polarización inducida

Capítulo 4. Estudio de α -AgI y AgI fundido mediante
simulaciones de iones polarizables

Capítulo 5. Propiedades dieléctricas estáticas en modelos de
ión polarizable

Capítulo 6. Conclusiones y perspectivas

Apéndices.

A Acrónimos y símbolos

B Unidades CGS y SI

C Potenciales interiónicos

D Desarrollo de los modelos de ión polarizable

E Modelos de Thole

F Derivación del teorema de fluctuación-disipación
para la función de respuesta dieléctrica

Índice

Introducción	1
 <u>Capítulo 1. Sales 1:1 fundidas y modelos de ión rígido</u>	 9
1.1 Introducción a los haluros alcalinos y haluros de plata y cobre	10
1.1.1 Haluros alcalinos	10
1.1.2 Haluros de plata y cobre	12
1.2 Modelos de ión rígido para sales 1:1	16
1.2.1 Potenciales de Born-Mayer-Huggins	17
1.2.2 Potenciales de Vashishta-Rahman	19
1.3 Propiedades estructurales de sales 1:1 fundidas	22
1.3.1 Funciones de distribución radial	22
1.3.2 Factores de estructura parciales	24
1.3.3 Factores de estructura de Bhatia-Thornton	27
1.3.4 Factores de estructura experimentales	31
1.4 Transporte iónico en sales 1:1 fundidas	35
1.4.1 Autodifusión	35
1.4.2 Conductividad	41
Referencias	46

Capítulo 2. Modelos de ión polarizable	49
2.1 Tipos de modelos de ión polarizable	50
2.1.1 Shell Models	50
2.1.2 Modelos de carga fluctuante	51
2.1.3 Modelos de dipolo puntual inducido	51
2.2 Modelo de iones con dipolos puntuales inducidos por el campo eléctrico (PIMe)	52
2.3 Cálculo de los momentos dipolares inducidos en un PIMe	55
2.3.1 Método exacto de inversión de la matriz	55
2.3.2 Método iterativo de predicción y corrección	56
2.3.3 Método del Lagrangiano extendido	58
2.4 Polarización catastrófica en un PIMe	59
2.4.1 $v^{\text{PIMe}}(r)$ para dos iones polarizables de especies diferentes	60
<i>Dos iones polarizables de distinto signo</i>	61
<i>Dos iones polarizables del mismo signo pero de especies diferentes</i>	62
2.4.2 Polarización catastrófica en sales binarias con sólo una especie polarizable	63
2.5 Modelos de iones con polarización de corto alcance (PIMs)	67
2.5.1 Modelos PIMsq	68
2.5.2 Modelos PIMsqu	69

2.5.3 Energía y fuerzas en los PIMs	70
2.6 Polarización catastrófica en un PIMs	73
2.7 Cálculo de los momentos dipolares inducidos en un PIMs	77
Referencias	79

Capítulo 3. Modelos de ión polarizable para AgBr fundido. **Efectos de la polarización inducida** **81**

3.1 Introducción	82
3.2 Modelos de AgBr simulados	83
3.2.1 Modelo de ión rígido	83
3.2.2 Modelos de ión polarizable	85
3.3 Detalles de las simulaciones	85
<i>Polarización catastrófica de PIM2sq</i>	87
3.4 Estructura de AgBr fundido	88
3.4.1 Funciones de distribución radial	88
<i>Apantallamiento de la repulsión entre cationes en PIM1e</i>	90
3.4.2 Distribución de los ángulos entre enlaces	91
3.4.3 Factores de estructura	93
3.4.4 Comparación con propiedades estructurales experimentales	96

3.5 Transporte iónico en AgBr fundido	98
3.5.1 Autodifusión	98
3.5.2 Conductividad iónica	101
3.6 Conclusiones	103
Referencias	104

Capítulo 4. Estudio de α -AgI y AgI fundido mediante simulaciones de iones polarizables

107

4.1 Introducción	108
4.2 Modelos de AgI simulados	110
4.3 Detalles de las simulaciones	111
4.4 Estructura de α -AgI	113
4.4.1 Distribución de los cationes en α -AgI	113
4.4.2 Funciones de distribución radial en α -AgI	115
4.4.3 Distribución de los ángulos entre enlaces en α -AgI	117
4.5 Estructura de AgI fundido	119
4.5.1 Funciones de distribución radial	119
4.5.2 Factores de estructura	121
<i>Comportamiento de los factores de estructura en $k \rightarrow 0$</i>	125
4.6 Origen del prepico en AgI fundido	125

4.7 Transporte iónico en AgI	132
4.8 Conclusiones	136
Referencias	138

Capítulo 5. Propiedades dieléctricas estáticas en modelos de ión polarizable **141**

5.1 Introducción	142
5.2 Teoría de la respuesta dieléctrica	142
<i>Comportamiento de $S_{zz}(k \rightarrow 0)$ en PIM</i>	146
5.3 Simulaciones MD de AgI y NaI fundidos	148
<i>Propiedades de R-NaI, P1a-NaI y P1b-NaI</i>	149
<i>$S_{zz}(k)$ en el límite de longitudes de onda largas</i>	150
5.3.1 Respuesta dieléctrica estática en RIM	151
5.3.2 Respuesta dieléctrica estática en PIM	155
<i>Contribuciones a $\chi_L(k)$ de $\chi_{qq}(k)$, $\chi_{q\mu}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$</i>	157
5.4 Correlaciones entre densidades parciales de iones y de momento dipolar	159
5.5 Conclusiones	166
Referencias	170

Capítulo 6. Conclusiones y perspectivas	171
6.1 Conclusiones	172
6.1.1 Modelos de ión polarizable	172
<i>PIMe</i>	172
<i>PIMs</i>	173
6.1.2 Efectos de la polarización inducida	174
<i>Propiedades estructurales de AgBr y AgI</i>	174
<i>Propiedades de transporte iónico de AgBr y AgI fundidos</i>	176
<i>Propiedades dieléctricas de AgI y NaI fundidos</i>	178
6.2 Perspectivas	180
6.2.1 Efectos de la polarización inducida en CuI fundido	180
6.2.2 Mezclas fundidas de dos sales binarias con un ión común	182
Referencias	185

APÉNDICES

Apéndice A. Acrónimos y símbolos	187
A.1 Acrónimos	187
A.2 Símbolos	188

Apéndice B. Unidades CGS y SI 193**Apéndice C. Potenciales interiónicos 197**

C.1 Potenciales BMH para los haluros alcalinos	198
C.1.1 Potenciales de Fumi-Tosi (FT)	198
C.1.2 Potencial de Dixon y Sangster para NaI	200
C.2 Potenciales VR para los haluros de plata y cobre	200
<i>Potenciales VR0</i>	201
Referencias	202

Apéndice D. Desarrollo de los modelos de ión polarizable 205

D.1 Tensores multipolares y productos diádico y triádico	206
D.2 Cargas y dipolos puntuales	208
D.3 Aproximación dipolar	210
D.4 Modelos de ión rígido	212
D.5 Modelos de ión polarizable	214
D.5.1 Momentos dipolares inducidos por el campo eléctrico (PIMe)	214
D.5.2 Energía interna de un ión polarizable	215
D.5.3 Energía potencial en un PIMe	216
D.5.4 Hipótesis de adiabaticidad	218

D.5.5 Fuerzas en un PIMe	219
 <u>Apéndice E. Modelos de Thole</u>	 223
E.1 Interacciones entre cargas y dipolos no puntuales	224
E.2 Tensores multipolares corregidos y funciones amortiguadoras	227
E.3 Energía y fuerzas en un PIM'	228
Referencias	230
 <u>Apéndice F. Derivación del teorema de fluctuación-disipación para la función de respuesta dieléctrica</u>	 231
F.1 Derivadas funcionales de la función de partición grancanónica	232
F.2 Teoría de la respuesta lineal	236
Referencias	239

Introducción

La tesis *Estudio de modelos de ión polarizable para sales fundidas mediante dinámica molecular* que presentamos ha sido elaborada en el seno del grupo de investigación SIMCON (Simulación por Ordenador en Materia Condensada), integrado en el Departamento de Física e Ingeniería Nuclear de la Universitat Politècnica de Catalunya. Este grupo utiliza la simulación computacional para investigar sistemas como sales fundidas, líquidos moleculares, soluciones iónicas, polímeros o macromoléculas. La complejidad de las simulaciones y de los sistemas objeto de estudio ha ido aumentando progresivamente durante los últimos años en paralelo con el progreso tecnológico de los ordenadores y el desarrollo de nuevos modelos y técnicas de simulación.

El método de simulación usado en este trabajo es la dinámica molecular (MD, de *Molecular Dynamics*). A partir de un modelo microscópico, que esencialmente determina cómo interaccionan las partículas que constituyen el sistema, en las simulaciones MD se generan configuraciones sucesivas integrando simultáneamente las ecuaciones del movimiento clásicas de todas las partículas. El conjunto de configuraciones así generado pertenece a la colectividad microcanónica y, en aplicación de la mecánica estadística, promediando sobre todas ellas se obtienen las propiedades del sistema en equilibrio termodinámico. Otro método ampliamente utilizado es la simulación Monte Carlo (MC), que genera configuraciones explorando el espacio fásico de las posiciones según la distribución de probabilidad canónica. Dichas configuraciones no están ordenadas temporalmente, por lo que en las simulaciones MC, a diferencia de las MD, no se pueden determinar las propiedades dinámicas.

Las primeras simulaciones MD, realizadas por Adler y Wainwright en 1959 [1], reducían las moléculas de los gases nobles a esferas duras. Poco después, Rahman [2] y Verlet [3] se basaron en potenciales continuos de

corto alcance de tipo Lennard-Jones para simular el argón líquido. Tras estos trabajos pioneros, el rápido desarrollo de los ordenadores en los años siguientes posibilitó la simulación de sistemas más complejos con una representación menos idealizada de sus partículas. Por ejemplo los sistemas iónicos, cuya simulación entraña una doble dificultad: en ellos existe la interacción coulombiana, que es de largo alcance y cuyo cálculo presenta dificultades técnicas, y al estar compuestos por más de una especie química hay que proponer un potencial de interacción para cada pareja de especies.

El año 1971 supuso el inicio del progreso desarrollado durante las últimas décadas en el estudio de sales fundidas. Fue entonces cuando se realizó la primera simulación de una sal fundida, en concreto KCl mediante MC [4]. Durante la década que empezaba y la siguiente se publicaron numerosos trabajos basados en la simulación de haluros alcalinos fundidos cerca de su punto de fusión, tanto con MD como con MC. En un inicio se emplearon modelos de ión rígido (RIM, de *Rigid Ion Model*), es decir que no tienen en cuenta la deformación de la estructura electrónica de los iones, mayoritariamente con los potenciales propuestos por Fumi y Tosi [5]. Tras estos trabajos iniciales con RIM, se comenzaron a publicar simulaciones MD de haluros alcalinos que incluían la polarización inducida en los iones mediante los modelos conocidos como *shell models*. Un repaso a la extensa lista de trabajos de esos años se puede consultar en el review de Sangster y Dixon [6] o el libro de March y Tosi [7].

También en 1971, Page y Mika [8] hicieron por vez primera un experimento de difracción de neutrones con la técnica de la substitución isotópica para obtener los factores de estructura parciales de CuCl fundido. El resultado más destacado fue la ausencia de una estructura marcada en la distribución de los cationes. Se trata de una característica relevante porque, como han demostrado trabajos posteriores, es común a los haluros de plata y cobre pero no se observa en los haluros alcalinos. Esta diferencia parece estar relacionada con el hecho de que los haluros de plata y cobre se caracterizan por exhibir antes de fundir una conductividad iónica excepcionalmente alta debida a la difusión de los cationes, lo que se conoce como comportamiento superiónico. Las aplicaciones tecnológicas de las sales superiónicas abarcan ámbitos diversos, desde las baterías recargables de litio ligeras, utilizadas en telefonía móvil, ordenadores portátiles o dispositivos médicos, hasta pilas de combustible o sensores de gas.

En nuestro grupo de investigación, los primeros pasos en la simulación de sales se deben a los Dres. Antoni Giró y Joaquim Trullàs, que implementaron el cálculo de los potenciales de largo alcance mediante la técnica de las sumas de Ewald y confeccionaron la primera versión de nuestro programa de simulación. Su interés se centró desde el principio en los haluros de plata y cobre fundidos, y junto con los profesores Silbert y Stafford (de la Universidad de East Anglia en Norwich), llevaron a término las primeras simulaciones de algunos de estos sistemas (AgI, CuBr, CuCl y CuI) [9], en lo que significó el comienzo de una fructífera colaboración con el profesor Moisés Silbert que sigue hasta la actualidad y ha tenido un papel importante en esta tesis. Desde este primer trabajo se optó por simular la fase líquida de dichas sales con los potenciales propuestos por Vashishta y Rahman [10] para el estado sólido. Ya con la aportación de la Dra. Olga Alcaraz, el estudio de estos sistemas se completó con AgBr y AgCl [11].

A partir de este momento, nuestro grupo comenzó a investigar la importancia de la polarización inducida en las propiedades de las sales fundidas. Para ello se propusieron modelos de ión polarizable (PIM, de *Polarizable Ion Model*) en los que los iones se representan mediante cargas puntuales y dipolos puntuales inducibles. A diferencia de los haluros alcalinos, que ya se habían simulado con *shell models* a partir de mediados de la década de los 70, los trabajos acerca del efecto de la polarización en los haluros de plata no aparecieron hasta mucho después. Los dos primeros fueron los que los grupos de Madden [12] y Trullàs [13] dedicaron a AgCl fundido.

Aproximadamente en este punto comenzó el trabajo que conforma esta tesis, bajo la dirección del Dr. Joaquim Trullàs. Los objetivos que nos planteamos al iniciarla fueron fundamentalmente dos. El primero consistía en estudiar el origen de la polarización catastrófica, que es una inestabilidad carente de sentido físico observada en las simulaciones de sales binarias fundidas en que se asume la polarizabilidad de ambas especies iónicas. La polarización catastrófica consiste en el crecimiento incontrolado de los momentos dipolares inducidos en los iones, que acaban divergiendo. El segundo propósito era analizar los efectos de la polarización inducida en AgBr y AgI fundidos, y completar así la serie iniciada con AgCl. Para ello simulamos estas sales con diversos PIM, y comparamos los resultados con los obtenidos con RIM. En principio pretendíamos calcular las propiedades microscópicas relativas a la estructura y el transporte iónico, pero ciertos

resultados que obtuvimos nos llevaron a estudiar también las propiedades dieléctricas de AgI y NaI fundidos. Lo que sigue es un breve resumen del contenido de los seis capítulos en que se organiza la tesis.

Para poner en contexto nuestro trabajo, en el Capítulo 1 hacemos una introducción a las sales que nos ocupan y a los RIM que hasta ahora se han utilizado para simularlas. Comenzamos presentando las características de los haluros de plata y cobre, que comparamos con las de los haluros alcalinos. A continuación describimos los RIM que se han venido proponiendo para ambos tipos de sales, y recopilamos los resultados más importantes obtenidos con ellos, aprovechando para definir las propiedades estructurales y de transporte iónico que calculamos en nuestras simulaciones y a las que nos referimos durante la tesis.

En el Capítulo 2 describimos los modelos en los que se asume que los momentos dipolares iónicos son inducidos únicamente por el campo eléctrico local, a los que llamamos PIMe (la letra *e* es la inicial de *electric field*). Resolvemos el problema teórico de la interacción entre dos iones aislados en este tipo de modelos, y el análisis de la amplia casuística que se da en función de si son polarizables o no nos permite justificar el origen de la polarización catastrófica. Para evitarla proponemos un nuevo tipo de modelos que, a la polarización inducida por el campo eléctrico, añaden aquella debida a la deformación de las capas electrónicas causada por su solapamiento con las capas electrónicas de los iones vecinos más próximos. Los denominamos modelos PIMs (donde la letra *s*, inicial de *short range*, se refiere a la inclusión de esta contribución de corto alcance a la polarización).

En el Capítulo 3 presentamos los resultados obtenidos al simular AgBr fundido con un modelo PIMe y uno PIMs en los que sólo se polarizan los iones de bromo, y nos centramos en el efecto de la polarización en la estructura de la sal, sobre todo en las correlaciones entre iones de plata, y en el transporte iónico. La comparación con los datos experimentales revela que el PIMe es el modelo que permite reproducir mejor el factor de estructura estático coherente y la conductividad iónica.

El Capítulo 4 es el dedicado a AgI, que hemos simulado con un RIM, un PIMe en el que sólo los aniones se polarizan y un PIMs con ambas especies polarizables. En primer lugar constatamos que los tres modelos reproducen correctamente el comportamiento superiónico de la fase α -AgI, en la que

únicamente los iones de plata se difunden. También simulamos la fase líquida y determinamos los cambios que se observan como consecuencia de la inducción de polarización. En este caso el acuerdo entre el factor de estructura estático coherente simulado con un PIME y el experimental es especialmente satisfactorio.

En el Capítulo 5 nos ocupamos de las propiedades dieléctricas. En primer lugar presentamos las expresiones teóricas de la función de respuesta dieléctrica y de la función dieléctrica longitudinal para modelos en los que coexisten cargas y dipolos puntuales. Para valorar las diferencias entre la respuesta dieléctrica en los PIM y en los RIM hemos hecho simulaciones de AgI y NaI fundidos, escogidos de entre los haluros de plata y alcalinos por la elevada polarizabilidad del yodo. Para ello hemos debido implementar en el programa de simulación el cálculo de las correlaciones entre las densidades de carga y de dipolo puntual.

Finalmente, en el Capítulo 6 resumimos las principales conclusiones del trabajo expuesto en esta tesis, y anticipamos posibles perspectivas de continuación.

Además añadimos seis apéndices que contienen datos o desarrollos teóricos de utilidad pero que interrumpirían la exposición si estuvieran incluidos en los capítulos que acabamos de resumir. En el Apéndice A recopilamos la notación básica utilizada a lo largo de la memoria, y el Apéndice B está dedicado al sistema de unidades cegesimal (CGS), que es el utilizado en todas las ecuaciones de la tesis. En el Apéndice C reunimos los valores de los parámetros de los potenciales utilizados o citados. El Apéndice D contiene el desarrollo matemático de las relaciones que definen los modelos PIME, y el Apéndice E se ocupa brevemente de otro tipo de modelos no utilizados en nuestro trabajo, los basados en las ideas de Thole. Finalmente, en el Apéndice F detallamos la deducción del teorema de fluctuación-disipación de la función de respuesta dieléctrica para modelos con cargas y dipolos puntuales inducibles, utilizado en el Capítulo 5.

El contenido de esta tesis ha sido publicado total o parcialmente en forma de artículos en revistas especializadas [14,15,16,17,18,19]. Además, durante el período de investigación publicamos otros trabajos sobre mezclas de sales fundidas [20,21,22], que no han sido incluidos en la tesis porque su contenido es ajeno al tema de la misma. Asimismo, durante la redacción de

esta memoria hemos realizado estudios acerca de los efectos de la polarización inducida en la mezcla eutéctica de AgCl y AgI [23] y en CuI fundido [24]. Las principales conclusiones de ambos trabajos se apuntan en el Capítulo 6.

Referencias

- [1] B. J. Alder and T. E. Wainwright *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
- [2] A. Rahman *Phys. Rev. A* **136**, 405 (1964).
- [3] L. Verlet *Phys. Rev.* **165**, 201 (1967).
- [4] L. V. Woodcock and K. Singer *Trans. Faraday Soc.* **67**, 12 (1971).
- [5] M. P. Tosi and F. G. Fumi *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 45 (1964).
- [6] M. J. L. Sangster and M. Dixon *Adv. Phys.* **25**, 247 (1976).
- [7] N. H. March and M. P. Tosi, *Coulomb Liquids*, Academic, London (1984).
- [8] D. I. Page and K. Mika *J. Phys. C* **4**, 3034 (1971).
- [9] A. J. Stafford, M. Silbert, J. Trullàs and A. Giró *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6631 (1990); J. Trullàs, A. Giró and M. Silbert *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 6643 (1990). Las Figuras 2 y 3 en la primera referencia deben ser intercambiadas para coincidir con los pies de figura. Además, en la Tabla 1 de este mismo trabajo el valor de α_x para AgI debería ser $6.52 \text{ \AA}^3$ y el de H_{xx} para CuI debería ser 399 en unidades de $e^2 \text{ \AA}^6 = 14.4 \text{ eV \AA}^7$.
- [10] P. Vashishta and A. Rahman *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1337 (1978).
- [11] Ç. Tasseven, J. Trullàs, O. Alcaraz, M. Silbert and A. Giró *J. Chem. Phys.* **106**, 7286 (1997).
- [12] M. Wilson, P. A. Madden and B. J. Costa-Cabral *J. Phys. Chem.* **100**, 1227 (1996).
- [13] J. Trullàs, O. Alcaraz, L. E. González and M. Silbert *J. Phys. Chem. B* **107**, 282 (2003).
- [14] V. Bitrián and J. Trullàs *J. Phys. Chem. B* **110**, 7490 (2006).
- [15] V. Bitrián, J. Trullàs and M. Silbert *J. Chem. Phys.* **126**, 021105 (2007).
- [16] O. Alcaraz, V. Bitrián and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **127**, 154508 (2007).
- [17] V. Bitrián and J. Trullàs *J. Phys. Chem. B* **112**, 1718 (2008).
- [18] V. Bitrián and J. Trullàs *J. Phys.: Conf. Ser.* **98**, 042006 (2008).
- [19] V. Bitrián, O. Alcaraz and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **130**, 234504 (2009).

-
- [20] V. Bitrián, J. Trullàs, M. Silbert, T. Enosaki, Y. Kawakita and S. Takeda *J. Chem. Phys.* **125**, 184510 (2006).
- [21] J. Trullàs, V. Bitrián, Y. Kawakita, S. Takeda, T. Enosaki and M. Silbert *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 2993 (2007).
- [22] V. Bitrián, J. Trullàs and M. Silbert *Physica B* **403**, 4249 (2008).
- [23] O. Alcaraz, V. Bitrián and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **134**, 014505 (2011).
- [24] V. Bitrián, O. Alcaraz and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **134**, 044501 (2011).

Capítulo 1

Sales 1:1 fundidas y modelos de ión rígido

Las sales 1:1, también llamadas monovalentes, están formadas por dos especies iónicas con cargas $+1e$ (cationes) y $-1e$ (aniones). En este capítulo resumimos algunas de las propiedades de las dos clases de sales 1:1 a las que nos referiremos a lo largo de la tesis: los haluros alcalinos y los haluros de plata y cobre.

Gran cantidad de información acerca de las características de las sales 1:1 fundidas ha sido extraída de la simulación por dinámica molecular (MD, de *Molecular Dynamics*) de modelos de ión rígido (RIM, de *Rigid Ion Model*), que son aquellos en los que se considera que los iones interactúan mediante un potencial efectivo a parejas. Los dos tipos de potencial que se han utilizado más comúnmente son los de Born-Mayer-Huggins (BMH) para los haluros alcalinos, y los de Vashishta-Rahman (VR) para los haluros de plata y cobre.

1.1 Introducción a los haluros alcalinos y haluros de plata y cobre

Las sales 1:1 más estudiadas, tanto a nivel teórico y experimental como de simulación, son los haluros alcalinos. En estado sólido son el prototipo de aislante iónico, ya que su conductividad iónica es prácticamente nula. Sin embargo, tras la fusión, que se produce a temperaturas del orden de 1000 K, pasan a ser buenos conductores. En cambio, los haluros de plata y cobre funden alrededor de 700-800 K y antes de fundir exhiben conductividades iónicas comparables a las de los haluros alcalinos fundidos.

1.1.1 Haluros alcalinos

La mayoría de los haluros alcalinos presentan en estado sólido la estructura cristalina propia del NaCl (o de sal gema, *rock salt* en inglés), en la que los iones de cada especie forman una red fcc (cúbica centrada en las caras). Como se aprecia en la Figura 1.1, la red de cationes está desplazada una distancia $a/2$ en la dirección de uno de los ejes respecto a la de los aniones, donde a es la longitud del lado de la celda unidad. Cada ión está rodeado por una primera capa de $N_{+-} = 6$ iones de signo contrario, y por una segunda más lejana de $N_{++} = N_{--} = 12$ iones del mismo signo. Se dice que la coordinación en esta estructura es octaédrica puesto que los seis primeros vecinos de cada partícula forman un octaedro regular. La estructura que resultaría si todas las partículas de la estructura de sal gema fueran iguales sería la sc (cúbica simple).

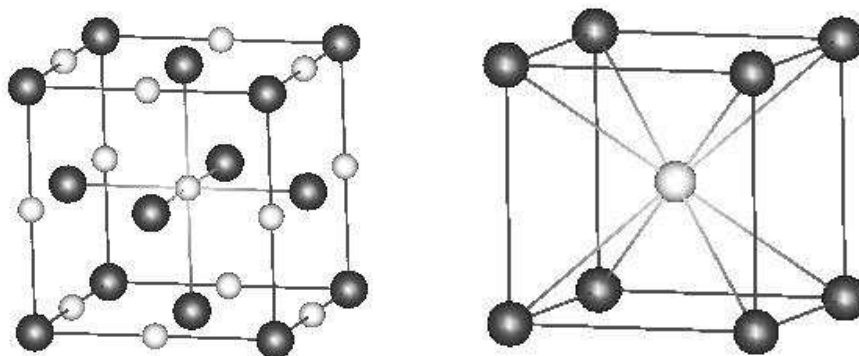


Figura 1.1: Estructuras cristalinas de NaCl (izquierda) y CsCl (derecha). Las esferas claras (de menor radio) representan los cationes, y las oscuras (de mayor radio) los aniones.

La otra estructura cristalina que presentan los haluros alcalinos es la propia del CsCl, mostrada también en la Figura 1.1, que además de este último comparten CsBr y CsI. En ella, cationes y aniones forman sendas redes sc, desplazadas una respecto a la otra media diagonal de la celda unidad. Tras la primera capa de $N_{+-} = 8$ iones de distinto signo se hallan dos capas consecutivas de iones del mismo signo, la primera formada por $N_{++} = N_{--} = 6$ iones, y la segunda por 12. Esta estructura se convertiría en una bcc (cúbica centrada en la caras) si todas las partículas que la componen fueran iguales.

Existe una relación estrecha entre la estructura cristalina que adopta una sal 1:1 y el cociente entre los radios de sus iones. La tendencia general es la disminución del número de coordinación a medida que aumenta la diferencia entre los radios. Goldschmidt [1] reprodujo cualitativamente esta dependencia reduciendo los iones a esferas duras cargadas en contacto, y la atribuyó a la minimización de la energía de cohesión electrostática. Así, sólo Cs, que es el ión alcalino cuyo radio más se asemeja al de los haluros, forma sales con un número de coordinación $N_{+-} = 8$ (CsCl, CsBr y CsI). Todos los demás haluros alcalinos cristalizan en la estructura del NaCl, en la que $N_{+-} = 6$. En los haluros de plata y cobre la diferencia entre los radios iónicos es mayor y, como veremos más adelante, algunos de ellos adoptan estructuras en las que $N_{+-} = 4$.

La conductividad iónica de los haluros alcalinos sólidos es muy pequeña, del orden de $\sigma \sim 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ justo antes de fundir, y es debida esencialmente a la formación de defectos de Schottky, cuyo número aumenta con la temperatura. Estos defectos se generan cuando un par de iones cercanos y de signo opuesto abandonan su lugar en la red. La fusión se produce a temperaturas del orden de 1000 K y comporta un aumento de varios órdenes de magnitud de la conductividad hasta valores $\sigma \sim 1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. En la fase líquida su conductividad aumenta lentamente con la temperatura sin variaciones bruscas [2]. La evolución de σ con la temperatura se muestra en la Figura 1.2 para NaCl.

Al fundir, el volumen de los haluros alcalinos experimenta un aumento relativo de entre el 10% y el 30%, y la entropía aumenta unos 24 J/(K mol). La energía de la fase líquida es muy parecida a la del sólido [3].

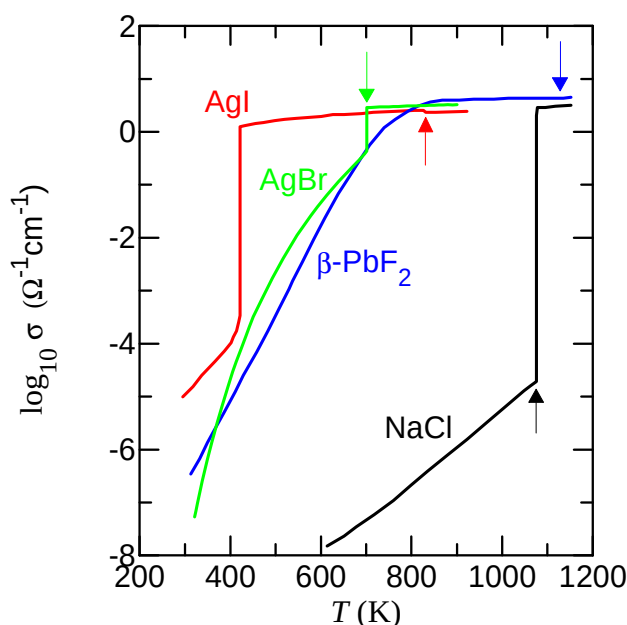


Figura 1.2: Logaritmo de la conductividad iónica en función de la temperatura para AgI (curva roja), AgBr (verde), $\beta\text{-PbF}_2$ (azul) y NaCl (negra) [2]. Las flechas de los mismos colores indican los puntos de fusión.

1.1.2 Haluros de plata y cobre

La alta conductividad que, a diferencia de los haluros alcalinos, tienen los haluros de plata y cobre antes de fundir es debida a la movilidad de los cationes Ag^+ o Cu^+ , cuyo tamaño es significativamente menor que el de los respectivos aniones. Sin embargo, la evolución de σ con la temperatura no es la misma en todos ellos. Por un lado, AgI, CuBr y CuI pertenecen, de acuerdo con la clasificación de Boyce y Huberman [4], a la familia de los materiales superiónicos de tipo I, entre los que también se encuentran algunos calcogenuros de cobre y plata [2]. Estas sales se caracterizan por experimentar en estado sólido una transición de primer orden a una fase superiónica en la cual los cationes se difunden a través de la red fija aniónica. En cambio, AgCl, AgBr y CuCl no llevan a cabo tal transición, y su alta conductividad se debe a la formación de defectos de Frenkel por parte de una fracción de los cationes [2,5]. Un defecto de Frenkel se crea

cuando un ión abandona su lugar en la red y pasa a ocupar una posición intersticial.

Tanto AgI como CuBr y CuI presentan a temperatura ambiente una fase γ cuya estructura cristalina es la de blenda de zinc (ZnS), que consiste en dos redes fcc, una de aniones y otra de cationes trasladada $a/4$ en la dirección de una diagonal de la celda unidad, como se muestra en la Figura 1.3. Las tres sales cristalizan también en una segunda fase β . Su estructura en el caso de AgI y CuBr es la de wurtzita, formada por dos redes hcp (hexagonales compactas) desplazadas verticalmente, y en el caso de CuI es muy similar a esta última aunque ligeramente distorsionada [2]. Mientras que en AgI las fases γ y β son estables simultáneamente en el mismo rango de temperaturas, CuBr y CuI adoptan la fase γ a temperaturas bajas y la β a temperaturas altas. En cualquier caso, las dos fases tienen en común que $N_{+-} = 4$, y $N_{++} = N_{--} = 12$. Dado que los cuatro primeros vecinos de un ión cualquiera forman un tetraedro regular, se dice que la coordinación en ambas estructuras cristalinas es tetraédrica. Es importante resaltar que en estas estructuras quedan otras posiciones tetraédricas sin ocupar, es decir intersticios tetraédricos.

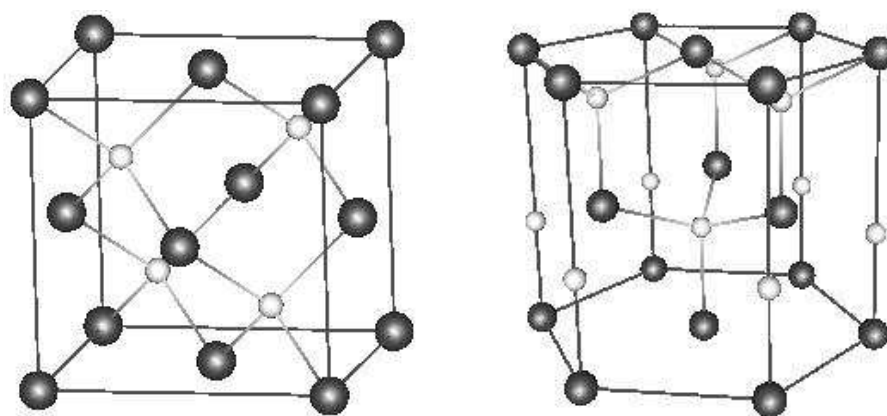


Figura 1.3: Estructura de blenda de zinc (izquierda) y wurtzita (derecha). Las líneas entre iones ayudan a remarcar que cada catión (esferas claras pequeñas) está rodeado por cuatro aniones (esferas oscuras grandes).

Tabla 1.1: Resumen de las estructuras de los haluros de plata y cobre antes de fundir. En el caso de las fases superiónicas α de AgI, CuBr y CuI, en la tercera columna se indica el tipo de red que forman los aniones (bcc o fcc).

	rango de T	estructura (fase)
AgCl	$T < T_f = 728 \text{ K}$	NaCl
AgBr	$T < T_f = 701 \text{ K}$	NaCl
AgI	$T < T_c = 420 \text{ K}$ $T_c < T < T_f = 829 \text{ K}$	ZnS (γ) / wurtzita (β) bcc (α)
CuCl	$T < 681 \text{ K}$ $681 \text{ K} < T < T_f = 703 \text{ K}$	ZnS (γ) wurtzita (β)
CuBr	$T < 664 \text{ K}$ $664 \text{ K} < T < T_c = 744 \text{ K}$ $T_c < T < T_f = 765 \text{ K}$	ZnS (γ) wurtzita (β) bcc (α)
CuI	$T < 642 \text{ K}$ $642 \text{ K} < T < T_c = 680 \text{ K}$ $T_c < T < T_f = 878 \text{ K}$	ZnS (γ) hexagonal $\sim$ wurtzita (β) fcc (α)

A una determinada temperatura crítica T_c menor que la de fusión T_f (detalladas en la Tabla 1.1), AgI, CuBr y CuI experimentan una transición de primer orden a una fase α superiónica. Esta transición lleva asociada una discontinuidad en la conductividad como la que se aprecia en la Figura 1.2 para AgI, cuya σ experimenta en $T_c = 420 \text{ K}$ un incremento de cuatro órdenes de magnitud hasta $\sigma \sim 1.5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. La fase α se caracteriza por que los aniones, de mayor tamaño, se disponen en las posiciones de una red de Bravais (bcc en AgI y CuBr, y fcc en CuI), mientras que los cationes se difunden a través de la red aniónica. Teniendo en cuenta además que el cambio de entropía asociado a la transición en T_c es similar al asociado a la fusión, y aproximadamente la mitad del de los haluros alcalinos en T_f , se acostumbra a decir que la red de los cationes *funde* en la transición

superiónica. Parece como si la fusión se llevara a cabo en dos pasos: primero funde la red de cationes en T_c , y posteriormente la de aniones en T_f . Numerosos estudios, tanto teóricos como experimentales, han concluido que los iones de plata y cobre tienden a residir temporalmente durante el movimiento difusivo en las diferentes posiciones tetraédricas de la red aniónica [2,5]. Por esta razón a menudo se habla de difusión a saltos. Se ha estimado mediante simulaciones MD que el tiempo de residencia medio entre salto y salto es de unos pocos ps [6].

Por lo que respecta a AgCl, AgBr y CuCl, los dos primeros adoptan a temperatura ambiente una estructura de sal gema que se mantiene estable hasta la fusión. Por su parte, CuCl tiene estructura de blenda de zinc a temperatura ambiente y al aumentar la temperatura experimenta una transición a la estructura de wurtzita, desde la que funde. Sin embargo, las tres sales se caracterizan por una elevada conductividad antes de fundir, $\sigma \sim 0.5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para las dos de plata y $\sigma \sim 0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para CuCl. En el caso de AgBr y AgCl es ampliamente aceptado que este fenómeno es debido al paulatino incremento, a medida que la temperatura se acerca a T_f , de defectos de Frenkel en los que algunos de los Ag^+ abandonan las posiciones octaédricas de la red NaCl para pasar a ocupar las tetraédricas propias de la estructura de blenda de zinc [7,8].

El comportamiento de AgCl y AgBr se parece en parte al de las sales superiónicas de tipo II (siguiendo con la terminología propuesta por Boyce y Huberman). En estas últimas la conductividad aumenta con la temperatura, no como consecuencia de un cambio de fase de primer orden como en el caso de las de tipo I, sino de manera continua hasta que $\sigma(T)$ presenta un *plateau* y se mantiene aproximadamente constante durante un intervalo de temperaturas previo a la fusión. Un ejemplo de esta familia de sales es $\beta\text{-PbF}_2$, cuya conductividad se representa en la Figura 1.2. Este comportamiento es debido al aumento progresivo de la concentración de defectos de Frenkel, que a partir de una cierta temperatura se estabiliza entre el 20% y el 50%. Sin embargo, la concentración de defectos de Frenkel en AgCl y AgBr es tan solo del 4% antes de fundir [7], y $\sigma(T)$ no presenta el *plateau* característico de la fase superiónica, como se observa en la Figura 1.2 para el AgBr. Lo que sí se aprecia en cambio es un aumento discontinuo de σ en T_f , como el de NaCl pero menor. Por esta razón algunos autores

dicen que su fusión, propiciada por la aparición de defectos de Schottky a temperaturas cercanas a T_f , frustra la transición a la fase superiónica [7,9].

1.2 Modelos de ión rígido para sales 1:1

Para poder aplicar la mecánica estadística a un sistema de partículas, ya sea a nivel teórico o mediante la simulación, es necesario disponer de un Hamiltoniano en el que se establece un modelo de interacción entre las partículas. En los Hamiltonianos más simples se supone que la energía potencial puede expresarse en términos de un potencial efectivo aditivo a parejas. En el caso de los sistemas iónicos estos potenciales se denominan de ión rígido y dan lugar a los modelos de ión rígido (RIM), llamados así para diferenciarlos de los modelos de ión polarizable (PIM, de *Polarizable Ion Model*), en los que se tiene en cuenta la polarización inducida en los iones y, a diferencia de los RIM, la interacción entre dos de ellos depende de los que los rodean. En este capítulo introductorio nos centramos en los RIM.

En los RIM se asume que los iones se comportan como esferas blandas cargadas, y que la energía potencial de un sistema de N iones situados en las posiciones $\{\mathbf{r}_i\}$ puede escribirse como

$$U^{\text{RIM}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N v_{ij}^{\text{RIM}}(r_{ij}) \quad \text{con} \quad v_{ij}^{\text{RIM}}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + v_{ij}^{\text{shr}}(r_{ij}), \quad (1.1)$$

donde $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia interiónica y $v_{ij}^{\text{RIM}}(r_{ij})$ es un potencial aditivo a parejas. El primer término de $v_{ij}^{\text{RIM}}(r_{ij})$, expresado en el sistema cegesimal de unidades (ver Apéndice B), corresponde a la interacción coulombiana, que es de largo alcance, con z_i la carga del ión i en unidades de la carga fundamental e . De hecho, al asumir este término se está suponiendo implícitamente que cada ión tiene una distribución finita de carga que siempre es esféricamente simétrica, y que no se superpone con las de otros iones, de modo que el campo que crea en un punto exterior es igual al que crearía una carga puntual $z_i e$ situada en su centro, y la energía potencial de interacción electrostática del sistema es idéntica a la energía de un conjunto de cargas puntuales. Por su parte, $v_{ij}^{\text{shr}}(r_{ij})$ es un potencial efectivo de corto alcance que incluye un término característico de esferas blandas para modelizar la repulsión entre dos iones debida al solapamiento

de sus capas electrónicas externas. Esta repulsión, que a cortas distancias domina sobre todas las demás, es consecuencia del principio de exclusión de Pauli, que exige que los electrones de las capas solapadas ocupen estados cuánticos distintos. Las formas funcionales más habituales de este término son la de decaimiento exponencial ($B \exp[-\gamma r]$) propuesta por Born y Mayer [10], y la de potencia inversa (H/r^n) basada en ideas de Pauling [11]. Además, a menudo $v_{ij}^{\text{shr}}(r_{ij})$ contiene otras interacciones de corto alcance como las de van der Waals, cuyo origen es la existencia temporal de momentos multipolares de corta duración asociados con transiciones cuánticas de los iones [12].

1.2.1 Potenciales de Born-Mayer-Huggins

La gran mayoría de simulaciones de haluros alcalinos fundidos se han realizado con potenciales de ión rígido cuya contribución de corto alcance incluye el término exponencial de Born-Mayer y términos atractivos correspondientes a las interacciones de van der Waals. Estos potenciales, propuestos por primera vez por Huggins y Mayer [13], y a los que denominaremos potenciales de Born-Mayer-Huggins (BMH), se escriben

$$v_{ab}^{\text{BMH}}(r) = \frac{z_a z_b e^2}{r} + B_{ab} \exp[-\gamma_{ab} r] - \frac{C_{ab}}{r^6} - \frac{D_{ab}}{r^8}, \quad (1.2)$$

donde a y b indican las especies iónicas (+ o -), y $z_+ = |z_-| = 1$. En el término exponencial γ_{ab} determina la dureza de la pared repulsiva, y

$$B_{ab} = b \beta_{ab} \exp[\gamma_{ab}(\sigma_a + \sigma_b)], \quad (1.3)$$

donde σ_a y σ_b indican de algún modo los radios iónicos dado que su suma es una medida de la distancia de acercamiento entre iones a partir de la cual la repulsión comienza a aumentar significativamente, b es una constante común a todos los haluros alcalinos y tipos de interacción, y los factores de Pauling vienen dados por [11]

$$\beta_{ab} = 1 + z_a / n_a + z_b / n_b, \quad (1.4)$$

con n_a el número de electrones en la última capa de los iones (igual a 8 para todos los iones haluros y alcalinos excepto el Li^+ , para el que es 2). Los términos proporcionales a r^{-6} y r^{-8} corresponden a las interacciones de van der Waals que dan cuenta de la interacción entre momentos dipolares, y

entre momentos dipolares y cuadripolares, inducidos por fluctuaciones cuánticas. Los parámetros C_{ab} y D_{ab} se pueden calcular con las aproximaciones de London [14], y fueron estimados por primera vez para los haluros alcalinos por Mayer [15]. Sus valores están tabulados en el Apéndice C.

Utilizando los valores de Mayer para C_{ab} y D_{ab} , Fumi y Tosi [16] estimaron el resto de parámetros de los potenciales BMH para los diecisiete haluros alcalinos que cristalizan en la estructura de sal gema. Propusieron el mismo exponente para los tres tipos de interacción, $\gamma = \gamma_{++} = \gamma_{+-} = \gamma_{--}$, y permitieron que γ fuera distinto para cada sal. Por tanto, los parámetros a determinar eran los diecisiete γ y los nueve σ_a de los iones que componen estas sales (cinco alcalinos y cuatro haluros). Para ello expresaron la energía cohesiva de la red cristalina en función de la energía de interacción entre cada ión y sus primeros y segundos vecinos, y calcularon los valores de γ y σ_a que mejor ajustaban la ecuación de estado y su primera derivada respecto al volumen [17]. Los potenciales obtenidos como resultado de este ajuste son conocidos como potenciales de Fumi-Tosi (FT). Los valores de sus parámetros están recogidos en el Apéndice C.

A partir de los años 70, los potenciales FT comenzaron a ser utilizados en simulaciones de haluros alcalinos fundidos. Pese a haber sido concebidos para describir la fase sólida, proporcionan buenos resultados de la energía interna en la fase líquida, reproducen bastante bien los factores de estructura extraídos de experimentos de difracción de neutrones, y permiten obtener resultados bastante aceptables de los coeficientes de difusión o la conductividad iónica [18].

Por lo que respecta a los haluros de metales nobles, se intentó también obtener potenciales BMH que reprodujeran sus características. Mayer y Levy utilizaron, como harían años más tarde Fumi y Tosi, las ecuaciones termodinámicas de la energía cohesiva del sólido para parametrizar los potenciales de los haluros de plata y talio [19] y de cobre [20]. Sin embargo, simulaciones posteriores han mostrado que tales potenciales no proporcionan resultados satisfactorios cuando se aplican a la fase líquida, ya que predicen una temperatura de fusión mayor que la experimental [21,22].

1.2.2 Potenciales de Vashishta-Rahman

Para estudiar el comportamiento superiónico de α -AgI [23] y α -CuI [24], Vashishta y Rahman propusieron un tipo de potencial de ión rígido, que llamaremos VR, con la siguiente forma funcional,

$$v_{ab}^{\text{VR}}(r) = \frac{z_a z_b e^2}{r} + \frac{H_{ab}}{r^{n_{ab}}} - \frac{P_{ab}}{r^4} - \frac{C_{ab}}{r^6}, \quad (1.5)$$

donde, a diferencia de los potenciales BMH, se consideran cargas efectivas $z = z_+ = |z_-| < 1$ que pretenden modelizar la incompleta ionización de las partículas e introducen un cierto grado de covalencia en las interacciones [25]. El segundo término, que modeliza la interacción repulsiva de corto alcance, está basado en ideas previas de Pauling [11] con

$$H_{ab} = A(\sigma_a + \sigma_b)^{n_{ab}}, \quad (1.6)$$

donde A depende de la sal pero no de las especies a y b , σ_a y σ_b están relacionados de nuevo con los radios iónicos, y la potencia n_{ab} determina la dureza de la pared repulsiva. El término $-P_{ab}/r^4$ es, como veremos en el Capítulo 2, una aproximación aditiva a parejas de la energía de interacción debida a la polarización inducida en los iones, con

$$P_{ab} = \frac{e^2}{2}(\alpha_a z_b^2 + \alpha_b z_a^2), \quad (1.7)$$

donde α_a es la polarizabilidad electrónica de los iones de la especie a . La aproximación de London [14] para el primer término de van der Waals es

$$C_{ab} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_a \alpha_b E_a E_b}{E_a + E_b}, \quad (1.8)$$

donde E_a es una determinada energía media de excitación. Dado que la polarizabilidad de los iones haluros es significativamente mayor que la de los de plata y cobre, tanto en los trabajos originales de Vashishta y Rahman como en los posteriores se ha tomado $\alpha_+ = 0$ y $\alpha_- \neq 0$, de modo que

$$P_{++} = 0 \quad \text{y} \quad C_{++} = C_{+-} = 0. \quad (1.9)$$

Los parámetros de la ecuación (1.5) fueron determinados por Vashishta y Rahman para AgI y CuI [23,24] utilizando datos de la fase sólida. Por un lado, en base a resultados de la dispersión de fonones y de la

compresibilidad, estimaron $z = 0.6$ y $n = n_{++} = n_{+-} = n_{--} = 7$. Con este valor de z , además de los ya conocidos para la polarizabilidad α_- y la energía E_- , obtuvieron P_{+-} , P_{--} y C_{--} mediante (1.7) y (1.8). Por otra parte, asignaron un valor a σ_+ y σ_- suponiendo que los iones de mayor tamaño están “en contacto” en la fase sólida, y que lo mismo ocurre entre los iones de distinto signo. Así, calcularon σ_{Ag} y σ_{I} a partir de la distancia r_0 entre primeros vecinos en la fase α -AgI, y σ_{Cu} y σ_{I} a partir del valor de r_0 en la fase γ -CuI. Finalmente, determinaron A imponiendo la minimización de la energía de cohesión del sólido para la constante de red experimental. Los valores de los parámetros que Vashishta y Rahman obtuvieron para AgI y CuI están detallados en el Apéndice C. Estos potenciales, que llamaremos AgI-VR7 y CuI-VR7 (donde el número 7 hace referencia al valor de la potencia n), permitieron reproducir mediante simulaciones MD las fases α de AgI y CuI [23,24].

Posteriormente, Parrinello, Rahman y Vashishta [26] recalcularon para AgI los valores de los parámetros del potencial VR. Para ello utilizaron datos de la fase β -AgI en lugar de la α . Las principales novedades de este nuevo potencial, al que llamaremos AgI-PRV, respecto a AgI-VR7 son la mayor diferencia entre radios iónicos y que n_{ab} ya no es igual para los tres tipos de interacción, sino que $n_{++} = 11$, $n_{+-} = 9$ y $n_{--} = 7$. Con él reprodujeron con éxito la transición de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$. Unos años después, Shimojo y Kobayashi [27] advirtieron que la densidad utilizada en la Referencia [26] era ligeramente menor que la experimental y retocaron los valores de los parámetros del potencial AgI-PRV para reproducir los resultados de Parrinello, Rahman y Vashishta a la densidad experimental. A este nuevo potencial lo llamaremos AgI-SK. Tanto AgI-PRV como AgI-SK están incluidos en el Apéndice C.

A partir de experimentos de difracción de neutrones (NS, de *Neutron Scattering*), Howe *et al.* [28] observaron que la estructura de los iones Ag^+ en α -AgI presenta claras similitudes con la de los Cu^+ en el CuCl fundido [29,30]. Este resultado llevó a Stafford y Silbert [31] a sugerir que las sales superiónicas fundidas pueden presentar características similares a las que tienen en estado sólido, y que los potenciales VR podrían reproducir también su comportamiento líquido. Así, llevaron a cabo cálculos de las funciones de distribución radial y los factores de estructura del AgI fundido mediante la teoría HNC (*Hypernetted-Chain*) utilizando el potencial AgI-

PRV. Los resultados de experimentos NS posteriores de Takahashi *et al.* [32] confirmaron que tales cálculos reproducían cualitativamente algunos de los principales rasgos del factor de estructura de AgI. A partir de entonces Silbert y sus colaboradores han utilizado potenciales VR para estudiar los haluros de plata y cobre fundidos. Stafford y Silbert, siguiendo el mismo procedimiento de Vashishta y Rahman, parametrizaron los potenciales VR para CuCl y CuBr (CuCl-VR7 y CuBr-VR7 en el Apéndice C), y los utilizaron, junto a AgI-PRV y CuI-VR7, para realizar cálculos HNC de las propiedades estructurales de AgI, CuCl, CuBr y CuI fundidos [33]. Sus resultados de las funciones de distribución radial y de los factores de estructura parciales para CuCl coinciden bastante bien con los obtenidos a partir de experimentos NS con sustitución isotópica [29,30] (en el momento del estudio no se disponía de resultados experimentales para CuBr y CuI). Con los mismos potenciales, Trullàs y Giró realizaron simulaciones MD de las funciones de distribución radial, que al coincidir salvo pequeños detalles con las $g_{ab}(r)$ teóricas confirmaron la validez de la aproximación HNC [33]. Estas simulaciones MD les permitieron, además, estudiar también las propiedades dinámicas [34]. En particular, obtuvieron una gran diferencia en la difusividad de cationes y aniones, lo cual concordaba con los resultados experimentales de Poignet *et al.* [35] para los coeficientes de autodifusión del CuCl fundido, que son los únicos datos experimentales disponibles de la difusión de estas sales. Finalmente, Tasseven *et al.* [22] parametrizaron los potenciales VR para AgCl y AgBr (AgCl-VR6 y AgBr-VR6 en el Apéndice C) y llevaron a cabo sus correspondientes simulaciones MD en fase líquida. De este modo completaron el estudio de los haluros de plata y cobre mediante potenciales de ión rígido iniciado por Stafford y Silbert.

En este punto es importante remarcar que la diferencia fundamental de los potenciales VR respecto a los BMH no es su forma funcional distinta, sino los valores de sus parámetros. En particular, las cargas efectivas $z < 1$ y una diferencia de tamaños considerablemente más acentuada. Se ha sugerido que estos rasgos buscan, en cierto sentido, imitar los efectos de la polarización inducida [21]. También hay que resaltar que, mientras que en los potenciales FT el valor de σ_a asociado al radio de cada ión es el mismo para todos los haluros alcalinos de los que forma parte, en los VR el valor de σ_a para un mismo ión puede cambiar de una sal a otra.

En los siguientes apartados veremos que los potenciales VR permiten reproducir de forma cualitativa algunas de las principales características estructurales y de transporte iónico de la mayoría de haluros de plata y cobre fundidos. Sin embargo, como veremos en el apartado 1.3.4, incluso en aquellos sistemas para los que estos potenciales funcionan mejor, como es el caso de CuCl o CuBr, sigue habiendo detalles de los factores de estructura experimentales que no se logra reproducir. Para otras sales como CuI, los potenciales VR conducen a resultados insatisfactorios, muy alejados de los experimentales [36].

1.3 Propiedades estructurales de sales 1:1 fundidas

1.3.1 Funciones de distribución radial

En un líquido que ocupa un volumen V y está formado por s especies con N_a partículas cada una, cada especie tiene una densidad parcial $\rho_a = N_a/V$ y una concentración $c_a = N_a/N$, donde $N = \sum_a N_a$ es el número total de partículas, y la densidad total de partículas es $\rho_N = N/V = \sum_a \rho_a$. Las propiedades estructurales del líquido se describen a partir de la densidad local de partículas de cada especie, $\rho_a(\mathbf{r})$, y de sus fluctuaciones alrededor del valor medio, $\delta\rho_a(\mathbf{r})$, que vienen dadas por

$$\rho_a(\mathbf{r}) = \sum_{ia=1}^{N_a} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ia}) \quad \text{y} \quad \delta\rho_a(\mathbf{r}) = \rho_a(\mathbf{r}) - \rho_a, \quad (1.10)$$

donde $\mathbf{r}_{ia}$ es la posición de una partícula de la especie a y $\delta(\mathbf{r})$ es la delta de Dirac. Las transformadas de Fourier de $\rho_a(\mathbf{r})$ y $\delta\rho_a(\mathbf{r})$ para el vector de onda $\mathbf{k}$ son

$$\rho_a(\mathbf{k}) = \sum_{ia=1}^{N_a} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ia}) \quad \text{y} \quad \delta\rho_a(\mathbf{k}) = \rho_a(\mathbf{k}) - N_a \delta_{\mathbf{k},0}, \quad (1.11)$$

donde $\delta_{\mathbf{k},0}$ es la delta de Kronecker que vale 1 si $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ y se anula en cualquier otro caso.

Las correlaciones entre las densidades locales de partículas de dos especies a y b se pueden describir mediante la siguiente función de correlación de densidades parciales,

$$G_{ab}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{c_a c_b}} \frac{\langle \rho_a(\mathbf{r}) \rho_b(\mathbf{0}) \rangle}{\rho_N} = \delta_{ab} \delta(\mathbf{r}) + \rho_N \sqrt{c_a c_b} g_{ab}(\mathbf{r}), \quad (1.12)$$

donde los corchetes $\langle \dots \rangle$ denotan el promedio estadístico. En sistemas homogéneos $\langle \rho_a(\mathbf{R}+\mathbf{r}) \rho_b(\mathbf{R}) \rangle$ es igual para todos los puntos $\mathbf{R}$, en particular $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, y por tanto $\langle \rho_a(\mathbf{r}) \rho_b(\mathbf{0}) \rangle = (1/V) \int \langle \rho_a(\mathbf{R}+\mathbf{r}) \rho_b(\mathbf{R}) \rangle d\mathbf{R}$. El término $\delta_{ab} \delta(\mathbf{r})$ incluye la autocorrelación de cada partícula consigo misma (contribución *self*), y la función de distribución de parejas $g_{ab}(\mathbf{r})$ da cuenta de las correlaciones entre partículas distintas (contribución *distinct*). En sistemas isotrópicos como las sales fundidas, $g_{ab}(\mathbf{r})$ sólo depende de $r = |\mathbf{r}|$, y $g_{ab}(\mathbf{r}) = g_{ab}(r)$. Entonces $g_{ab}(r)$ se denomina función de distribución radial. La densidad media de partículas de la especie a situadas a una distancia r respecto a una partícula b distinta, $\rho_{ab}(r)$, está relacionada con $g_{ab}(r)$ por $\rho_{ab}(r) = \rho_a g_{ab}(r)$. El límite de $g_{ab}(r)$ para $r \rightarrow \infty$ es igual a 1.

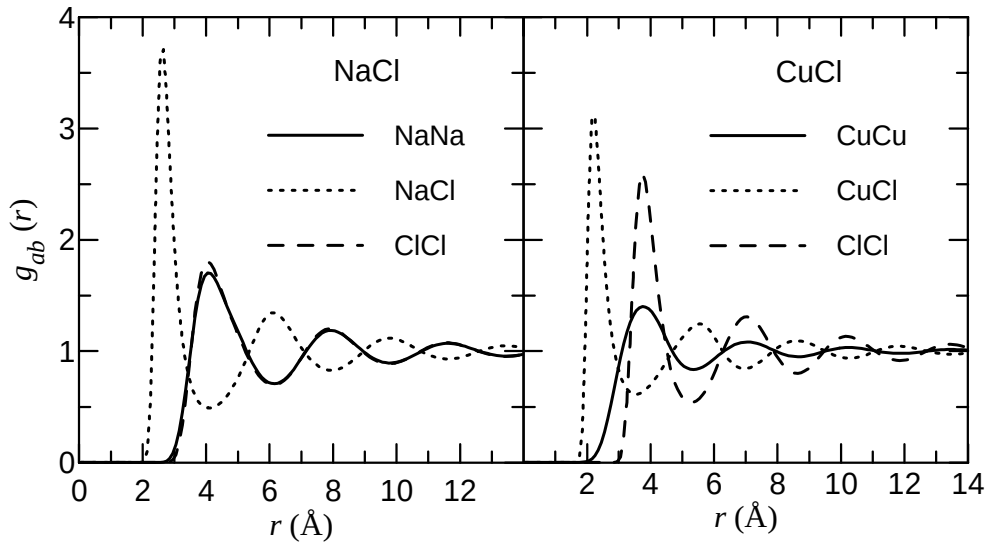


Figura 1.4: Funciones de distribución radial de NaCl fundido a $T = 1170$ K (izquierda) y CuCl fundido a $T = 773$ K (derecha), obtenidas mediante simulaciones MD con los potenciales NaCl-FT y CuCl-VR7: $g_{++}(r)$ (curva continua), $g_{+-}(r)$ (curva de puntos), $g_{--}(r)$ (curva de trazos).

Excepto en algunos pocos casos en los que han sido extraídas de forma indirecta de experimentos NS, las $g_{ab}(r)$ han sido obtenidas mediante cálculos teóricos o, más a menudo, simulaciones. En la Figura 1.4 se muestran los resultados de las simulaciones MD de NaCl y CuCl fundidos con sendos RIM.

El principal rasgo que comparten todas las sales 1:1 fundidas simuladas utilizando RIM es la estructura de capas alternadas de diferente signo alrededor de un ión, que se manifiesta en el hecho de que $g_{+-}(r)$ está en oposición de fase respecto a $g_{++}(r)$ y $g_{--}(r)$. Cada ión está rodeado por una primera capa de iones de signo contrario situados aproximadamente a la distancia del primer pico de $g_{+-}(r)$. La segunda capa, a distancias similares a las de los primeros picos de $g_{++}(r)$ y $g_{--}(r)$, la forman iones del mismo signo que el central.

Sin embargo, mientras que en los haluros alcalinos $g_{++}(r) \approx g_{--}(r)$, en los haluros de plata y cobre los aniones muestran una estructura mucho más marcada que los cationes, siendo los picos de $g_{--}(r)$ más altos y estrechos que los de $g_{++}(r)$. Además, la penetración de cationes en la primera esfera de coordinación de otro catión es más significativa en los haluros de plata y cobre que en los alcalinos. Como se aprecia en la Figura 1.4, la subida inicial de $g_{\text{CuCu}}(r)$ se adentra en el primer pico de $g_{\text{CuCl}}(r)$, cosa que no ocurre con $g_{\text{NaNa}}(r)$ respecto a $g_{\text{NaCl}}(r)$. Estas diferencias son debidas fundamentalmente a que los iones de plata y cobre son considerablemente más pequeños que los iones haluros.

1.3.2 Factores de estructura parciales

Las transformadas de las funciones de correlación entre fluctuaciones de densidades locales, $(c_a c_b)^{-1/2} \langle \delta \rho_a(\mathbf{r}) \delta \rho_b(\mathbf{0}) \rangle / \rho_N = G_{ab}(\mathbf{r}) - \rho_N (c_a c_b)^{1/2}$, son los factores de estructura parciales de Ashcroft-Langreth [37],

$$S_{ab}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{c_a c_b}} \frac{\langle \delta \rho_a(\mathbf{k}) \delta \rho_b(-\mathbf{k}) \rangle}{N}, \quad (1.13)$$

que haciendo uso de las ecuaciones (1.11) también se pueden escribir

$$S_{ab}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{c_a c_b}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ia=1}^{N_a} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ia}) \sum_{jb=1}^{N_b} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{jb}) \right\rangle - N \sqrt{c_a c_b} \delta_{\mathbf{k},0}. \quad (1.14)$$

La expresión (1.14) se reduce a $S_{ab}(\mathbf{k}) = (c_a c_b)^{-1/2} \langle \rho_a(\mathbf{k}) \rho_b(-\mathbf{k}) \rangle / N$ para $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$, es decir a la transformada de Fourier de $G_{ab}(\mathbf{r})$. Los factores de estructura parciales trasladan al espacio recíproco la información proporcionada por las $g_{ab}(\mathbf{r})$, con las que están relacionadas a través de

$$S_{ab}(\mathbf{k}) = F \left[\delta_{ab} \delta(\mathbf{r}) + \rho_N \sqrt{c_a c_b} (g_{ab}(\mathbf{r}) - 1) \right], \quad (1.15)$$

donde F indica la transformada espacial de Fourier. En sistemas isotrópicos los factores de estructura son funciones de $k = |\mathbf{k}|$, $S_{ab}(\mathbf{k}) = S_{ab}(k)$, y la relación (1.15) se convierte en

$$S_{ab}(k) = \delta_{ab} + \rho_N \sqrt{c_a c_b} \int_0^\infty (g_{ab}(r) - 1) \frac{\sin(kr)}{kr} 4\pi r^2 dr, \quad (1.16)$$

donde δ_{ab} es la contribución *self*, es decir la de los términos $ia = jb$ en los sumatorios de (1.14), y es la única que sobrevive a $k \rightarrow \infty$. Conviene indicar que algunos autores [38] definen $S_{ab}(\mathbf{k})$ sin el factor $(c_a c_b)^{-1/2}$. La inclusión de este factor hace que $S_{ab}(k) \rightarrow \delta_{ab}$ cuando $k \rightarrow \infty$.

En las simulaciones MD con condiciones periódicas de contorno, los vectores del espacio recíproco están restringidos por la condición $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$, con $\mathbf{n}$ un vector de componentes enteras y L el lado de la celda cúbica de simulación [39]. En las simulaciones realizadas en esta tesis, para $k > 4 \text{ \AA}^{-1}$ hemos calculado los $S_{ab}(k)$ mediante (1.16). Sin embargo, para valores de k pequeños, los efectos espurios del tamaño finito de la celda de simulación en la cola de $g_{ab}(r)$ se vuelven relevantes, y los $S_{ab}(k)$ calculados presentan una oscilación artificial. Por ello, para $k < 4 \text{ \AA}^{-1}$ hemos obtenido los $S_{ab}(k)$ a partir de la expresión (1.14), adecuadamente promediada sobre los n_k vectores de onda que tienen el mismo módulo $|\mathbf{k}| = k$,

$$S_{ab}(k) = \frac{1}{n_k} \sum_{|\mathbf{k}|=k} \left\{ \frac{1}{\sqrt{c_a c_b}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ia=1}^{N_a} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ia}) \sum_{jb=1}^{N_b} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{jb}) \right\rangle \right\}. \quad (1.17)$$

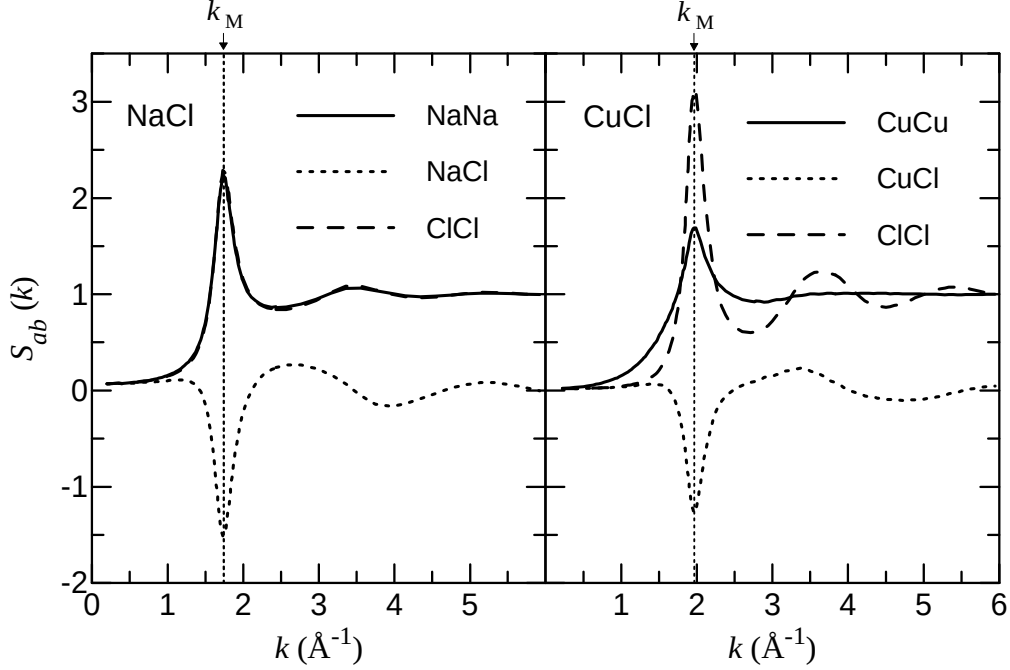


Figura 1.5: Factores de estructura parciales de NaCl fundido a $T=1170$ K (izquierda) y CuCl fundido a $T=773$ K (derecha), obtenidos mediante simulaciones MD con los potenciales NaCl-FT y CuCl-VR7: $S_{++}(k)$ (curva continua), $S_{+-}(k)$ (curva de puntos), $S_{--}(k)$ (curva de trazos).

En la Figura 1.5 se presentan los $S_{ab}(k)$ de NaCl y CuCl fundidos, obtenidos como resultado de simulaciones MD con RIM. Los tres factores de estructura de cada sal exhiben un pico o un mínimo en el mismo valor del número de onda $k_M \sim 2\pi/\lambda$, donde λ es la separación entre dos máximos consecutivos de las funciones de distribución radial. En todas las sales 1:1 fundidas simuladas utilizando un RIM la posición de estos tres extremos es la misma. El hecho de que $S_{+-}(k)$ presente un mínimo en k_M en lugar de un máximo como $S_{++}(k)$ y $S_{--}(k)$ es debido a que $g_{+-}(r)$ está en oposición de fase respecto a $g_{++}(r)$ y $g_{--}(r)$. Por otro lado, las oscilaciones de $S_{ab}(k)$ a $k > k_M$ son debidas al volumen excluido, y son tanto más intensas, y se extienden en un mayor intervalo de k , cuanto más brusca es la subida inicial de $g_{ab}(r)$.

Mientras en los haluros alcalinos $S_{++}(k) \approx S_{--}(k)$, en los haluros de plata y cobre el hecho de que la estructura de los aniones sea mucho más marcada que la de los cationes se traduce en una $S_{--}(k)$ cuyo pico es mucho más alto y estrecho que el de $S_{++}(k)$.

1.3.3 Factores de estructura de Bhatia-Thornton

La estructura de sistemas iónicos binarios se puede describir, como alternativa a $\rho_+(\mathbf{r})$ y $\rho_-(\mathbf{r})$, a partir de las densidades locales de partículas y de carga, $\rho_N(\mathbf{r})$ y $\rho_Z(\mathbf{r})$ respectivamente, que en sales 1:1 se escriben como

$$\rho_N(\mathbf{r}) = \rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r}) \quad \text{y} \quad \rho_Z(\mathbf{r}) = \rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r}). \quad (1.18)$$

Puesto que $\langle \rho_N(\mathbf{r}) \rangle = \rho_N$ y $\langle \rho_Z(\mathbf{r}) \rangle = 0$, sus fluctuaciones vienen dadas por $\delta\rho_N(\mathbf{r}) = \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_N$ y $\delta\rho_Z(\mathbf{r}) = \rho_Z(\mathbf{r})$, y sus transformadas de Fourier son

$$\delta\rho_N(\mathbf{k}) = \rho_+(\mathbf{k}) + \rho_-(\mathbf{k}) - N\delta_{\mathbf{k},0} \quad \text{y} \quad \delta\rho_Z(\mathbf{k}) = \rho_+(\mathbf{k}) - \rho_-(\mathbf{k}). \quad (1.19)$$

Entonces, análogamente a $G_{ab}(\mathbf{r})$, se pueden definir las funciones de correlación de las densidades $\rho_N(\mathbf{r})$ y $\rho_Z(\mathbf{r})$ como

$$G_{AB}(\mathbf{r}) = \frac{\langle \rho_A(\mathbf{r}) \rho_B(\mathbf{0}) \rangle}{\rho_N} = \delta_{AB} \delta(\mathbf{r}) + \rho_N g_{AB}(\mathbf{r}), \quad (1.20)$$

donde A y B pueden ser N o Z . El último sumando es debido a las correlaciones entre partículas distintas, y da lugar a la definición de $g_{NN}(\mathbf{r})$, $g_{ZZ}(\mathbf{r})$ y $g_{NZ}(\mathbf{r})$, a las que llamaremos funciones de distribución de Bhatia-Thornton [40]. Estas funciones, que dependen únicamente de r en sistemas isotrópicos, en sales 1:1 vienen dadas por

$$g_{NN}(r) = \frac{1}{4}[g_{++}(r) + g_{--}(r) + 2g_{+-}(r)], \quad (1.21)$$

$$g_{ZZ}(r) = \frac{1}{4}[g_{++}(r) + g_{--}(r) - 2g_{+-}(r)], \quad (1.22)$$

$$g_{NZ}(r) = \frac{1}{4}[g_{++}(r) - g_{--}(r)]. \quad (1.23)$$

$g_{NN}(r)$ es la función de distribución radial que se obtiene cuando no se distinguen las partículas en función de su especie. Por ello se dice que proporciona información sobre el orden topológico en la sal. En cambio, se dice que $g_{ZZ}(r)$ es una medida del orden químico (o coulombiano), ya que un valor positivo de $g_{ZZ}(r)$ indica una mayor probabilidad de encontrar iones

del mismo signo que de signo diferente separados por una distancia r (y viceversa para valores negativos).

Como se aprecia en la Figura 1.6 las oscilaciones de $g_{NN}(r)$ se amortiguan mucho más rápidamente que las de $g_{ZZ}(r)$, lo cual indica que el alcance del orden topológico es significativamente más corto que el del orden coulombiano. En términos de las $g_{ab}(r)$, este hecho se explica porque $g_{NN}(r)$ se obtiene sumando funciones que están en oposición de fase, $g_{++}(r) + g_{--}(r)$ por un lado y $2g_{+-}(r)$ por el otro, de modo que sus oscilaciones tienden a cancelarse. Sólo se observan nítidamente dos máximos en $g_{NN}(r)$, el primero correspondiente al primer pico de $g_{+-}(r)$, y el segundo al primer pico de $g_{++}(r)$ y $g_{--}(r)$. Por el contrario, las oscilaciones de las $g_{ab}(r)$ se refuerzan en $g_{ZZ}(r)$. Así, los máximos de $g_{ZZ}(r)$ son debidos a mínimos de $g_{+-}(r)$ y máximos de $g_{++}(r)$ y $g_{--}(r)$, y viceversa para los mínimos de $g_{ZZ}(r)$.

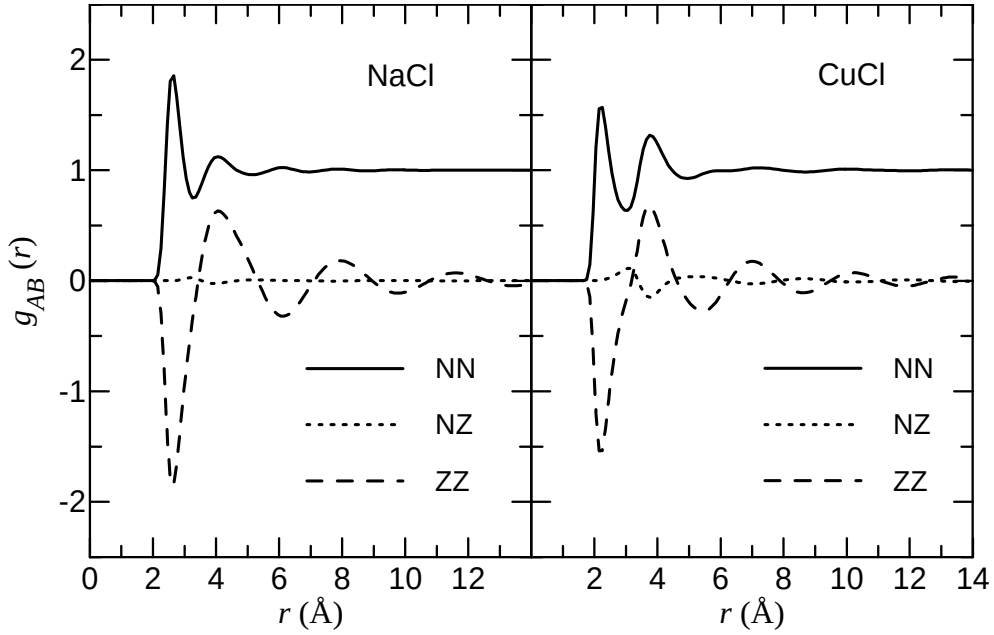


Figura 1.6: Funciones de distribución radial de Bhatia-Thornton de NaCl fundido a $T=1170$ K (izquierda) y CuCl fundido a $T=773$ K (derecha), calculadas a partir de las $g_{ab}(r)$ de la Figura 1.4: $g_{NN}(r)$ (curva continua), $g_{NZ}(r)$ (curva de puntos), $g_{ZZ}(r)$ (curva de trazos).

Por su parte, $g_{\text{NZ}}(r)$ refleja las diferencias entre la estructura catiónica descrita por $g_{++}(r)$ y la aniónica descrita por $g_{--}(r)$. En una sal en la que los cationes fueran idénticos a los aniones excepto en su signo, $g_{++}(r) = g_{--}(r)$ y $g_{\text{NZ}}(r) = 0$ para todo r . Este es prácticamente el caso en las simulaciones de NaCl. En cambio, en los haluros de plata y cobre la mayor diferencia entre radios hace que $g_{\text{NZ}}(r)$ presente un máximo y un mínimo, apenas perceptibles y muy cercanos entre sí (en $r \sim 3.1 \text{ \AA}$ y $r \sim 3.8 \text{ \AA}$ para CuCl). El orden de estos dos extremos se debe al mayor tamaño de los aniones. Como los cationes muestran una estructura menos marcada, la subida de $g_{++}(r)$ comienza a r menores que la de $g_{--}(r)$, y su pico es más bajo, lo que propicia la aparición del máximo antes del mínimo en $g_{\text{NZ}}(r)$. En sales en las que los iones grandes son los cationes (por ejemplo CsF), aparece un mínimo seguido por un máximo.

Los factores de estructura de Bhatia-Thornton [40] se definen como

$$S_{AB}(\mathbf{k}) = \frac{\langle \delta\rho_A(\mathbf{k})\delta\rho_B(-\mathbf{k}) \rangle}{N}, \quad (1.24)$$

donde A y B pueden ser N o Z, y se pueden expresar como combinaciones lineales de los parciales $S_{ab}(\mathbf{k})$ y también como transformadas de Fourier de las $g_{AB}(\mathbf{r})$. Para sales fundidas 1:1 estas expresiones son

$$S_{\text{NN}}(k) = \frac{1}{2}[S_{++}(k) + S_{--}(k) + 2S_{+-}(k)] = 1 + \rho_{\text{N}}F[g_{\text{NN}}(\mathbf{r}) - 1], \quad (1.25)$$

$$S_{\text{ZZ}}(k) = \frac{1}{2}[S_{++}(k) + S_{--}(k) - 2S_{+-}(k)] = 1 + \rho_{\text{N}}F[g_{\text{ZZ}}(\mathbf{r})], \quad (1.26)$$

$$S_{\text{NZ}}(k) = \frac{1}{2}[S_{++}(k) - S_{--}(k)] = \rho_{\text{N}}F[g_{\text{NZ}}(\mathbf{r})]. \quad (1.27)$$

La ordenación de carga se refleja en el pico muy pronunciado que $S_{\text{ZZ}}(k)$ tiene en k_{M} , como se observa en la Figura 1.7. Por el contrario, el perfil de $S_{\text{NN}}(k)$ es mucho más suavizado. El $S_{\text{NN}}(k)$ de NaCl tiene un pico muy ancho, aproximadamente entre 2 y $3.5 \text{ \AA}^{-1}$, y no muestra ningún rasgo distintivo en k_{M} . El de CuCl sí exhibe un pico en k_{M} , aunque su máximo principal se encuentra en $k \sim 3.5 \text{ \AA}^{-1}$. Este segundo máximo se halla en un $k > k_{\text{M}}$ porque su longitud de onda asociada es aproximadamente la separación entre los dos picos de $g_{\text{NN}}(r)$, que es menor que la distancia entre dos picos consecutivos de $g_{\text{ZZ}}(r)$. Por su parte, la función NZ pone de nuevo de manifiesto la diferencia de tamaño entre los cationes y los aniones.

Mientras $S_{NZ}(k) \sim 0$ para el NaCl fundido, en CuCl muestra un mínimo en k_M debido a que $S_{-}(k)$ es más alta que $S_{++}(k)$. En sistemas en los que, por el contrario, los cationes son mayores y muestran una estructura más marcada que los aniones (por ejemplo CsF), $S_{NZ}(k)$ presenta un máximo en k_M .

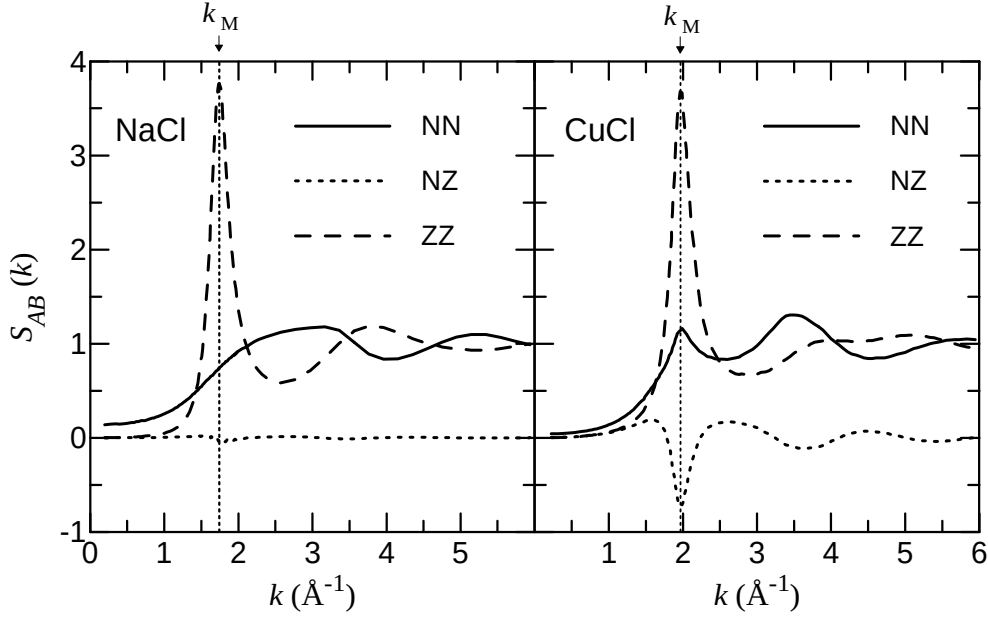


Figura 1.7: Factores de estructura de Bhatia-Thornton de NaCl fundido a $T = 1170$ K (izquierda) y CuCl fundido a $T = 773$ K (derecha), calculados a partir de los $S_{ab}(k)$ de la Figura 1.5: $S_{NN}(k)$ (curva continua), $S_{NZ}(k)$ (curva de puntos), $S_{ZZ}(k)$ (curva de trazos).

El límite para $k \rightarrow 0$ de $S_{NN}(k)$ y $S_{ab}(k)$ está relacionado con la compresibilidad isotérmica κ_T de la sal [38,41], y en sales 1:1 se cumple

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{NN}(k) = 2 \lim_{k \rightarrow 0} S_{ab}(k) = \rho_N k_B T \kappa_T, \quad (1.28)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. En cambio, $S_{NZ}(k)$ y $S_{ZZ}(k)$ cumplen

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{ZZ}(k) = \lim_{k \rightarrow 0} S_{NZ}(k) = 0. \quad (1.29)$$

Los resultados de simulaciones MD representados en la Figura 1.7 muestran un comportamiento consistente con estas relaciones.

1.3.4 Factores de estructura experimentales

La técnica experimental más comúnmente utilizada para extraer información de la estructura microscópica de la materia condensada es la difracción de neutrones (NS, de *Neutron Scattering*) [42,43]. En ella se hace incidir un haz de neutrones sobre una muestra del material a estudiar y se mide la intensidad en cada dirección, es decir, el número de neutrones por segundo que después de colisionar con los átomos y/o iones de la muestra son desviados en esa dirección. Si se asume que los neutrones son dispersados elásticamente, el número de neutrones dispersados en una dirección que forma un ángulo θ respecto a la del haz incidente está directamente relacionado con el factor de estructura estático coherente

$$S_c(k) = \frac{1}{b^2} \sum_{a=1}^s \sum_{b=1}^s b_a b_b \sqrt{c_a c_b} S_{ab}(k), \quad (1.30)$$

donde $k = 2k_0 \sin \theta$, con k_0 el número de onda de los neutrones incidentes, y $b^2 = \sum_a c_a b_a^2$, con b_a la longitud de scattering coherente de la especie a . En las sales 1:1 $S_c(k)$ también puede escribirse como

$$S_c(k) = \frac{1}{4b^2} [(b_+ + b_-)^2 S_{NN}(k) + 2(b_+^2 - b_-^2) S_{NZ}(k) + (b_+ - b_-)^2 S_{ZZ}(k)]. \quad (1.31)$$

Dado que los coeficientes de $S_{NZ}(k)$ y $S_{ZZ}(k)$ son proporcionales a $(b_+ - b_-)$ y, como se desprende de la Tabla 1.2, b_+ y b_- son del mismo orden, el término de $S_{NN}(k)$ prevalece en (1.31) y $S_c(k) \sim S_{NN}(k)$.

Tabla 1.2: Longitudes de scattering coherente b_a de varias especies iónicas para su composición natural, determinadas experimentalmente [44].

	$b_+ (10^{-15} \text{ m})$		$b_- (10^{-15} \text{ m})$
Na	3.630	F	5.654
K	3.670	Cl	9.577
Rb	7.090	Br	6.795
Cs	5.420	I	5.280
Ag	5.922		
Cu	7.718		

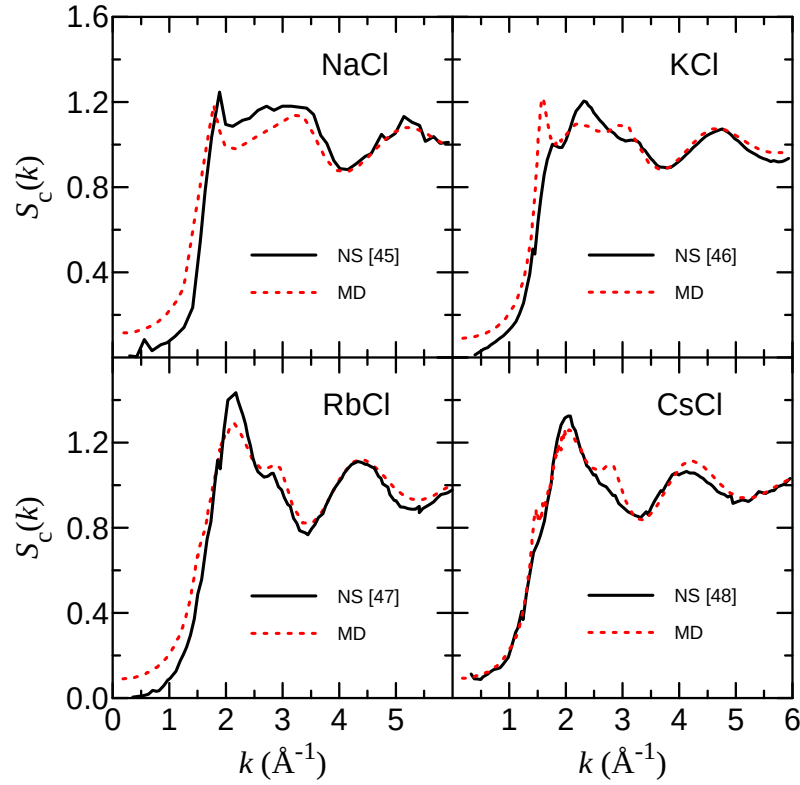


Figura 1.8: Factores de estructura $S_c(k)$ de NaCl a 1148 K, KCl a 1073 K, RbCl a 1023 K y CsCl a 968 K, obtenidos mediante experimentos NS (curvas negras continuas) y simulaciones MD con los potenciales FT (curvas rojas de puntos).

Para obtener $S_c(k)$ a partir de un experimento NS es necesario sustraer de la intensidad medida aquella que no es debida a la colisión de los neutrones con la muestra, como la de fondo o la dispersada por el contenedor de la muestra [43, 49]. También es necesario sustraer la contribución de los neutrones que han sido dispersados más de una vez antes de ser detectados (corrección de *multiple scattering* [50]), y tener en cuenta que una fracción de los neutrones incidentes han sido absorbidos tanto por el contenedor como por la muestra [51]. Además, no se pueden ignorar los efectos de la inelasticidad. A pesar de que la mayoría de colisiones pueden considerarse aproximadamente elásticas, existe un intercambio de energía entre la

muestra y algunos neutrones, lo que complica la relación teórica entre la intensidad medida y el factor de estructura (1.30) y exige la aplicación de ciertos términos correctivos que dependen en gran medida del montaje experimental [52,53].

En la Figura 1.8 se comparan los $S_c(k)$ experimentales de diversos cloruros alcalinos fundidos con los obtenidos a partir de simulaciones MD de modelos RIM. La forma de los $S_c(k)$ simulados es similar a la de los experimentales, y la posición de los picos y valles, así como la amplitud de las oscilaciones posteriores al pico principal, es aproximadamente la misma en ambos. Se puede afirmar, pues, que los modelos de ión rígido reproducen bastante bien la estructura de los haluros alcalinos fundidos. Las discordancias más destacables surgen al comparar las alturas de algunos picos y, excepto para CsCl, el comportamiento de $S_c(k \rightarrow 0)$. De hecho, los valores de los $S_c(k)$ experimentales a $k \rightarrow 0$ no son fiables ya que, a juzgar por la κ_T de los haluros alcalinos fundidos [54] y el límite (1.28), $S_c(k \rightarrow 0)$ debería valer ~ 0.1 , aproximadamente como en las simulaciones.

En la Figura 1.9 se representan los $S_c(k)$ de los haluros de plata y cobre fundidos. Las simulaciones de CuCl, y en menor medida las de CuBr, reproducen bastante bien los resultados experimentales. En ambos casos la posición de los dos primeros máximos coincide con la determinada experimentalmente, aunque hay diferencias en la altura. Para CuCl se reproducen también las oscilaciones posteriores a los dos primeros picos, pero las de CuBr se amortiguan demasiado rápidamente. Sin embargo, el comportamiento a pequeñas k del $S_c(k)$ simulado no concuerda con el observado experimentalmente. En particular, no se logra reproducir el *shoulder* que estas dos sales exhiben en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$.

Por su parte, las simulaciones de CuI proporcionan resultados alejados de los experimentales. A pesar de que la posición de los picos en $k \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ y $k \sim 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ concuerda, sus alturas son muy diferentes, y algo parecido ocurre con las oscilaciones a k grandes. Además, tampoco se logra reproducir el pico inicial en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ (al que llamaremos prepico en capítulos posteriores).

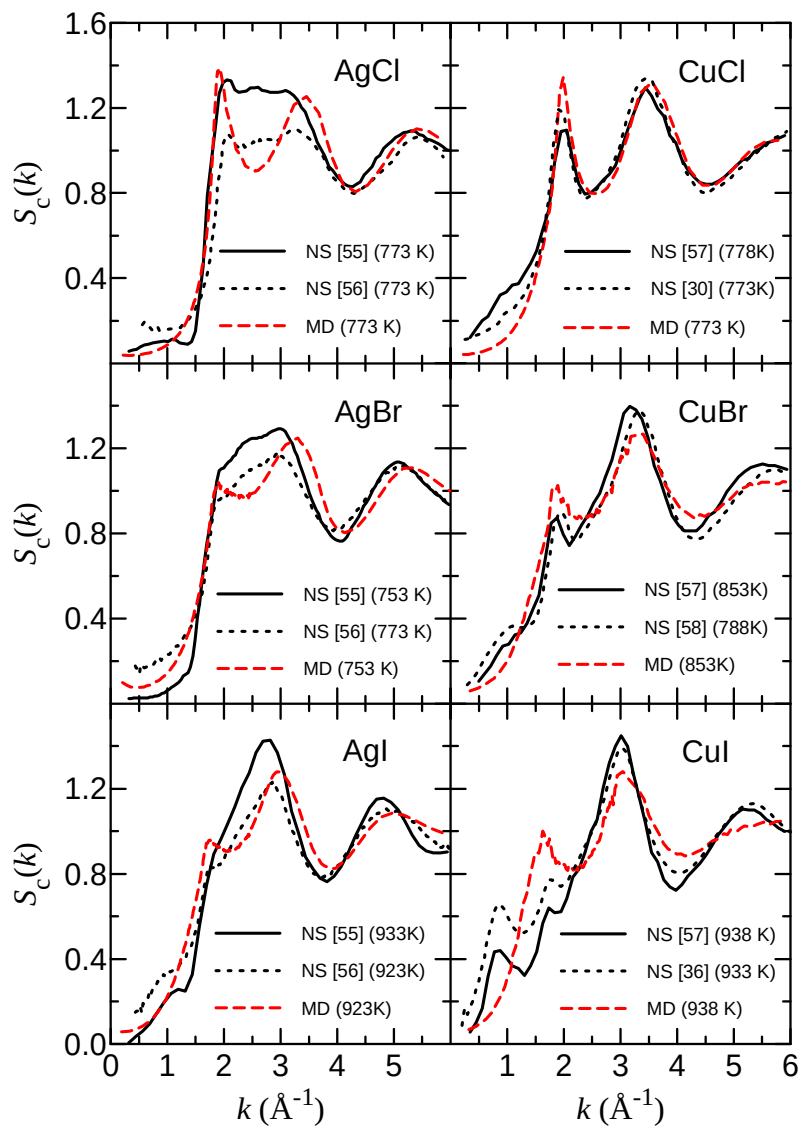


Figura 1.9: Factores de estructura $S_c(k)$ de los haluros de plata y cobre fundidos, obtenidos mediante experimentos NS (curvas negras continuas y de puntos) y simulaciones MD con modelos RIM (rojas de trazos). En la leyenda de cada gráfica se indica la referencia de los datos experimentales y la temperatura correspondiente. Los potenciales utilizados en las simulaciones son AgCl-VR6, AgBr-VR7, AgI-SK, CuCl-VR7, CuBr-VR7 y CuI-VR7.

Los $S_c(k)$ de AgCl y AgBr obtenidos mediante experimentos NS tienen un pico principal con forma de altiplano, poco puntiagudo y muy ancho, en el que se aprecia un ligero rizado de tres picos. Las simulaciones no logran reproducir este rasgo particular. En su lugar muestran dos picos con un pronunciado mínimo entre ellos, el segundo de los cuales (en $k \sim 3.5 \text{ \AA}^{-1}$) está desplazado a k mayores respecto al experimental.

Por lo que respecta a los resultados MD para AgI, la posición del primer pico en $k \sim 1.75 \text{ \AA}^{-1}$ coincide con el *shoulder* experimental que marca el inicio del pico principal, pero el máximo absoluto en las simulaciones está ligeramente desplazado hacia la derecha respecto al experimental. El prepico en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ tampoco está presente en los resultados MD.

Vale la pena remarcar finalmente que, como queda patente en la Figura 1.9, existen discrepancias entre los resultados de diferentes experimentos para una misma sal, ya sea debido a los diversos montajes experimentales o a las correcciones realizadas durante el análisis de los datos. Los resultados obtenidos para k pequeñas son los que presentan una mayor incertidumbre, ya que el ruido de fondo es especialmente intenso en la región de ángulos θ pequeños (es decir, k pequeñas), lo que afecta a la precisión de $S_c(k \rightarrow 0)$. Además, en ocasiones los valores de $S_c(k \rightarrow 0)$ se renormalizan imponiendo el cumplimiento de la relación (1.28). Por todo ello, conviene cierta prudencia a la hora de extraer conclusiones de resultados experimentales.

1.4 Transporte iónico en sales 1:1 fundidas

1.4.1 Autodifusión

A diferencia de lo que ocurre en un sólido, los iones de un líquido se difunden. El coeficiente de autodifusión D_a cuantifica esta propiedad, y se define a través de la conocida relación de Einstein

$$D_a = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [\mathbf{r}_{ia}(t) - \mathbf{r}_{ia}(0)]^2 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{Q_a(t)}{2t}, \quad (1.32)$$

donde $Q_a(t)$ es el desplazamiento cuadrático medio

$$Q_a(t) = \frac{1}{3} \frac{1}{N_a} \sum_{ia=1}^{N_a} \langle [\mathbf{r}_{ia}(t) - \mathbf{r}_{ia}(0)]^2 \rangle, \quad (1.33)$$

y $\mathbf{r}_{ia}(t)$ es la posición de un ión cualquiera de la especie a en el instante t . $Q_a(t)$ está relacionado con la función de autocorrelación de velocidades,

$$\Lambda_a(t) = \frac{1}{3} \frac{1}{N_a} \sum_{ia=1}^{N_a} \langle \mathbf{v}_{ia}(t) \cdot \mathbf{v}_{ia}(0) \rangle, \quad (1.34)$$

donde $\mathbf{v}_{ia}(t)$ es la velocidad de un ión a en t . $\Lambda_a(t)$ tiene un valor inicial $\Lambda_a(0) = k_B T / m_a$, con m_a la masa iónica de la especie a , y suele presentarse normalizada por este valor,

$$C_a(t) = \frac{\Lambda_a(t)}{\Lambda_a(0)} = \frac{m_a}{k_B T} \Lambda_a(t). \quad (1.35)$$

$Q_a(t)$ y $\Lambda_a(t)$ están relacionadas por $\Lambda_a(t) = (1/2) (d^2 Q_a(t) / dt^2)$ [59], lo que permite obtener la siguiente relación de Green-Kubo para D_a ,

$$D_a = \int_0^\infty \Lambda_a(t) dt = \frac{k_B T}{m_a} \int_0^\infty C_a(t) dt. \quad (1.36)$$

En las Figuras 1.10 y 1.11 se representan las funciones $C_a(t)$ y $Q_a(t)$ obtenidas para NaI y AgI a partir de simulaciones MD de modelos RIM.

Cuando se describe el comportamiento dinámico de los iones se distinguen tres escalas de tiempo distintas. Para valores muy pequeños de t , o régimen de partícula libre, los iones se mueven a velocidad prácticamente constante e igual a la inicial, de modo que $Q_a(t) \sim (k_B T / m_a) t^2$ y $C_a(t) \sim 1$. A medida que las interacciones del ión con sus vecinos propician la desviación de su trayectoria, $Q_a(t)$ se aparta del comportamiento cuadrático y toma valores menores. Esta escala temporal coincide con la región en la que $C_a(t)$ presenta el decaimiento inicial y las oscilaciones posteriores, y se conoce como régimen cinético o de dinámica molecular. Finalmente, a t suficientemente grandes, o régimen hidrodinámico, cuando se han producido una serie de colisiones sucesivas, la velocidad del ión está descorrelacionada con la inicial y $C_a(t) = 0$, mientras que el desplazamiento cuadrático medio es el típico de un movimiento browniano a tiempos grandes, es decir lineal con t . De acuerdo con la relación de Einstein (1.32), la pendiente de $Q_a(t)$ para valores de t suficientemente grandes es $2D_a$, y por tanto $Q_a(t) \sim 2D_a t$. Así pues, D_a es una propiedad macroscópica característica del régimen hidrodinámico.

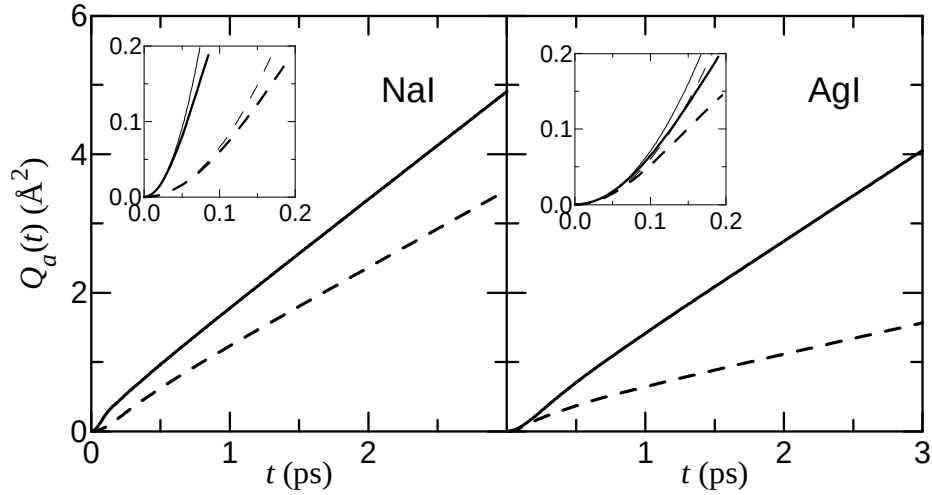


Figura 1.10: Desplazamientos cuadráticos medios de NaI a $T=1011$ K y AgI a $T=923$ K, obtenidos a partir de simulaciones MD con los potenciales NaI-FT y AgI-SK: $Q_+(t)$ (curvas continuas) y $Q_-(t)$ (curvas a trazos). En los ejes insertados en la esquina superior izquierda se representan las mismas funciones en la región de t pequeños. Las curvas finas corresponden al comportamiento límite de $Q_a(t)$ en el régimen de partícula libre (ver texto).

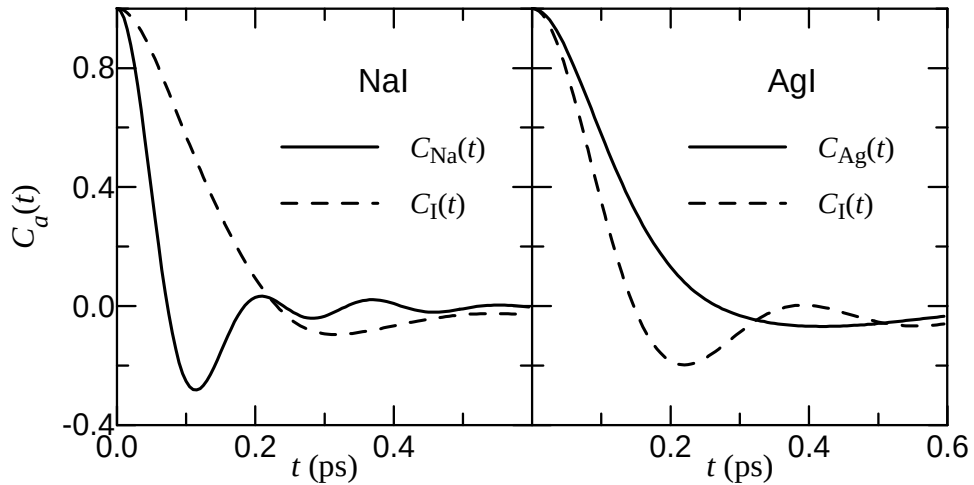


Figura 1.11: Funciones de autocorrelación de velocidades normalizadas de NaI y AgI fundidos, calculadas en las simulaciones MD referidas en el pie de la Figura 1.10: $C_+(t)$ (curvas continuas) y $C_-(t)$ (curvas de trazos).

Tabla 1.3: Coeficientes de autodifusión D_+ y D_- (en 10^{-5} cm²/s), conductividad iónica σ (en $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) y parámetro Δ de diversas sales 1:1 fundidas, calculados en simulaciones MD de modelos RIM con los potenciales detallados, a las densidades ρ_N (en $\text{\AA}^{-3}$) y temperaturas T (en K) indicadas. Las cantidades entre paréntesis corresponden a resultados experimentales de D_a de haluros alcalinos [60] y CuCl [35], y de σ y Δ [61].

	Potencial	ρ_N	T	D_+	D_-	σ	Δ
NaCl	NaCl-FT	0.0312	1148	8.5 (10.7)	7.8 (7.8)	3.5 (3.8)	0.14 (0.19)
KCl	KCl-FT	0.0244	1073	6.4 (7.2)	6.5 (6.4)	2.7 (2.2)	0.01 (0.23)
RbCl	RbCl-FT	0.0221	1023	3.6 (5.1)	4.0 (4.5)	1.3 (1.6)	0.13 (0.17)
CsCl	CsCl-FT	0.0196	973	3.1 (4.0)	3.6 (4.4)	1.2 (1.3)	0.04 (0.17)
NaI	NaI-FT	0.0216	1011	7.71 (8.5)	5.56 (4.8)	2.7 (2.5)	-0.14 (0.05)
AgCl	AgCl-VR6	0.0406	773	4.20	2.21	4.4 (4.0)	-0.40
AgBr	AgBr-VR7	0.0354	753	3.86	2.00	3.3 (3.0)	-0.30
AgI	AgI-SK	0.0281	923	6.51	2.21	3.4 (2.5)	-0.36
CuCl	CuCl-VR7	0.0443	773	9.38 (6.4)	2.66 (2.1)	9.8 (3.7)	-0.53 (0.18)
CuBr	CuBr-VR7	0.0357	853	12.08	3.69	8.4	-0.37
CuI	CuI-VR7	0.0281	938	9.50	2.51	5.0	-0.30

En la Tabla 1.3 se detallan los coeficientes de autodifusión en diversas sales 1:1 fundidas. Los efectos del tamaño de los iones en su difusividad prevalecen sobre los de la masa [62]. Así, los iones de menor tamaño poseen un coeficiente de autodifusión mayor que el de los iones más grandes. Por ejemplo, en la Figura 1.10 se aprecia claramente, a partir de la relación de Einstein, que $D_{\text{Na}} > D_{\text{I}}$ y $D_{\text{Ag}} > D_{\text{I}}$, respectivamente. Al igual que en NaI y AgI, en la mayoría de haluros alcalinos los iones de menor radio son también los más ligeros, pero en sales como AgCl, AgBr o CuCl ocurre al revés, y la especie más pesada es la más pequeña y la que presenta una mayor difusividad. La diferencia más notable entre los haluros alcalinos y los haluros de plata y cobre es que, mientras que en los primeros D_+ y D_- son similares, en los haluros de plata y cobre D_+ es entre dos y cuatro veces

mayor que D_- . Este hecho es consecuencia de la mayor diferencia de tamaño entre aniones y cationes en los haluros de plata y cobre. Parece como si en estas sales fundidas se conservara, en cierto modo, la diferencia de comportamiento que cationes y aniones muestran en las fases superiónicas (en las que $D_+ \neq 0$ y $D_- = 0$).

La diferencia entre los valores de los coeficientes de autodifusión calculados por las relaciones de Einstein y Green-Kubo es del orden del error estadístico, que suele ser de alrededor del $\sim 1\%$. Los D_a obtenidos en las simulaciones de los haluros alcalinos son en todos los casos ligeramente inferiores a los valores experimentales. Por otra parte, en el caso de CuCl, que es el único haluro de plata o cobre del que se dispone de datos experimentales ocurre lo contrario, y los D_a calculados exceden a los experimentales.

Los casos de KCl y RbCl son interesantes porque en ellos la especie con el coeficiente de autodifusión mayor no es la misma en los resultados de las simulaciones (Cl) que en los experimentales (K y Rb respectivamente). La razón de este comportamiento opuesto es que, mientras en los potenciales FT utilizados en las simulaciones el tamaño de los iones de cloro es menor que el de los de potasio y rubidio, el radio iónico estimado empíricamente por Pauling [63] es menor para K y Rb que para Cl. Hay que aclarar que cuando decimos que en un cierto potencial el tamaño de los iones de una especie es menor que el de los de otra nos referimos a que el potencial de interacción a pares entre los primeros es menos repulsivo que aquel entre los segundos, y les permite acercarse a distancias menores. Este tamaño no viene determinado sólo por el valor de σ_a , sino también por el de los demás parámetros del potencial. Por eso, a pesar de que en los potenciales FT $\sigma_K < \sigma_{Cl}$, el tamaño de los iones de Cl es menor que el de los de K porque v_{ClCl}^{RIM} es menos repulsivo que v_{KK}^{RIM} .

La masa iónica, por su parte, juega un papel principal en el régimen de partícula libre. En este régimen los desplazamientos cuadráticos medios de los iones más ligeros toman valores mayores debido a su menor inercia, como se observa en la Figura 1.10. En aquellas sales en las que los iones de menor masa son también los más grandes (AgCl, AgBr y CuCl), los dos $Q_a(t)$ se intersecan, ya que el de los iones ligeros comienza siendo mayor

que el de la otra especie, y acaba siendo menor debido a su menor coeficiente de autodifusión, como se aprecia en la Figura 1.12 para AgCl.

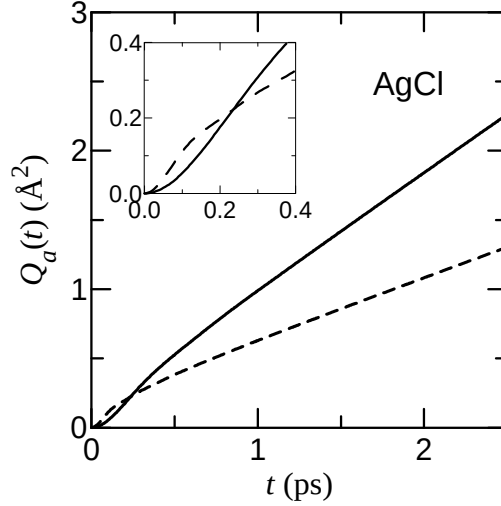


Figura 1.12: Desplazamientos cuadráticos medios $Q_{\text{Ag}}(t)$ (curvas continuas) y $Q_{\text{Cl}}(t)$ (curvas de trazos) de AgCl a $T = 773$ K, extraídos de simulaciones MD con el potencial AgCl-VR6.

Por lo que respecta al régimen cinético, las $C_a(t)$ son las funciones más adecuadas para describir la dinámica individual. Uno de sus rasgos más distintivos es el primer mínimo que presentan tras el decaimiento inicial. El hecho de que sea negativo indica que cuando ha transcurrido un intervalo de tiempo igual al valor de t en que se encuentra el mínimo, los iones han colisionado, en promedio, una vez con un ión vecino y su velocidad ha cambiado de sentido. A este cambio de sentido se le llama *backscattering*. El ejemplo de las $C_a(t)$ de NaI fundido en la Figura 1.11 sirve para ilustrar una característica común a todos los haluros alcalinos: la $C_a(t)$ de la especie más ligera (Na en este caso) decae más rápido y muestra un *backscattering* más pronunciado que la de la especie más pesada [64]. Este comportamiento se atribuye al movimiento vibratorio que los iones ligeros llevan a cabo en el interior de la capa formada por sus primeros vecinos más pesados [38,61]. Por el contrario la $C_a(t)$ de los iones pesados (como I en NaI) presenta un *backscattering* menos profundo y a tiempos mayores. Debido a su mayor

inercia, la velocidad de estos iones cambia de dirección menos bruscamente, y su movimiento entre dos colisiones sucesivas se ve menos afectado por las interacciones con sus vecinos.

En cambio, la $C_I(t)$ en AgI, pese a que los iones de I son más pesados que los de Ag, presenta un *backscattering* más pronunciado que $C_{Ag}(t)$. Este comportamiento se explica de la siguiente forma. En los haluros de plata y cobre fundidos los iones grandes (aniones) llevan a cabo un movimiento vibratorio en el interior de una doble capa formada por los primeros vecinos de signo opuesto, más pequeños, y los segundos vecinos de su misma especie. Por ello, $C_-(t)$ muestra un comportamiento marcadamente oscilatorio, con un mínimo de *backscattering* pronunciado. En cambio, los iones pequeños (cationes) se difunden a través de los huecos de la estructura compacta aniónica, de modo que $C_+(t)$ tiene un decaimiento más lento y un *backscattering* muy poco marcado. Por tanto, la diferencia de tamaños es el principal factor que explica la diferencia en la dinámica individual de estos sistemas en el régimen cinético, y las citadas características de las $C_a(t)$ son independientes de que los aniones sean los iones más ligeros, como ocurre en AgCl, AgBr y CuCl, o los más pesados como en AgI, CuBr y CuI, si bien es cierto que cuanto más ligeros son los aniones más pronunciado es su *backscattering*.

Un detalle interesante a tener en cuenta es que una $C_a(t)$ marcadamente oscilatoria, a pesar de que recuerde al comportamiento de los iones en un sólido, no implica necesariamente una menor difusividad. De hecho, en el caso de NaI fundido, y en general en la mayoría de haluros alcalinos, ocurre al contrario. Si bien el área bajo la curva de $C_{Na}(t)$ es menor que bajo $C_I(t)$, la menor masa de los iones de Na hace que el área bajo $\Lambda_{Na}(t) = (k_B T / m_{Na}) C_{Na}(t)$ sea mayor que bajo $\Lambda_I(t)$, y por tanto $D_{Na} > D_I$.

1.4.2 Conductividad

La conductividad iónica σ se puede calcular mediante expresiones análogas a las relaciones de Einstein y de Green-Kubo para D_a [38],

$$\sigma = \frac{\rho_N e^2}{k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{Q_{ZZ}(t)}{2t} = \frac{\rho_N e^2}{k_B T} \int_0^\infty \Lambda_{ZZ}(t) dt . \quad (1.37)$$

En la relación de Einstein para σ , en el segundo miembro de (1.37),

$$Q_{zz}(t) = \frac{1}{3} \frac{1}{N} \langle [\mathbf{r}_z(t) - \mathbf{r}_z(0)]^2 \rangle \quad (1.38)$$

es el desplazamiento cuadrático medio del centro de carga

$$\mathbf{r}_z(t) = \sum_{i=1}^N z_i \mathbf{r}_i(t) = \sum_{a=1}^s z_a \sum_{ia=1}^{N_a} \mathbf{r}_{ia}(t). \quad (1.39)$$

En la relación de Green-Kubo, en el último miembro de (1.37),

$$\Lambda_{zz}(t) = \frac{1}{3} \frac{1}{N} \langle \mathbf{j}_z(t) \cdot \mathbf{j}_z(0) \rangle \quad (1.40)$$

es la función de autocorrelación de la corriente de carga

$$\mathbf{j}_z(t) = \sum_{i=1}^N z_i \mathbf{v}_i(t) = \sum_{a=1}^s z_a \sum_{ia=1}^{N_a} \mathbf{v}_{ia}(t). \quad (1.41)$$

$\Lambda_{zz}(t)$ se suele presentar normalizada por su valor inicial $\Lambda_{zz}(0)$,

$$C_{zz}(t) = \frac{\Lambda_{zz}(t)}{\Lambda_{zz}(0)}. \quad (1.42)$$

En sales binarias $\Lambda_{zz}(0) = z^2 k_B T (c_+ m_+ + c_- m_-) / m_+ m_-$, con $z^2 = c_+ z_+^2 + c_- z_-^2$, que en sales 1:1 es $z = z_+ = |z_-|$. $Q_{zz}(t)$ y $\Lambda_{zz}(t)$ cumplen también la relación $\Lambda_{zz}(t) = (1/2) (d^2 Q_{zz}(t) / dt^2)$, y como se ve en la Figura 1.13 tienen una forma cualitativamente similar a las de $Q_a(t)$ y $\Lambda_a(t)$.

La determinación de la conductividad de los haluros de plata y cobre requiere una pequeña aclaración. La carga z de los iones aparece en las expresiones (1.39) y (1.41) e influye por tanto en el cálculo de σ , por lo que es necesario decidir si se considera el valor de z que se utiliza en los potenciales efectivos ($z < 1$) o si se trata de la carga completa ($z = 1$). Nosotros hemos optado por $z = 1$, ya que consideramos que esta es la carga que realmente transporta el ión. Cuando se hace la comparación con la conductividad iónica experimental se ve que el cálculo hecho con $z = 1$ se ajusta mejor al valor experimental.

También conviene remarcar que, así como los coeficientes D_a son propiedades individuales y se calculan a partir del promedio de los desplazamientos cuadráticos o las autocorrelaciones de la velocidad de los

N_a iones correspondientes, como se ve en las ecuaciones (1.33) y (1.34), la conductividad σ es una propiedad colectiva, ya que depende de $\mathbf{r}_Z(t)$ y $\mathbf{j}_Z(t)$, que son propiedades de todo el sistema y no de una sola partícula. Por ello, para obtener un valor fiable de σ se necesita mucha más estadística que para calcular los D_a , y su error estimado suele estar alrededor de un 10%. La Tabla 1.3 contiene los valores de σ para diversos haluros alcalinos y de plata y cobre. Las σ calculadas en las simulaciones son del mismo orden que las experimentales, excepto en el caso de CuCl para el que es mucho mayor, debido al valor excesivamente alto de D_{Cu} , así como al valor negativo (y a su alto valor absoluto) de Δ , como comentaremos más adelante.

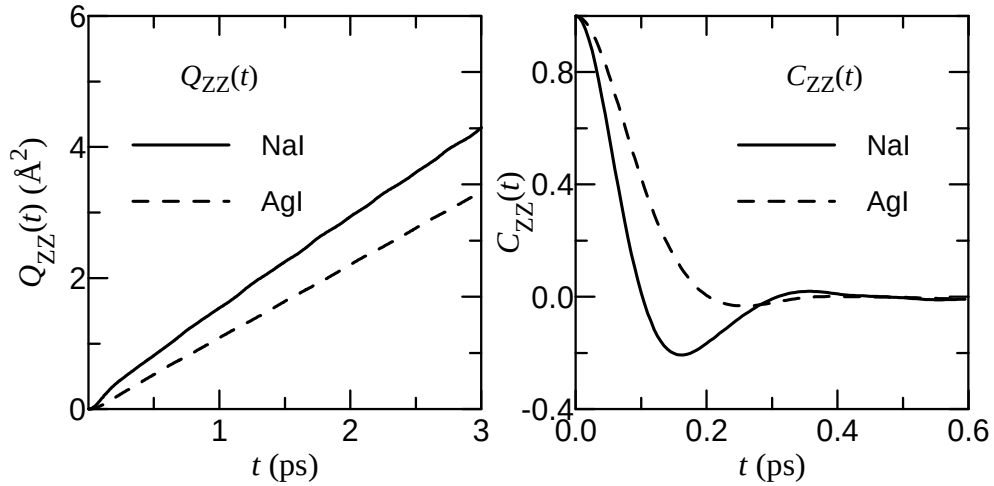


Figura 1.13: Desplazamientos cuadráticos medios del centro de carga, $Q_{zz}(t)$, y funciones de autocorrelación de la corriente de carga normalizadas, $C_{zz}(t)$, de NaI y AgI fundidos obtenidos en las mismas simulaciones de la Figura 1.10.

Tanto $Q_{zz}(t)$ como $\Lambda_{zz}(t)$ pueden descomponerse en la suma de las autocorrelaciones del desplazamiento o la velocidad de un mismo ión, término *self*, más las correlaciones entre iones distintos, término *distinct*. En sales 1:1, la contribución *self* a $\Lambda_{zz}(t)$ es $[\Lambda_+(t) + \Lambda_-(t)]/2$, y la *distinct* es $\Lambda_{zz}(t) - [\Lambda_+(t) + \Lambda_-(t)]/2$, que se puede representar normalizada por $\Lambda_{zz}(0)$,

$$\delta_{zz}(t) = \frac{\Lambda_{zz}(t) - \frac{1}{2}[\Lambda_+(t) + \Lambda_-(t)]}{\Lambda_{zz}(0)}. \quad (1.43)$$

Separando las contribuciones *self* de las *distinct*, la conductividad iónica se puede escribir como

$$\sigma = \sigma_{NE}(1 - \Delta), \quad (1.44)$$

donde σ_{NE} es la aproximación de Nernst-Einstein en la que sólo se tienen en cuenta las contribuciones *self*, es decir las de la autodifusión de las diferentes especies, y que en sales 1:1 es

$$\sigma_{NE} = \frac{\rho_N e^2}{k_B T} \frac{1}{2} (D_+ + D_-). \quad (1.45)$$

Por su parte, la contribución *distinct* es $-\Delta\sigma_{NE}$, y el parámetro $\Delta = 1 - \sigma/\sigma_{NE}$ está relacionado con el área encerrada por las contribuciones *distinct* a $\Lambda_{zz}(t)$. En sales 1:1 se puede escribir como

$$\Delta = -2 \frac{\Lambda_{zz}(0)}{(D_+ + D_-)} \int_0^\infty \delta_{zz}(t) dt. \quad (1.46)$$

En ocasiones se argumenta que un valor positivo de Δ implica una tendencia de los centros de carga positiva y negativa a moverse en el mismo sentido, lo que contribuye a la disminución de la conductividad, y viceversa para un valor negativo de Δ . Sin embargo, conviene ser prudente al aplicar este razonamiento, porque los valores de $\delta_{zz}(t)$ no pueden asociarse sólo a correlaciones entre iones de distinto signo, sino también a aquellas entre iones distintos de la misma especie [65]. Como $\delta_{zz}(t)$ comienza valiendo cero y oscila alrededor de cero, Δ depende de cancelaciones sutiles y su error asociado es considerable.

En la Figura 1.14 se representan las $\delta_{zz}(t)$ calculadas en simulaciones MD con modelos RIM de diversas sales fundidas. Las $\delta_{zz}(t)$ de la mayoría de haluros alcalinos comienzan tomando valores negativos, con un mínimo en $t \sim 0.1-0.2$ ps seguido por un máximo positivo. KCl y NaCl son un ejemplo de este comportamiento, y su $\delta_{zz}(t)$ recuerda a la obtenida por Hansen y McDonald [66] para una sal simple formada por dos especies idénticas excepto en el signo de su carga. NaI es la excepción a este

comportamiento, ya que su $\delta_{ZZ}(t)$ muestra un máximo inicial seguido por un mínimo, ambos bastante pronunciados. El valor de Δ para los haluros alcalinos es positivo, tanto en los resultados de las simulaciones como en los experimentales [64], con la única excepción de NaI, para el cual el parámetro Δ obtenido en las simulaciones es negativo y el Δ experimental, a pesar de ser positivo, es considerablemente menor que el del resto de haluros alcalinos.

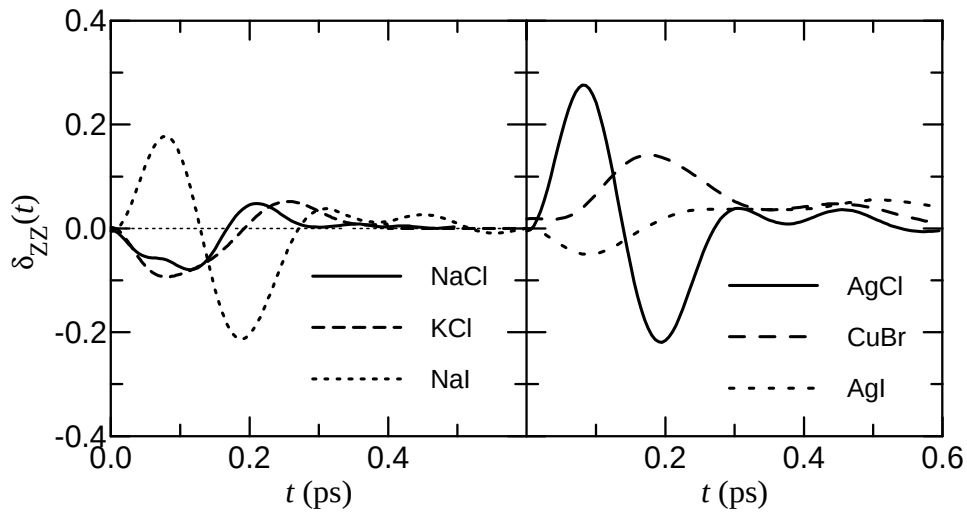


Figura 1.14: Funciones $\delta_{ZZ}(t)$ de diversos haluros alcalinos (izquierda) y de plata y cobre (derecha), calculadas en simulaciones MD con modelos RIM y los potenciales detallados en la Tabla 1.3.

Por su parte, la $\delta_{ZZ}(t)$ de los haluros de plata y cobre suele presentar un máximo positivo a valores pequeños de t [65], como se observa en las gráficas de AgCl y CuBr. Este no es el caso, en cambio, de AgI, cuya $\delta_{ZZ}(t)$ tiene una forma más plana y no presenta el máximo inicial. Las simulaciones de RIM de todos los haluros de plata y cobre comparten un valor negativo de Δ . Sin embargo, la Δ de CuCl, la única experimental disponible para haluros de plata y cobre, es positiva ($\Delta = 0.2$ [35]), lo que hace que la discrepancia entre los valores simulado y experimental de σ sea incluso mayor que la discrepancia entre los coeficientes de autodifusión simulados y experimentales.

Referencias

- [1] V. M. Goldschmidt *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo* **2** (1926).
- [2] S. Hull *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1233 (2004).
- [3] N. H. March and M. P. Tosi, *Coulomb Liquids*, Academic, London (1984).
- [4] J. B. Boyce and B. A. Huberman *Phys. Rep.* **51**, 189 (1979).
- [5] D. A. Keen *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R819 (2002).
- [6] A. Rahman and P. Vashishta, in *The Physics of Superionic Conductors and Electrode Materials* (p. 93), edited by J. W. Perram, Plenum, New York (1983).
- [7] V. M. Nield, D. A. Keen, W. Hayes and R. L. McGreevy *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6703 (1992).
- [8] K. Funke, T. Lauxtermann, D. Wilmer and S. M. Bennington *Z. Naturf. A* **50**, 509 (1995).
- [9] W. Andreoni and M. P. Tosi *Solid State Ionics* **11**, 49 (1983).
- [10] M. Born and J. E. Mayer *Z. Phys.* **75**, 1 (1932).
- [11] L. Pauling *Z. Kristallogr.* **67**, 377 (1928).
- [12] H. Margenau *Phys. Rev.* **38**, 747 (1931).
- [13] M. L. Huggins and J. E. Mayer *J. Chem. Phys.* **1**, 643 (1933); M. L. Huggins *J. Chem. Phys.* **5**, 143 (1937).
- [14] F. London *Z. Phys. Chem. B* **11**, 222 (1930).
- [15] J. E. Mayer *J. Chem. Phys.* **1**, 270 (1933).
- [16] M. P. Tosi and F. G. Fumi *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 45 (1964).
- [17] M. P. Tosi, in *Solid State Physics: Advances in Research and Application* (vol. 16, p. 1), edited by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Academic, New York (1964).
- [18] M. J. L. Sangster and M. Dixon *Adv. Phys.* **25**, 247 (1976).
- [19] J. E. Mayer *J. Chem. Phys.* **1**, 327 (1933).
- [20] J. E. Mayer and R. B. Levy *J. Chem. Phys.* **1**, 647 (1933).
- [21] M. Wilson, P. A. Madden and B. J. Costa-Cabral *J. Phys. Chem.* **100**, 1227 (1996).
- [22] Ç. Tasseven, J. Trullàs, O. Alcaraz, M. Silbert and A. Giró *J. Chem. Phys.* **106**, 7286 (1997).
- [23] P. Vashishta and A. Rahman *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1337 (1978).
- [24] P. Vashishta and A. Rahman, in *Fast Ion Transport in Solids* (p. 527), edited by P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdam (1979).

- [25] J. E. Enderby and G. W. Neilson *Adv. Phys.* **29**, 323 (1980).
- [26] M. Parrinello, A. Rahman and P. Vashishta *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1073 (1983).
- [27] F. Shimojo and M. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3725 (1991).
- [28] M. A. Howe, R. L. McGreevy and E. W. J. Mitchell *Z. Phys. B* **62**, 15 (1985).
- [29] D. I. Page and K. Mika *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 3034 (1971).
- [30] S. Eisenberg, S. F. Jal, J. Dupuy, P. Chieux and W. Knoll *Phil. Mag. A* **46**, 195 (1982).
- [31] A. J. Stafford and M. Silbert *Z. Phys. B* **67**, 31 (1987).
- [32] H. Takahashi, S. Takeda, S. Harada and S. Tamaki *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 562 (1988).
- [33] A. J. Stafford, M. Silbert, J. Trullàs and A. Giró *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6631 (1990). Las Figuras 2 y 3 en esta referencia deben ser intercambiadas para coincidir con los pies de figura. Además, en la Tabla 1 el valor de α_X para AgI debería ser $6.52 \text{ \AA}^3$ y el de H_{XX} para CuI debería ser 399 en unidades de $e^2\text{\AA}^6 = 14.4 \text{ eV\AA}^7$.
- [34] J. Trullàs, A. Giró and M. Silbert *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 6643 (1990).
- [35] J. C. Poignet and M. J. Barbier *Electroch. Acta* **26**, 1429 (1981).
- [36] J. W. E. Drewitt, P. S. Salmon, S. Takeda and Y. Kawakita *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 075104 (2009).
- [37] N. W. Ashcroft and D. C. Langreth *Phys. Rev.* **159**, 500 (1967).
- [38] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd edition, Academic, London (1986).
- [39] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford (1987).
- [40] A. B. Bhatia and D. E. Thornton *Phys. Rev. B* **2**, 3004 (1970).
- [41] R. L. McGreevy *Solid State Phys.* **40**, 247 (1987).
- [42] G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Dover, New York (1996).
- [43] H. E. Fischer, A. C. Barnes and P. S. Salmon *Rep. Prog. Phys.* **69**, 233 (2006).
- [44] V. F. Sears *Neutron News* **3**, 26 (1992).
- [45] F. G. Edwards, J. E. Enderby, R. A. Howe and D. I. Page *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, 3483 (1975).
- [46] J. Y. Derrien and J. Dupuy *J. Physique* **36**, 191 (1975).
- [47] E. W. J. Mitchell, P. F. J. Poncet and R. J. Stewart *Phil. Mag.* **34**, 721 (1976).
- [48] J. Locke, S. Messoloras, R. J. Stewart, R. L. McGreevy and E. W. J. Mitchell *Phil. Mag. B* **51**, 301 (1985).

- [49] M. A. Howe, R. L. McGreevy and W. S. Howells *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 3433 (1989).
- [50] I. A. Blech and B. L. Averbach *Phys. Rev.* **A137**, 1113 (1965).
- [51] H. H. Paalman and C. J. Pings *J. Appl. Phys.* **33**, 2635 (1962).
- [52] G. Placzek *Phys. Rev.* **86**, 377 (1952).
- [53] J. G. Powles *Molec. Phys.* **26**, 1325 (1973).
- [54] G. J. Janz, *Molten Salts Handbook*, Academic, New York (1967).
- [55] M. Inui, S. Takeda, Y. Shirakawa, S. Tamaki, Y. Waseda and Y. Yamaguchi *J. Phys. Soc. Japan* **60**, 3025 (1991).
- [56] Y. Kawakita, T. Enosaki, S. Takeda and K. Maruyama *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3035 (2007).
- [57] Y. Shirakawa, M. Saito, S. Tamaki, M. Inui and S. Takeda *J. Phys. Soc. Japan* **60**, 2678 (1991).
- [58] D. A. Allen and R. A. Howe *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6029 (1992).
- [59] U. Balucani and M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*, Clarendon, Oxford (1994).
- [60] R. E. Young and J. P. O'Connell *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **10**, 418 (1971).
- [61] G. J. Janz, F. W. Dampier, G. R. Lakshminarayanan, P. K. Lorenz and R. P. T. Tomkins, *Molten Salts*, National Bureau of Standards Reference Data Series N° 15, Washington DC (1968).
- [62] O. Alcaraz and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **113**, 10635 (2000).
- [63] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, Cornell (1945).
- [64] G. Ciccotti, G. Jacucci and I. R. McDonald *Phys. Rev. A* **13**, 426 (1976).
- [65] J. Trullàs and J. A. Padró *Phys. Rev. B* **55**, 12210 (1997).
- [66] J. P. Hansen and I. R. McDonald *Phys. Rev. A* **11**, 2111 (1975). En la Figura 4 de este trabajo, así como en la Figura 10.4 de [38], se representa $-\delta_{zz}(t)$.

Capítulo 2

Modelos de ión polarizable

En el capítulo anterior hemos visto que los modelos de ión rígido (RIM) proporcionan una descripción razonablemente buena de muchas de las propiedades de los haluros alcalinos fundidos. No ocurre lo mismo, sin embargo, en el caso de los haluros de plata y cobre, cuyas simulaciones con RIM no reproducen algunos de los rasgos más distintivos de los factores de estructura experimentales, como el triple rizado del pico ancho de AgCl y AgBr, o los prepicos de AgI y los haluros de cobre. Por ello es necesario modelizar las interacciones iónicas de una forma más realista que en los RIM. Un primer paso en esta dirección consiste en tener en cuenta que la distribución de carga de un ión no tiene por qué ser siempre esférica como se supone en los RIM, sino que puede deformarse en función de su entorno, es decir polarizarse. Los modelos de sistemas iónicos en los que se tiene en cuenta este efecto son los modelos de ión polarizable (PIM, de *Polarizable Ion Model*).

La mayoría de los modelos en los que se tiene en cuenta la polarización inducida pueden clasificarse en tres tipos [1]: los *Shell Models*, los modelos de carga fluctuante, y los de dipolo puntual inducido. En este capítulo, después de una breve introducción a los tres, describimos en detalle los modelos de dipolo puntual inducido que hemos utilizado en este trabajo. Comenzaremos por los modelos en los que se asume que los momentos dipolares son inducidos únicamente por el campo eléctrico local, a los que denominamos PIMe (la letra *e*, inicial de *electric field*, hace referencia al hecho de que la polarización es inducida sólo por el campo eléctrico). En ellos puede producirse una polarización excesiva de los iones, fenómeno

que se conoce como *polarización catastrófica*. Una manera de evitarla es añadir, a la polarización inducida por el campo eléctrico, aquélla debida a la deformación de las capas electrónicas causada por su solapamiento con las capas electrónicas de los iones vecinos más próximos, lo que da lugar a los modelos que denominamos PIMs (la letra *s*, inicial de *short range*, denota la inclusión de esta contribución de corto alcance a la polarización).

2.1 Tipos de modelos de ión polarizable

2.1.1 Shell Models

Los primeros PIM que se propusieron fueron los *Shell Models* (SM) [2], que, entre muchos otros sistemas sólidos y líquidos [1], han sido utilizados para estudiar los haluros alcalinos fundidos [3-10]. En los SM cada ión polarizable *i* se describe mediante dos cargas puntuales de signo opuesto y valor constante conectadas por una fuerza recuperadora armónica de constante k_i , de modo que su distancia de separación d_i puede variar. El valor de la carga positiva es $z_i e + Q_i$ y el de la negativa $-Q_i$, de modo que la carga iónica neta es $z_i e$. En cierto modo, un modelo de este tipo se justifica físicamente asumiendo que la carga positiva representa el núcleo atómico y las capas electrónicas internas, y que la negativa representa el centro de la capa electrónica externa. El ión se polariza cuando el centro de la capa externa se desplaza respecto al núcleo.

La energía potencial electrostática de un SM es la de interacción entre los pares de cargas de todos los iones. A esta hay que añadir la energía interna de polarización de cada ión, o sea la necesaria para polarizarlo, $k_i d_i^2 / 2$. También hay que sumar la energía de corto alcance, es decir la repulsión y la dispersión de van der Waals, que al ser debidas a interacciones entre capas externas se modelizan en función de las distancias entre cargas negativas.

En las simulaciones MD de los SM se asigna una masa nula a las capas externas, de modo que estas se adaptan instantáneamente a cualquier cambio en la configuración de los núcleos y ocupan las posiciones que minimizan la energía del sistema. Por otro lado las posiciones de los núcleos, en los cuales se localiza la masa iónica y sobre los cuales actúa la fuerza resultante de cada ión, se hacen evolucionar integrando numéricamente sus ecuaciones del movimiento.

2.1.2 Modelos de carga fluctuante

Los modelos de carga fluctuante (FCM, de *Fluctuating Charge Model*) están muy extendidos en el estudio de sistemas moleculares. En un FCM cada molécula se representa mediante cargas situadas en las posiciones atómicas (y en ocasiones también en posiciones no ocupadas por ningún átomo), cuyo valor varía en función de su entorno. Tales variaciones están sujetas a la condición de conservación de la carga molecular neta y se calculan imponiendo que la energía del sistema sea mínima en todo momento.

Los FCM han sido ampliamente utilizados en el estudio del agua líquida. Los dos modelos más extendidos para el agua [11] consisten en tres cargas puntuales situadas en las posiciones del oxígeno y los dos hidrógenos (*Simple Point Charge*), o en dos cargas situadas en los dos hidrógenos y una tercera en un punto de la bisectriz del ángulo HOH que no coincide con la posición del átomo de oxígeno (*Four-point Transferable Intermolecular Potential*). Los cuatro puntos a los que hace referencia el nombre de este último modelo son las tres cargas y la posición del oxígeno, ya que se asume que las interacciones de corto alcance intermoleculares tienen lugar entre los átomos de oxígeno.

En lo concerniente a las sales 1:1, Wilson y Madden [12] utilizaron una variante de FCM para estudiar las propiedades estructurales y dinámicas de NaCl y LiF, tanto en fase sólida como líquida. En ella modelizaron cada ión, además de con una carga constante z_ie , con dos cargas opuestas variables equidistantes del centro del ión, situadas en los extremos de una varilla rígida rotatoria. En este caso, a la energía potencial electrostática debida a la interacción coulombiana entre todas las cargas hay que sumar la energía interna de polarización, así como la debida a las interacciones efectivas de corto alcance entre pares de iones.

2.1.3 Modelos de dipolo puntual inducido

En el caso de sistemas iónicos, los modelos de dipolo puntual inducido (PPDM, de *Polarizable Point Dipole Model*) se basan en un RIM. La novedad respecto a los RIM es que cada ión se representa, además de con una carga puntual, con un dipolo puntual inducido. Entonces, a las interacciones de corto alcance y las coulombianas entre cargas puntuales

propias del RIM, hay que añadir aquellas entre cargas y dipolos y entre dipolos puntuales, así como la energía interna de polarización, es decir las relacionadas con la inducción de polarización.

El primer trabajo de simulación de sales 1:1 con un PPDM fue el de Wilson *et al.* sobre las fases sólida y líquida de AgCl (modelos PIM1 y PIM2 en [13], basados en el potencial BMH de Mayer [14]). Más tarde Trullàs *et al.* [15] llevaron a cabo un estudio de esta misma sal fundida con un PPDM basado en el potencial de ión rígido AgCl-VR6 (ver Apéndice C).

Los PPDM, al igual que los SM y el FCM de Wilson y Madden [12], asumen que las interacciones electrostáticas pueden ser descritas de forma adecuada a nivel dipolar, obviando momentos de orden superior. Algunos autores han incluido también cuadrupolos puntuales [13], pero sus efectos en las propiedades de las sales 1:1 fundidas no parecen significativos, aunque no ocurre lo mismo en los sólidos.

De entre los diferentes tipos de PIM citados en este apartado, en esta tesis nos hemos limitado a estudiar los PPDM. A pesar de ser un tipo particular de PIM, nos referiremos a ellos con esta denominación genérica. En los apartados que siguen definiremos las diferentes versiones que hemos utilizado.

2.2 Modelo de iones con dipolos puntuales inducidos por el campo eléctrico (PIME)

En los modelos de iones con dipolos puntuales inducidos, a cada ión i de los N que forman el sistema se le asocia una carga puntual $z_i e$ y un dipolo puntual de momento dipolar μ_i inducido por todos los demás iones. La elección más simple es considerar el campo eléctrico como única causa de la polarización, y suponer la siguiente relación constitutiva

$$\mu_i = \alpha_i \mathbf{E}_i = \alpha_i (\mathbf{E}_i^q + \mathbf{E}_i^\mu), \quad (2.1)$$

donde α_i es la polarizabilidad electrónica del ión i y $\mathbf{E}_i$ el campo eléctrico local en la posición $\mathbf{r}_i$ creado por el resto de iones j ($j \neq i$), que es la suma del campo creado por el resto de cargas puntuales $z_j e$,

$$\mathbf{E}_i^q = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{E}_{ij}^q \quad \text{con} \quad \mathbf{E}_{ij}^q = \frac{z_j e}{r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij}, \quad (2.2)$$

más el campo creado por el resto de dipolos $\boldsymbol{\mu}_j$,

$$\mathbf{E}_i^\mu = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{E}_{ij}^\mu \quad \text{con} \quad \mathbf{E}_{ij}^\mu = 3 \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \mathbf{r}_{ij} - \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3}. \quad (2.3)$$

Como se aprecia al substituir (2.3) en (2.1), el momento dipolar de un ión i depende de los momentos $\boldsymbol{\mu}_j$ del resto de iones $j \neq i$, y $\boldsymbol{\mu}_j$ depende a su vez de los momentos de los demás iones, entre ellos $\boldsymbol{\mu}_i$. Las N relaciones vectoriales (2.1) forman pues un sistema de $3N$ ecuaciones lineales, cuya resolución implica un aumento de la complejidad de las simulaciones respecto a las de los RIM.

Nos referimos a los modelos en los que se aplica la relación (2.1) con el acrónimo PIMe (la letra e hace referencia al hecho de que la polarización es inducida sólo por el campo eléctrico). Como se demuestra en el Apéndice D, la energía potencial total de un PIMe es

$$U^{\text{PIMe}} = U^{\text{RIM}} + U^{\text{ind(e)}}, \quad (2.4)$$

donde el primer miembro es la energía potencial de un RIM con potencial efectivo de ión rígido v_{ij}^{RIM} ,

$$U^{\text{RIM}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N v_{ij}^{\text{RIM}}(r_{ij}) \quad \text{con} \quad v_{ij}^{\text{RIM}}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + v_{ij}^{\text{shr}}(r_{ij}), \quad (2.5)$$

y $U^{\text{ind(e)}}$ es la energía debida a la inducción de polarización, que viene dada por

$$U^{\text{ind(e)}} = - \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^\mu + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i^2}{\alpha_i}. \quad (2.6)$$

El primer término en (2.6) es la energía de interacción entre cargas y dipolos puntuales ($U^{\text{q}\mu}$ en el Apéndice D), el segundo la de interacción entre dipolos puntuales ($U^{\mu\mu}$), y el último es la energía interna que los iones adquieren al polarizarse (U^{self}).

El potencial efectivo a parejas $v_{ij}^{\text{RIM}}(r_{ij})$ que aparece en (2.5) suele ser, en el estudio de sales 1:1 fundidas, de los tipos BMH o VR citados en el Capítulo 1. En el caso de los PIM basados en potenciales VR se omite el término $-P_{ij}/r^4$, que no es más que una aproximación a parejas de la expresión (2.6) de $U^{\text{ind(e)}}$, de modo el potencial de ión rígido que se asume en estos modelos es de la forma

$$v_{ij}^{\text{VR0}}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + \frac{H_{ij}}{r_{ij}^{n_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (2.7)$$

A los potenciales con esta forma funcional los llamamos potenciales VR0.

A diferencia de lo que ocurre con U^{RIM} , $U^{\text{ind(e)}}$ no se puede expresar en términos de un potencial aditivo a parejas. Introduciendo las expresiones de los campos (2.2) y (2.3) en (2.6) es posible escribir $U^{\text{ind(e)}}$ como la suma de las interacciones entre todas las parejas de iones i y j , como se ve en la ecuación (D.55) del Apéndice D. Sin embargo, la interacción de una cierta pareja no depende sólo de ambos iones, ya que los momentos μ_i y μ_j dependen a su vez de todas las demás partículas.

Para deducir U^{PIMe} es necesario asumir la hipótesis de adiabaticidad, es decir que en cada instante y para cada configuración los dipolos puntuales inducidos están en equilibrio con su entorno. En el Apéndice D, partiendo de la relación constitutiva (2.1) e imponiendo la adiabaticidad, hemos deducido que la energía interna de polarización (U^{self}) es la del último término en (2.6). La adiabaticidad implica que los valores de los momentos dipolares dados por (2.1) son los que minimizan U^{PIMe} , y que por tanto debe cumplirse

$$\nabla_{\mu_i} U^{\text{PIMe}} = \nabla_{\mu_i} U^{\text{ind(e)}} = 0 \quad (\forall i). \quad (2.8)$$

Esta relación es fundamental en el cálculo de las expresiones de las fuerzas, detalladas en el Apéndice D. Podríamos haber procedido como hacen otros autores [12] que, en lugar de definir un PIMe a partir de la relación constitutiva, lo definen directamente estableciendo U^{PIMe} y, a continuación, deducen la relación constitutiva imponiendo la adiabaticidad mediante (2.8).

En las simulaciones de sistemas macroscópicos se utilizan condiciones periódicas de contorno para evitar los efectos de superficie. Las

interacciones de corto alcance modelizadas por $v_{ij}^{\text{shr}}(r_{ij})$ se calculan mediante el convenio de la mínima imagen [16], que sólo tiene en cuenta las interacciones entre aquellas partículas cuya separación es menor de una cierta distancia de truncamiento inferior o igual a la mitad del lado de la celda de simulación. En cambio, en el cálculo de los campos eléctricos, la energía potencial $U^{\text{ind(e)}}$ y las fuerzas electrostáticas, no se puede aplicar dicho truncamiento porque las interacciones electrostáticas son de largo alcance y en el resultado influyen también los iones de las celdas muy alejadas. Estas contribuciones se calculan mediante el método de las sumas de Ewald [6,16]. Las expresiones de las sumas de Ewald necesarias para simular un RIM o un PIME están recogidas por ejemplo en el trabajo de Trullàs *et al.* sobre AgCl fundido [15].

2.3 Cálculo de los momentos dipolares inducidos en un PIME

La simulación de los PIME requiere el cálculo de los momentos dipolares que los iones adquieren en cada configuración del sistema. Para ello se pueden utilizar tres métodos, que difieren entre sí en su exactitud y en el consumo de tiempo de cálculo computacional que requieren.

2.3.1 Método exacto de inversión de la matriz

Introduciendo (2.2) y (2.3) en (2.1), los N momentos μ_i vienen dados por las N relaciones vectoriales siguientes

$$\mu_i = \alpha_i \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{z_j e \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} + \frac{3(\mu_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^5} - \frac{\mu_j}{r_{ij}^3} \right) \quad (\forall i). \quad (2.9)$$

Este sistema de $3N$ ecuaciones puede describirse en forma matricial como [1]

$$\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\mu} = \mathbf{E}^q, \quad (2.10)$$

donde $\mathbf{A}$ es una matriz $3N \times 3N$, y $\boldsymbol{\mu} = (\mu_1, \dots, \mu_N)$ y $\mathbf{E}^q = (\mathbf{E}_1^q, \dots, \mathbf{E}_N^q)$ son vectores cuyas $3N$ componentes son las de los momentos dipolares y los campos $\mathbf{E}_i^q$ respectivamente. La matriz $\mathbf{A}$ se compone de N^2 submatrices 3×3 ,

$$\mathbf{A}_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{\alpha_i} \mathbf{I} - [1 - \delta_{ij}] \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{ij}), \quad (2.11)$$

siendo $\mathbf{I}$ la matriz identidad, δ_{ij} la delta de Kronecker y $\mathbf{T}^2$ el tensor dipolar definido en el Apéndice D, cuyas componentes son

$$T_{\beta\gamma}^2(\mathbf{r}) = 3 \frac{r_\beta r_\gamma}{r^5} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{r^3}, \quad (2.12)$$

donde los subíndices β y γ indican las componentes del vector $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{ij}$. Haciendo explícitos todos los elementos de las matrices y las componentes de los vectores, la ecuación (2.10) se escribe

$$\sum_{j=1}^N \sum_{\gamma=1}^3 (A_{ij})_{\beta\gamma} \mu_{j\gamma} = E_{i\beta}^q \quad \text{con} \quad (A_{ij})_{\beta\gamma} = \frac{\delta_{ij} \delta_{\beta\gamma}}{\alpha_i} - [1 - \delta_{ij}] T_{\beta\gamma}^2(\mathbf{r}_{ij}). \quad (2.13)$$

Entonces, dado que $\mathbf{A}$ y $\mathbf{E}^q$ dependen sólo de las posiciones iónicas, una vez conocidas estas en una determinada configuración los momentos se obtienen a partir de la inversión de $\mathbf{A}$ en (2.10),

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{E}^q. \quad (2.14)$$

En simulaciones con $N \sim 1000$ iones, el rango de $\mathbf{A}$ es $\sim 10^3$ y su inversión requiere una gran cantidad de tiempo computacional, por lo que es necesario aplicar otros métodos menos precisos pero más rápidos para calcular los momentos, como el procedimiento iterativo de predicción y corrección.

2.3.2 Método iterativo de predicción y corrección

En la gran mayoría de simulaciones llevadas a cabo en este trabajo hemos utilizado un procedimiento iterativo de predicción y corrección [17]. En este procedimiento primero se calcula el conjunto de los campos $\{\mathbf{E}_i^q\}$, que sólo dependen de las posiciones iónicas, y se hace una predicción inicial de los N momentos, $\{\boldsymbol{\mu}_i^{(P)}\}$. Lo más sencillo es escoger los valores del paso de tiempo anterior, o si se trata del primer paso en una simulación $\{\boldsymbol{\mu}_i^{(P)} = 0\}$. A continuación se utilizan estos momentos dipolares predichos para calcular mediante la ecuación (2.3) los correspondientes $\{\mathbf{E}_i^{\mu(P)}\}$, y se comienza el siguiente proceso iterativo:

(i) a partir de $\{\mathbf{E}_i^{\mu(P)}\}$ se calculan los momentos dipolares corregidos,

$$\boldsymbol{\mu}_i^{(C)} = \alpha_i (\mathbf{E}_i^q + \mathbf{E}_i^{\mu(P)}). \quad (2.15)$$

(ii) Los momentos $\{\mu_i^{(C)}\}$, que sólo coinciden con los $\{\mu_i^{(P)}\}$ si son la solución que buscamos, se introducen en (2.3) para calcular los correspondientes $\{E_i^{\mu(C)}\}$.

(iii) Los campos corregidos $\{E_i^{\mu(C)}\}$ pasan a ser los nuevos $\{E_i^{\mu(P)}\}$ en el paso (i), y el ciclo iterativo se repite hasta que se cumple

$$\frac{|E_i^{\mu(C)} - E_i^{\mu(P)}|^2}{|E_i^{\mu(C)}|^2} \leq \Delta \quad (\forall i), \quad (2.16)$$

donde el parámetro de convergencia Δ es usualmente del orden de 10^{-4} o 10^{-6} . Finalmente, los valores de los momentos dipolares que se toman son los calculados mediante (2.15) con los $\{E_i^{\mu(C)}\}$ finales que satisfacen (2.16).

La figura 2.1 muestra un ejemplo típico del proceso de convergencia de las tres componentes del momento dipolar de un anión cualquiera en una simulación MD de una sal 1:1 fundida utilizando un PIME en el que sólo los aniones son polarizables. El número de iteraciones necesarias en este tipo de simulaciones oscila entre 10 y 20 si la precisión es $\Delta \sim 10^{-6}$, o entre 5 y 10 si $\Delta \sim 10^{-4}$.

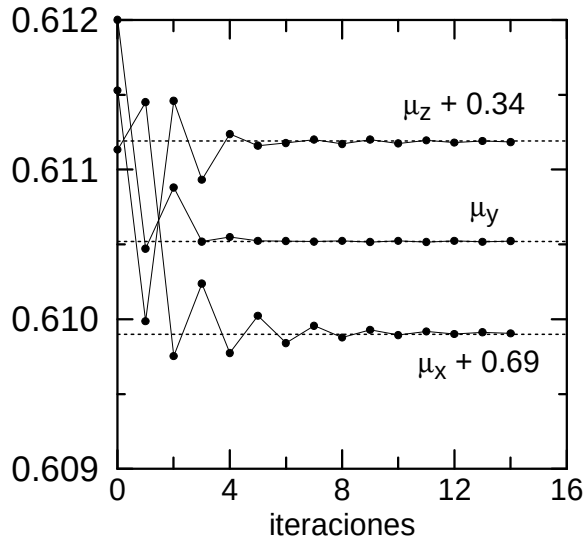


Figura 2.1: Componentes del momento dipolar de un anión polarizable en unidades de $e \text{ \AA}$ (puntos unidos con rectas) calculadas mediante el método de predicción y corrección en una simulación de una sal 1:1 fundida utilizando un PIME en el que sólo los aniones son polarizables. Los valores obtenidos por el método exacto de inversión de la matriz se indican con rectas horizontales discontinuas.

2.3.3 Método del Lagrangiano extendido

Wilson, Madden y colaboradores [12,13,18-21] utilizan el método del Lagrangiano extendido. Este método está inspirado en el de Car-Parrinello para simulaciones ab initio [22] y fue originalmente sugerido por Sprik y Klein [23] para modelizar los efectos de la polarización inducida en agua. El método de Car-Parrinello se caracteriza por calcular las funciones de onda electrónicas del estado fundamental sin recurrir a una minimización de la energía en cada paso de la simulación. Para ello se parte de un Lagrangiano extendido en el que se asocia una dinámica ficticia a los grados de libertad electrónicos. Análogamente, Wilson y Madden [12] utilizaron un Lagrangiano clásico L extendido que, además de la energía potencial y la cinética de los iones, incluye una energía cinética ficticia asociada a los dipolos. Con este nuevo término se está considerando que los momentos son variables independientes del movimiento, y no funciones de las posiciones. Por ejemplo, en un PIMe

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{1}{2} m_\mu \sum_{i=1}^N \dot{\boldsymbol{\mu}}_i^2 - U^{\text{PIMe}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\boldsymbol{\mu}_i\}), \quad (2.17)$$

donde los puntos sobre los vectores denotan su derivada temporal, m_i es la masa del ión i y m_μ es una *masa* ficticia y arbitraria que se asigna a los momentos dipolares (y que no tiene unidades de masa). Entonces, la ecuación de Lagrange que rige la evolución temporal de los momentos dipolares, $d(\partial L / \partial \dot{\boldsymbol{\mu}}_i) / dt = \partial L / \partial \boldsymbol{\mu}_i$, se convierte en

$$m_\mu \ddot{\boldsymbol{\mu}}_i = -\nabla_{\boldsymbol{\mu}_i} U^{\text{PIMe}} = -\boldsymbol{\mu}_i / \alpha_i + \mathbf{E}_i. \quad (2.18)$$

Esta ecuación se integra en paralelo con la del movimiento correspondiente a las posiciones iónicas.

La utilización de este método implica que los valores de los momentos en cada configuración no cumplen en todo instante la relación constitutiva $\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i$. Es decir, que la condición de adiabaticidad no se cumple en este caso. En general, la ecuación (2.18) es distinta de cero, lo que supone la existencia de una fuerza generalizada recuperadora que actúa sobre los momentos y que los hace tender a su valor adiabático. De esta forma, los valores de los dipolos, pese a no minimizar en todo momento la energía, oscilan alrededor de los establecidos por la relación (2.1), y la satisfacen en promedio. Bajo determinadas condiciones, este régimen de *casi*

adiabaticidad se mantiene durante periodos de tiempo del orden de varios picosegundos [12]. Sin embargo, para llevar a cabo simulaciones más largas en las que la energía se conserve, es necesario el uso de termostatos [24].

Para que la respuesta de los momentos dipolares a los cambios de configuración de los iones sea suficientemente rápida, el valor arbitrario del parámetro m_μ debe ser muy pequeño, por lo que la utilización del Lagrangiano extendido requiere un paso de tiempo menor que en las simulaciones con el método iterativo de predicción y corrección. Sin embargo, el tiempo de cálculo en cada paso de tiempo es considerablemente menor que en el método iterativo.

2.4 Polarización catastrófica en un PIMe

Un problema de los PIMe es que en determinadas circunstancias dos iones pueden acercarse demasiado y sus momentos dipolares pueden llegar a tomar valores infinitos, fenómeno sin ningún sentido físico que se conoce como polarización catastrófica. Este problema fue el primero que abordamos al iniciar esta tesis. En un estudio previo mediante simulaciones MD de diferentes PIMe para el AgCl fundido, Trullàs *et al.* [15] observaron que cuando consideraban que las dos especies iónicas eran polarizables se producía la polarización catastrófica, lo que no ocurría cuando sólo tenían en cuenta la polarizabilidad de los aniones. Posteriormente hemos visto que la polarización catastrófica también se puede producir en algunos modelos en los que sólo los aniones son polarizables, como ocurre en ciertos PIMe para NaI [25], NaCl o LiF [12]. De hecho la polarización catastrófica de NaCl y LiF observada en la Referencia [12] se obtuvo al utilizar un FCM en el que los aniones son polarizados únicamente por el campo eléctrico, pero más tarde hemos comprobado que también se produce en un PIMe basado en el mismo potencial de ión rígido. También se ha observado la misma anomalía en SM, como en el trabajo de Dixon sobre el NaI fundido [4].

Para entender por qué se produce la polarización catastrófica es ilustrativo estudiar un PIMe en el caso de un sistema formado por sólo dos iones polarizables. Este estudio, que hacemos a continuación, fue publicado parcialmente en nuestro trabajo sobre AgBr fundido [26].

Supongamos que tenemos dos iones aislados de cargas z_1e y z_2e , y polarizabilidades α_1 y α_2 , situados en las posiciones $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$. Después de

algunas manipulaciones algebraicas, la solución de la ecuación (2.9) para los momentos dipolares con $i, j = \{1, 2\}$ es

$$\boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{r}) = \alpha_1 \frac{r^6}{(r^6 - 4\alpha_1\alpha_2)} \left[\frac{z_2 e}{r^2} - \frac{2\alpha_2 z_1 e}{r^5} \right] \hat{\mathbf{r}}, \quad (2.19)$$

$$\boldsymbol{\mu}_2(\mathbf{r}) = -\alpha_2 \frac{r^6}{(r^6 - 4\alpha_1\alpha_2)} \left[\frac{z_1 e}{r^2} - \frac{2\alpha_1 z_2 e}{r^5} \right] \hat{\mathbf{r}}, \quad (2.20)$$

donde $r = |\mathbf{r}_{12}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ y $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}_{12}/r$. Introduciendo estas expresiones en (2.6) se obtiene la energía potencial del par de iones debida a la inducción de polarización en un PIMe,

$$v^{\text{ind(e)}}(r) = \frac{r^6}{(r^6 - 4\alpha_1\alpha_2)} \left[-\frac{1}{2} \frac{(\alpha_1 z_2^2 + \alpha_2 z_1^2) e^2}{r^4} + \frac{2\alpha_1\alpha_2 z_1 z_2 e^2}{r^7} \right]. \quad (2.21)$$

Por tanto, la energía potencial total de un par de iones aislados es

$$v^{\text{PIMe}}(r) = v_{12}^{\text{RIM}}(r) + v^{\text{ind(e)}}(r), \quad (2.22)$$

donde $v_{12}^{\text{RIM}}(r_{ij})$ puede ser, entre otros, de tipo BMH o VR0. En las expresiones anteriores aparece una singularidad en la distancia crítica

$$r_c = (4\alpha_1\alpha_2)^{1/6}, \quad (2.23)$$

de modo que si dos iones pueden acercarse hasta esta distancia sus momentos dipolares y su energía se hacen infinitos, es decir se produce la polarización catastrófica. Sin embargo hay dos casos en los que esta singularidad desaparece; cuando sólo uno de los dos iones es polarizable ($\alpha_1 = 0$ o $\alpha_2 = 0$), y cuando $\alpha_1 z_2^2 = \alpha_2 z_1^2$ con z_1 y z_2 del mismo signo, como ocurre con dos iones polarizables de la misma especie. A continuación, después de analizar las expresiones anteriores en el caso general de dos iones polarizables de especies diferentes, analizaremos estos dos casos particulares.

2.4.1 $v^{\text{PIMe}}(r)$ para dos iones polarizables de especies diferentes

En el caso general de dos iones polarizables de distintas especies sus cargas pueden ser de signo opuesto o del mismo signo. En cualquier caso, sus momentos dipolares $\boldsymbol{\mu}_1$ y $\boldsymbol{\mu}_2$ siempre son paralelos o antiparalelos, y a largas

distancias son inducidos esencialmente por los campos locales $\mathbf{E}_1^q$ y $\mathbf{E}_2^q$ creados por $q_2 = z_2 e$ en $\mathbf{r}_1$ y $q_1 = z_1 e$ en $\mathbf{r}_2$, respectivamente.

Dos iones polarizables de distinto signo

Si los dos iones son polarizables y de signo opuesto, para $r > r_C$ sus momentos dipolares son paralelos y orientados en el sentido que va de la carga positiva a la negativa. A medida que r se acerca a r_C sus valores son cada vez mayores hasta divergir en $r = r_C$, como puede verse en el ejemplo de la Figura 2.2. En este ejemplo la distancia crítica se encuentra cerca del mínimo del potencial de ión rígido, de modo que la pared repulsiva de $v^{\text{RIM}}(r)$ no logra suavizar la abrupta caída de $v^{\text{ind(e)}}(r)$. Por esta razón, en los PIME para sales binarias en las que las dos especies tienen polarizabilidades significativamente distintas de cero se produce la polarización catastrófica. Sólo en el caso de que las polarizabilidades de los iones implicados fueran suficientemente pequeñas para que r_C fuera bastante menor que la posición del mínimo de $v^{\text{RIM}}(r)$, la repulsión a cortas distancias podría propiciar un máximo en $v^{\text{PIME}}(r)$ a $r > r_C$ que evitara que los iones se acercaran a la distancia crítica r_C y que se produjera la polarización catastrófica.

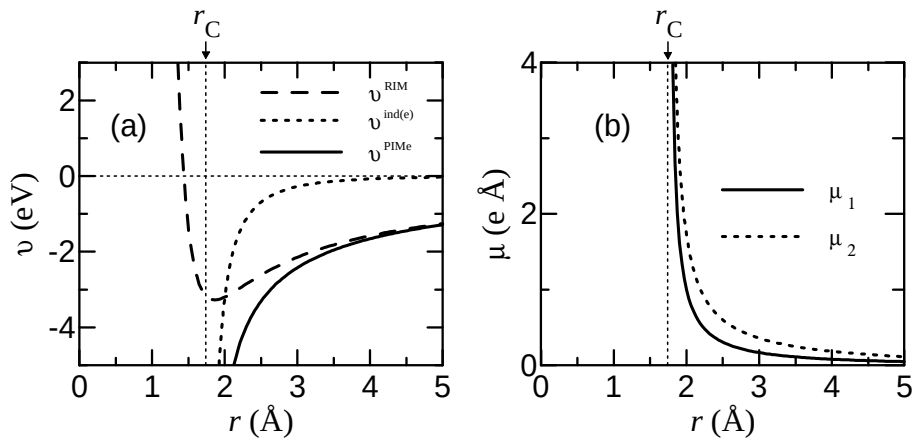


Figura 2.2: (a) $v^{\text{RIM}}(r)$, $v^{\text{ind(e)}}(r)$ y $v^{\text{PIME}}(r)$, y (b) módulos de los momentos dipolares μ_1 y μ_2 , para un PIME en el caso de dos iones aislados, un catión de Ag con $\alpha_1 = 1.67 \text{ Å}^3$ y un anión de Br con $\alpha_2 = 4.16 \text{ Å}^3$, basado en el potencial de ión rígido AgBr-VR7 (ver Apéndice C). Las rectas discontinuas verticales indican la distancia crítica $r_C = 1.74 \text{ Å}$.

Dos iones polarizables del mismo signo pero de especies diferentes

Si los dos iones son polarizables y del mismo signo, a largas distancias μ_1 y μ_2 son antiparalelos y orientados en el sentido de E_1^q y E_2^q respectivamente. En esta situación, el campo E_1^μ que el ión 2 crea en r_1 tiene sentido opuesto a μ_1 y contribuye a disminuir su módulo sin llegar a invertirlo. Lo mismo ocurre con μ_2 y E_2^μ . Si suponemos por ejemplo que $\alpha_1 z_2^2 > \alpha_2 z_1^2$, al disminuir r llega un punto en que E_2^μ es más intenso que E_2^q y μ_2 pasa ser paralelo a μ_1 , cuyo sentido prevalece a distancias menores. En cambio, si $\alpha_1 z_2^2 < \alpha_2 z_1^2$, es μ_1 quien invierte su sentido y acaba prevaleciendo el de μ_2 . En cualquier caso, a medida que r se acerca a r_C ambos momentos dipolares son cada vez mayores hasta divergir en $r = r_C$, como puede verse en el ejemplo de la Figura 2.3. A diferencia de lo que se observa en la Figura 2.2 para dos iones polarizables de signo opuesto, en la Figura 2.3, debido a que la interacción coulombiana entre iones del mismo signo es repulsiva, $v^{\text{PIME}}(r)$ presenta una barrera de potencial a distancias mayores que la crítica. Por tanto, la polarización catastrófica entre dos iones polarizables de especies distintas y mismo signo se producirá si pueden superar esta barrera.

La discusión precedente es relevante en el caso de mezclas de dos sales binarias con un ión común, como por ejemplo $\text{Ag}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})$, mezcla de AgBr y AgI en la que x indica la fracción de aniones de Br y $(1-x)$ la de aniones de I . En ellas tiene lugar la interacción entre aniones de dos especies distintas, de modo que si se asume un modelo en el que ambas son polarizables, es de esperar que la aparición o no de la polarización catastrófica dependa de la altura de las barreras de potencial que estos aniones han de superar para acercarse a una distancia r_C . En las simulaciones que hemos llevado a cabo de $\text{Ag}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})$ y de $\text{Ag}(\text{Cl}_x\text{I}_{1-x})$ con modelos PIME en los que ambas especies aniónicas son consideradas polarizables no se ha observado la polarización catastrófica. Parece pues que la altura de la barrera de potencial en la interacción Br-I o Cl-I es suficientemente alta como para evitar que los aniones se acerquen en demasía, como ya se intuye en la Figura 2.3.

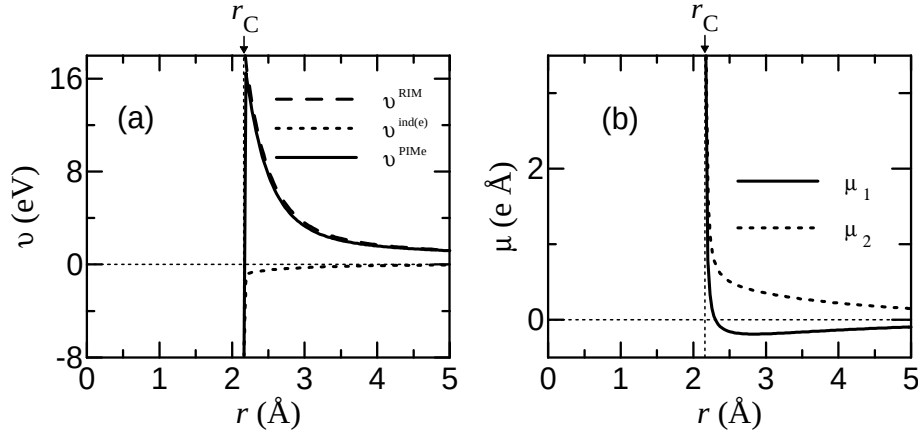


Figura 2.3: (a) $v^{\text{RIM}}(r)$, $v^{\text{ind(e)}}(r)$ y $v^{\text{PIMe}}(r)$, y (b) módulos de los momentos dipolares μ_1 y μ_2 , para un PIMe en el caso de dos aniones aislados, uno de Br con $\alpha_1 = 4.16 \text{ Å}^3$ y otro de I con $\alpha_2 = 6.12 \text{ Å}^3$, basado en la interacción Br-I del potencial de ión rígido de la mezcla $\text{Ag}(\text{Br}_{0.7}\text{I}_{0.3})$ utilizado en [27]. Las rectas discontinuas verticales indican la distancia crítica $r_C = 2.16 \text{ Å}$.

En el caso en que dos iones polarizables del mismo signo satisfagan $\alpha_1 z_2^2 = \alpha_2 z_1^2$, como ocurre cuando son de la misma especie, μ_1 y μ_2 son antiparalelos a todas las distancias y las divergencias en r_C desaparecen. Este caso particular, en el que ninguno de los dos iones impone el sentido de su momento al otro, lo analizaremos en el siguiente subapartado.

2.4.2 Polarización catastrófica en sales binarias con sólo una especie polarizable

En sales binarias con sólo una especie polarizable se dan los dos tipos de interacciones para las cuales $v^{\text{PIMe}}(r)$ no presenta ninguna singularidad en $r > 0$. Si, por ejemplo, suponemos que los cationes no son polarizables, aproximación bastante correcta en la mayoría de sales 1:1, estas interacciones son la catión-anión y la anión-anión. Obviamente la interacción entre dos cationes aislados no se ve afectada en este caso por la inducción de polarización.

En el caso de un catión y un anión aislados con sólo uno de ellos polarizable, por ejemplo $\alpha_1 = \alpha_+ = 0$ y $\alpha_2 = \alpha_- \neq 0$ como se supone en los potenciales VR para los haluros de plata y cobre, $r_C = 0$ y $v^{\text{ind(e)}}(r) = -\alpha_- z_+^2 e^2 / 2r^4$ coincide con el termino $-P_+ / r^4$ de los potenciales VR, cuya inclusión en el potencial de ión rígido viene a ser por lo tanto una aproximación a parejas de $U^{\text{ind(e)}}$ en (2.6). Como se observa en el ejemplo de la Figura 2.4, a pesar de que $v^{\text{ind(e)}}(r \rightarrow 0) \rightarrow -\infty$ la mayor intensidad de la repulsión de corto alcance hace que $v^{\text{PIMe}}(r)$ tome valores positivos a cortas distancias.

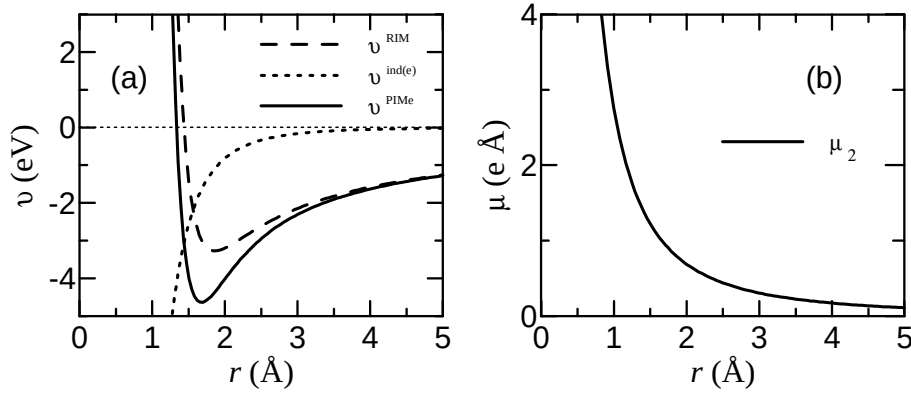


Figura 2.4: (a) $v^{\text{RIM}}(r)$, $v^{\text{ind(e)}}(r)$ y $v^{\text{PIMe}}(r)$, y (b) módulo del momento dipolar μ_2 , para un PIMe en el caso de dos iones aislados, un catión de Ag con $\alpha_1 = 0$ y un anión de Br con $\alpha_2 = 4.16 \text{ Å}^3$, basado en el potencial de ión rígido AgBr-VR7 (ver Apéndice C).

En el caso de dos iones polarizables del mismo tipo, de la especie a por ejemplo, y por tanto $z_1 = z_2 = z_a$ y $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_a$, estamos ante un caso particular en el que se cumple $\alpha_1 z_2^2 = \alpha_2 z_1^2$. Teniendo en cuenta que en el denominador común de las ecuaciones (2.19)-(2.21) aparece $r^6 - 4\alpha_a^2 = (r^3 + 2\alpha_a)(r^3 - 2\alpha_a)$, y que el numerador pasa a ser proporcional al factor $(r^3 - 2\alpha_a)$, estas ecuaciones pueden escribirse como

$$\boldsymbol{\mu}_1(r) = r \frac{\alpha_a z_a e}{(r^3 + 2\alpha_a)} \hat{\mathbf{r}} = -\boldsymbol{\mu}_2(r) \quad \text{y} \quad v^{\text{ind(e)}}(r) = -\frac{\alpha_a z_a^2 e^2}{r(r^3 + 2\alpha_a)}, \quad (2.24)$$

donde la singularidad en $r_C = (2\alpha_a)^{1/3}$ ha desaparecido, como se visualiza en el ejemplo de la Figura 2.5.

Vale la pena subrayar que, a diferencia de lo que ocurre en el caso de un anión polarizable y un catión que no lo es, $v^{\text{ind(e)}}(r)$ en (2.24) no coincide, salvo para valores grandes de r , con el término $-P_{aa}/r^4 = -\alpha_a z_a^2 e^2/r^4$ presente en la interacción anión-anión de los potenciales VR.

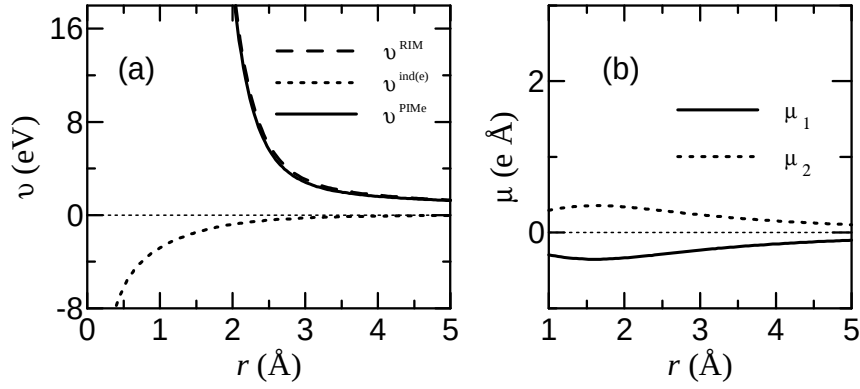


Figura 2.5: (a) $v^{\text{RIM}}(r)$, $v^{\text{ind(e)}}(r)$ y $v^{\text{PIMe}}(r)$, y (b) módulos de los momentos dipolares μ_1 y μ_2 , para un PIMe en el caso de dos aniones aislados de Br, con $\alpha_1 = \alpha_2 = 4.16 \text{ Å}^3$, basado en el potencial de ión rígido AgBr-VR7 (ver Apéndice C).

A partir de los resultados (2.24) se podría concluir que la polarización catastrófica no puede ocurrir en los PIMe para sales binarias con sólo una especie polarizable. Tal conclusión es precipitada porque el resultado anterior únicamente es válido para iones aislados, mientras que en una sal fundida hay que tener en cuenta el papel fundamental que juega la influencia de los demás iones, especialmente en el caso de la interacción entre dos iones del mismo signo ya que entre ellos habrá otros de signo contrario que también contribuirán a su polarización. Para dos iones aislados, la condición $\alpha_1 z_2^2 = \alpha_2 z_1^2$ es una condición de equilibrio inestable

ya que cualquier mínima variación en las polarizabilidades hace que la singularidad en r_C reaparezca. Del mismo modo, cualquier diferencia entre los entornos respectivos de dos iones iguales inmersos en un sistema de N iones puede romper el equilibrio que tendrían si estuvieran aislados, provocando la polarización catastrófica. En efecto, la polarización catastrófica tiene lugar también en modelos PIME en los que únicamente se inducen momentos dipolares en los aniones, como ocurre para NaCl o NaI fundidos [25]. Las simulaciones MD de ambas sales muestran que en ciertas configuraciones, y como consecuencia de interacciones con terceras partículas, dos aniones se aproximan a distancias cercanas a r_C . A partir de entonces sus momentos dipolares adquieren sentidos paralelos y comienzan a crecer de forma anómala. En la Figura 2.6 hemos representado los momentos dipolares de los dos Cl^- que originan la polarización catastrófica del NaCl en un caso particular cualquiera. Presentan una dependencia con la distancia muy similar a la de los iones polarizables del mismo signo pero de especies distintas de la Figura 2.3. Vale la pena subrayar que la distancia a la que se produce la divergencia es aproximadamente $r_C = (2\alpha_{\text{Cl}})^{1/3}$, de modo que parece que la relación (2.23) sigue siendo válida en estos casos.

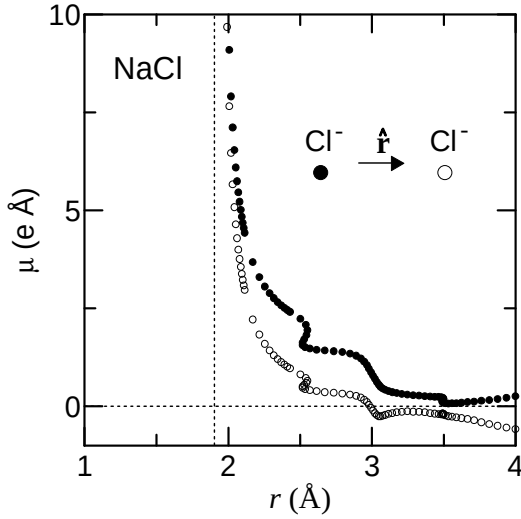


Figura 2.6: Proyección en la dirección de $\hat{\mathbf{r}}$ de los momentos inducidos en los dos iones Cl^- que originan la polarización catastrófica en las simulaciones de NaCl fundido con un PIME basado en el potencial NaCl-FT (ver Apéndice C), durante los pasos previos a la polarización catastrófica. Ambos momentos están prácticamente sobre la dirección de $\hat{\mathbf{r}}$, y los valores negativos de una de las curvas indican que a esas distancias son antiparalelos. La línea vertical a puntos indica $r_C = (2\alpha_{\text{Cl}})^{1/3}$.

2.5 Modelos de iones con polarización de corto alcance (PIMs)

Los PIM en los que los iones sólo se polarizan por el campo eléctrico dejan de ser realistas cuando los iones se encuentran a distancias típicas del solapamiento entre sus capas electrónicas puesto que, como hemos visto, puede producirse la polarización catastrófica. La corrección de esta anomalía se puede abordar desde dos puntos de vista; el propuesto originalmente por Thole [28], o el desarrollado paralelamente por Wilson y Madden [12,13,29] y por Tosi y sus colaboradores [30-33]. En ambos casos, pese a partir de supuestos distintos, se llega a una corrección del momento dipolar inducido debida a las interacciones a cortas distancias entre iones vecinos. La corrección es muy parecida en los dos casos y ha sido corroborada mediante cálculos ab initio [29,34,35].

En los modelos de Thole [36,35] a cada ión se le asocia, en lugar de una carga puntual, una distribución extensa de carga con simetría esférica, y en lugar de un dipolo puntual, otras dos distribuciones también esféricamente simétricas de signo opuesto, que de alguna manera pretenden dar cuenta de la amplitud espacial de la densidad electrónica. Cuando la separación entre dos iones es grande, su interacción se describe igual que en un PIMe. Sin embargo, cuando se encuentran a cortas distancias se produce una intersección entre sus distribuciones de carga que provoca un apantallamiento de los campos eléctricos y las energías de interacción que evita la polarización catastrófica. Los fundamentos de los modelos de Thole están resumidos en el Apéndice E.

En el enfoque alternativo propuesto por Wilson y Madden se considera que las distribuciones de carga electrónica de los iones no se pueden superponer, pero sí que se pueden deformar como consecuencia de las interacciones de corto alcance con los vecinos más cercanos. Esta deformación, que no es de origen electrostático sino *mecánico* (al menos desde un punto de vista de física clásica), da lugar a la que llamamos polarización de corto alcance. La misma idea está presente en el modelo propuesto por Tosi y sus colaboradores, que resulta de llevar un *Shell Model* al límite de ión puntual. En ambos casos la ecuación constitutiva para el momento dipolar de un ión se puede escribir como

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i + \boldsymbol{\mu}_i^s, \quad (2.25)$$

de modo que al término inducido por el campo eléctrico se le añade la contribución μ_i^s debida a las interacciones de corto alcance que deforman el ión.

2.5.1 Modelos PIMsq

Tanto Wilson y Madden como Tosi y colaboradores suponen que los efectos de las interacciones polarizadoras de corto alcance son aditivos a parejas y radiales, de modo que la relación constitutiva de μ_i^s puede escribirse de forma general como

$$\mu_i^s = -\alpha_i \sum_{j \neq i}^N s_{ij}(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (2.26)$$

donde $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ y $s_{ij}(r)$ es una función de corto alcance de la distancia r entre iones. Mientras Tosi *et al.* [30] usan una $s_{ij}(r)$ proporcional a la fuerza de corto alcance que j ejerce sobre i , Wilson y Madden [12] sugieren

$$s_{ij}(r) = \frac{z_j e}{r^2} f_{ij}^q(r), \quad (2.27)$$

donde

$$f_{ij}^q(r) = \exp(-r / \rho_{ij}^q) \sum_{k=0}^4 \frac{(r / \rho_{ij}^q)^k}{k!} \quad (2.28)$$

es la función propuesta originalmente por Tang y Toennies en su trabajo sobre el amortiguamiento de las interacciones de van der Waals [37]. La función $f_{ij}^q(r)$ es decreciente, vale 1 cuando $r=0$ y es significativamente diversa de 0 sólo a valores de r pequeños. De este modo μ_i^s amortigua las contribuciones a μ_i debidas a los campos eléctricos $\mathbf{E}_{ij}^q = (z_j e / r_{ij}^2) \hat{\mathbf{r}}_{ij}$ creados por las cargas puntuales de los vecinos más próximos al ión i .

A los modelos definidos por las ecuaciones (2.25)-(2.28) los denominamos PIMsq. La letra *s*, inicial de *short range*, indica la inclusión de la polarización de corto alcance, y *q* hace referencia a que la contribución del ión j a μ_i^s es proporcional a $\mathbf{E}_{ij}^q$ y de sentido opuesto. Los PIMsq han sido utilizados por Wilson, Madden y sus colaboradores para estudiar diferentes sales 1:1 [13], 1:2 [18,19,29,38] y 1:3 [39] fundidas.

A pesar del amortiguamiento de los momentos dipolares introducido en los PIMsq, este no siempre garantiza que se evite la polarización catastrófica, como ocurre, por ejemplo, en nuestros trabajos sobre AgBr [26] y AgI [45] fundidos. Por este motivo en algunos trabajos más recientes Madden y sus colaboradores [21,40-44] han optado por añadir un parámetro constante $c_{ij} > 1$ que multiplica a la función $f_{ij}^q(r)$ en (2.27), y que hace que el amortiguamiento sea más intenso. Alternativamente, en esta tesis hemos desarrollado otro tipo de modelos, que describimos a continuación.

2.5.2 Modelos PIMsq μ

En los modelos que llamamos PIMsq μ la ecuación (2.25) sigue siendo válida, pero ahora μ_i^s se modeliza mediante la siguiente fórmula general

$$\mu_i^s = -\alpha_i \sum_{j \neq i}^N [f_{ij}^q(r_{ij}) \mathbf{E}_{ij}^q + f_{ij}^\mu(r_{ij}) \mathbf{E}_{ij}^\mu], \quad (2.29)$$

con $\mathbf{E}_{ij}^q$ y $\mathbf{E}_{ij}^\mu$ definidos en (2.2) y (2.3). La función de corto alcance $f_{ij}^q(r)$ es la misma que en la expresión (2.28), y

$$f_{ij}^\mu(r) = \exp(-r / \rho_{ij}^\mu) \sum_{k=0}^4 \frac{(r / \rho_{ij}^\mu)^k}{k!}. \quad (2.30)$$

Es decir, la polarización de corto alcance también amortigua las contribuciones inducidas por el campo eléctrico creado por los momentos dipolares de los iones cercanos. La relación (2.29), a diferencia de la (2.26), no es aditiva a parejas porque en ella aparecen los momentos dipolares.

El valor de ρ_{ij}^X , con $X = \{q, \mu\}$, en (2.28) y (2.30) es una medida de la escala de longitud característica del amortiguamiento de los momentos dipolares. La distancia interiónica a la cual el amortiguamiento se reduce a la mitad, $f_{ij}^X(\lambda_{ij}^X) = 1/2$, es

$$\lambda_{ij}^X = 4.671 \rho_{ij}^X. \quad (2.31)$$

Como λ_{ij}^X tiene una interpretación más intuitiva que ρ_{ij}^X , la utilizaremos usualmente para definir los modelos con que trabajemos. En el límite

$\lambda_{ij}^q = \lambda_{ij}^\mu = 0$ se recupera la ecuación constitutiva de un PIMe, y el caso $\lambda_{ij}^q = \lambda_{ij}^\mu = \infty$ corresponde a un RIM, ya que los momentos se anulan. Por su parte, los PIMsq se recuperan tomando $\lambda_{ij}^q \neq 0$ y $\lambda_{ij}^\mu = 0$. En la Tabla 2.1 se introduce la nomenclatura que utilizamos a lo largo de la tesis para los nombres de los PIM de sistemas binarios. En los modelos en cuyo nombre aparece un 1 sólo los aniones son polarizables, mientras que en los que hay un 2 también lo son los cationes; las letras tras el número indican si se trata de un PIMe, PIMsq o PIMsq μ . En todos los casos, la definición del modelo requiere proporcionar las polarizabilidades α_+ y α_- y las longitudes características de amortiguamiento λ_{ij}^x . Por simplicidad, en esta tesis hemos asumido la misma longitud característica para las tres interacciones en sales binarias, $\lambda_{++}^x = \lambda_{+-}^x = \lambda_{--}^x = \lambda^x$, y en los PIMsq μ hemos tomado $\lambda^q = \lambda^\mu$.

Tabla 2.1: Nomenclatura de los PIM utilizados en la tesis.

	α_+	α_-	λ^q	λ^μ
PIM1e	0	$\neq 0$	0	0
PIM2e	$\neq 0$	$\neq 0$	0	0
PIM1sq	0	$\neq 0$	$\neq 0$	0
PIM2sq	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	0
PIM1sqμ	0	$\neq 0$	$\neq 0$	$= \lambda^q$
PIM2sqμ	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= \lambda^q$

2.5.3 Energía y fuerzas en los PIMs

Puesto que en un PIMs las densidades de carga no se intersecan entre sí, se puede aplicar la aproximación dipolar para distribuciones disjuntas detallada en el Apéndice D, y la energía de interacción electrostática entre iones es la misma que en un PIMe. También sigue siendo válida la misma expresión para la energía interna de polarización (U^{self}) que aparece en (2.6). De

hecho, esta expresión es válida para todos aquellos modelos en los que los momentos dipolares son inducidos linealmente por el campo eléctrico, independientemente de que haya otras posibles causas de polarización, como es el caso de la relación constitutiva (2.25). Esto es así porque el trabajo necesario para polarizar un ión debe ser el mismo con independencia de la causa de la polarización, y por tanto igual al obtenido en la ecuación (D.48) del Apéndice D suponiendo que sólo actúa el campo eléctrico. Obviamente la energía potencial de un PIMs, U^{PIMs} , también incorpora los términos $v_{ij}^{\text{shr}}(r_{ij})$ propios del RIM en el que se fundamenta. Por tanto, U^{PIMs} contiene todos los términos de U^{PIMe} , pero además incluye un término, que denotaremos por U^{s} , que da cuenta de las interacciones responsables de la polarización de corto alcance, es decir

$$U^{\text{PIMs}} = U^{\text{PIMe}} + U^{\text{s}}, \quad (2.32)$$

que teniendo en cuenta (2.4) también se puede escribir

$$U^{\text{PIMs}} = U^{\text{RIM}} + U^{\text{ind(s)}}, \quad (2.33)$$

donde

$$U^{\text{ind(s)}} = U^{\text{ind(e)}} + U^{\text{s}} \quad (2.34)$$

es la energía debida a la inducción de polarización en un PIMs.

La forma de U^{s} se deduce imponiendo la condición de adiabaticidad, es decir que los momentos dipolares dados por la relación constitutiva (2.25) sean los de equilibrio y minimicen por tanto U^{PIMs} . Si calculamos el gradiente de la energía (2.32) y exigimos que sea cero, llegamos a

$$\nabla_{\mu_i} U^{\text{s}} = -\nabla_{\mu_i} U^{\text{PIMe}} = -\mu_i / \alpha_i + \mathbf{E}_i = -\mu_i^{\text{s}} / \alpha_i, \quad (2.35)$$

donde para obtener el tercer miembro se ha utilizado la expresión (2.4) de U^{PIMe} con la (2.6) de $U^{\text{ind(e)}}$, y para pasar al último miembro se ha hecho uso de (2.25). Entonces, a partir de (2.29) se concluye que la expresión de U^{s} que satisface (2.35) para todo i es

$$U^{\text{s}} = U^{\text{sq}} + U^{\text{s}\mu}, \quad (2.36)$$

$$\text{con} \quad U^{\text{sq}} = \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \sum_{j \neq i}^N f_{ij}^{\text{q}}(r_{ij}) \mathbf{E}_{ij}^{\text{q}} \quad \text{y} \quad U^{\text{s}\mu} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \sum_{j \neq i}^N f_{ij}^{\mu}(r_{ij}) \mathbf{E}_{ij}^{\mu}. \quad (2.37)$$

Esta expresión de U^{s} asegura, por tanto, que en cada instante de tiempo y en cualquier configuración se cumple

$$\nabla_{\mu_i} U^{\text{PIMs}} = \nabla_{\mu_i} U^{\text{ind(s)}} = 0 \quad (\forall i). \quad (2.38)$$

La fuerza que un ión k experimenta en un sistema de N iones se obtiene calculando el gradiente negativo de la energía potencial (2.32), y se puede escribir como

$$\mathbf{F}_k^{\text{PIMs}} = \mathbf{F}_k^{\text{PIMe}} + \mathbf{F}_k^{\text{s}}, \quad (2.39)$$

donde $\mathbf{F}_k^{\text{PIMe}}$ es la fuerza de un ión en un PIMe, cuya expresión es la de la ecuación (D.61) del Apéndice D, y

$$\mathbf{F}_k^{\text{s}} = \mathbf{F}_k^{\text{sq}} + \mathbf{F}_k^{\text{sm}} \quad (2.40)$$

es la fuerza debida a la polarización de corto alcance, con

$$\mathbf{F}_k^{\text{sq}} = -\sum_{j \neq k}^N f_{kj}^{\text{q}}(r_{kj}) \mathbf{F}_{kj}^{\text{qm}} + \sum_{j \neq k}^N \dot{f}_{kj}^{\text{q}}(r_{kj}) \left(z_k e \frac{\mu_j \mathbf{r}_{kj}}{r_{kj}^4} \mathbf{r}_{kj} - z_j e \frac{\mu_k \mathbf{r}_{kj}}{r_{kj}^4} \mathbf{r}_{kj} \right) \quad (2.41)$$

$$\text{y} \quad \mathbf{F}_k^{\text{sm}} = -\sum_{j \neq k}^N f_{kj}^{\text{m}}(r_{kj}) \mathbf{F}_{kj}^{\text{mm}} - \sum_{j \neq k}^N \dot{f}_{kj}^{\text{m}}(r_{kj}) \frac{\mu_k \cdot \mathbf{E}_{kj}^{\text{m}}}{r_{kj}} \mathbf{r}_{kj}, \quad (2.42)$$

donde el punto sobre las funciones f_{kj} indica la derivada respecto a r_{kj} , y

$$\mathbf{F}_{kj}^{\text{qm}} = z_k e \mathbf{E}_{kj}^{\text{m}} - z_j e \mathbf{E}_{jk}^{\text{m}} \quad (2.43)$$

$$\text{y} \quad \mathbf{F}_{kj}^{\text{mm}} = -15 \frac{(\mu_k \mathbf{r}_{kj})(\mu_j \mathbf{r}_{kj})}{r_{kj}^7} \mathbf{r}_{kj} + \frac{3(\mu_k \mathbf{r}_{kj}) \mu_j}{r_{kj}^5} + \frac{3(\mu_j \mathbf{r}_{kj}) \mu_k}{r_{kj}^5} + \frac{3(\mu_j \mu_k) \mathbf{r}_{kj}}{r_{kj}^5} \quad (2.44)$$

son las contribuciones del ión j a las fuerzas $\mathbf{F}_k^{\text{qm}}$ y $\mathbf{F}_k^{\text{mm}}$ sobre el k definidas en el Apéndice D. Como en los PIMe, la condición de adiabaticidad (2.38) implica que la energía interna de polarización no da lugar a un término correspondiente de la fuerza, ya que en su expresión no aparecen explícitamente las posiciones iónicas.

La implementación computacional de un PIMs a partir de un PIMe es muy sencilla. Los nuevos términos en las expresiones de los momentos dipolares, la energía potencial y la fuerza, es decir μ_i^{s} , U^{s} y $\mathbf{F}_k^{\text{s}}$, son simplemente correcciones de corto alcance ya que contienen las funciones $f_{ij}(r)$. Por lo tanto, en las simulaciones MD de los PIMs todas estas nuevas

contribuciones se calculan mediante el convenio de la mínima imagen. Las sumas de Ewald utilizadas para las interacciones de largo alcance son las mismas que en un PIMe.

2.6 Polarización catastrófica en un PIMs

La resolución analítica del problema de dos iones aislados en un PIMs permite establecer si estos modelos son efectivos a la hora de evitar la polarización catastrófica. Usando la misma notación que en el apartado 2.4, los momentos dipolares inducidos en un par de iones aislados son

$$\boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{r}) = \alpha_1 \frac{r^6 u_{12}^q(r)}{(r^6 - 4\alpha_1\alpha_2[u_{12}^\mu(r)]^2)} \left[\frac{z_2 e}{r^2} - \frac{2\alpha_2 z_1 e}{r^5} u_{12}^\mu(r) \right] \hat{\mathbf{r}}, \quad (2.45)$$

$$\boldsymbol{\mu}_2(\mathbf{r}) = -\alpha_2 \frac{r^6 u_{12}^q(r)}{(r^6 - 4\alpha_1\alpha_2[u_{12}^\mu(r)]^2)} \left[\frac{z_1 e}{r^2} - \frac{2\alpha_1 z_2 e}{r^5} u_{12}^\mu(r) \right] \hat{\mathbf{r}}, \quad (2.46)$$

donde

$$u_{12}^q(r) = 1 - f_{12}^q(r) \quad \text{y} \quad u_{12}^\mu(r) = 1 - f_{12}^\mu(r). \quad (2.47)$$

Por su parte, la energía potencial total del par de iones es

$$v^{\text{PIMs}}(r) = v_{12}^{\text{RIM}}(r) + v^{\text{ind(s)}}(r), \quad (2.48)$$

donde

$$v^{\text{ind(s)}}(r) = \frac{r^6 [u_{12}^q(r)]^2}{(r^6 - 4\alpha_1\alpha_2[u_{12}^\mu(r)]^2)} \left[-\frac{1}{2} \frac{(\alpha_1 z_2^2 + \alpha_2 z_1^2) e^2}{r^4} + \frac{2\alpha_1\alpha_2 z_1 z_2 e^2}{r^7} u_{12}^\mu(r) \right] \quad (2.49)$$

es la energía debida a la inducción de polarización en un PIMs.

En el caso de un PIM2sq ($f_{12}^\mu(r) = 0$ y $u_{12}^\mu(r) = 1$) los momentos dipolares de los dos iones y su energía de interacción son los mismos que en un PIM2e pero multiplicados por un factor $u_{12}^q(r)$ o $[u_{12}^q(r)]^2$ respectivamente. Sigue existiendo por tanto una singularidad en $r_C = (4\alpha_1\alpha_2)^{1/6}$, aunque los valores de los momentos y de la energía son menores que en un PIM2e. En cambio, esta singularidad puede evitarse utilizando un PIM2sq μ ($f_{12}^q(r) = f_{12}^\mu(r) \neq 0$). Como se desprende de los resultados (2.45)-(2.49), la

existencia o no de una distancia crítica depende en este caso de que la siguiente ecuación tenga o no solución

$$r = (4\alpha_1\alpha_2)^{1/6}[u_{12}^\mu(r)]^{1/3}. \quad (2.50)$$

A continuación analizamos la interacción entre dos iones polarizables de signo opuesto, que es la que provoca la polarización catastrófica en los PIM2e. A modo de ejemplo, en la Figura 2.7 se representa la energía de interacción $v^{\text{PIMs}}(r)$ entre un catión de Ag y un anión de I aislados para diferentes PIM.

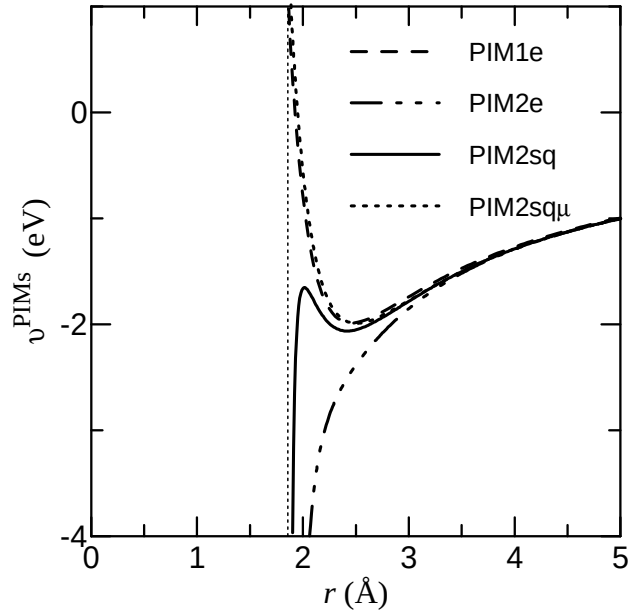


Figura 2.7: $v^{\text{PIMs}}(r)$ en el caso de dos iones aislados de signo opuesto, uno de Ag y otro de I, para los siguientes PIM basados en el potencial AgI-SK (ver Apéndice C): PIM1e con $\alpha_+ = 0$ y $\alpha_- = 6.12 \text{ \AA}^3$ (línea de trazos); PIM2e con $\alpha_+ = 1.67 \text{ \AA}^3$ y $\alpha_- = 6.12 \text{ \AA}^3$ (línea de trazos y tres puntos); PIM2sq con $\alpha_+ = 1.67 \text{ \AA}^3$, $\alpha_- = 6.12 \text{ \AA}^3$, $\lambda^q = 1.86 \text{ \AA}$, $\lambda^\mu = 0$ (línea continua); y PIM2sqμ con $\alpha_+ = 1.67 \text{ \AA}^3$, $\alpha_- = 6.12 \text{ \AA}^3$, $\lambda^q = \lambda^\mu = 1.86 \text{ \AA}$ (línea de puntos). La recta discontinua vertical indica $r_C = 1.86 \text{ \AA}$.

Si los efectos de la polarización inducida de corto alcance no son considerados y por tanto $f_{+-}^q(r) = f_{+-}^\mu(r) = 0$, estamos ante un PIM2e (línea de trazos y tres puntos). Como ya hemos visto en el apartado 2.4, la interacción $v^{\text{PIMs}}(r)$ se hace cada vez más atractiva a medida que los iones se aproximan, hasta que la energía diverge a una distancia $r = r_C$, por lo que en las simulaciones de estos modelos la polarización catastrófica tiene lugar muy rápidamente con independencia de la configuración inicial. Sin embargo, si se considera un PIM2sq la atracción entre dipolos se ve amortiguada a cortas distancias. De esta forma, el término repulsivo de $v_{+-}^{\text{RIM}}(r)$ puede evitar que los iones se acerquen hasta r_C y se polaricen excesivamente. Como se ve en la Figura 2.7, para un PIM2sq con $\lambda^q = 1.86$ Å (línea continua) la energía presenta una barrera repulsiva desde 2.0 hasta 2.4 Å. Para valores menores de λ^q la barrera es menor, y puede acabar desapareciendo para valores suficientemente pequeños. Por el contrario, para λ^q cada vez mayores la barrera es cada vez más alta, y el modelo se asemeja cada vez más a un RIM con potencial $v_{+-}^{\text{RIM}}(r)$. En otros casos en los que la distancia crítica r_C fuera suficientemente pequeña, bastante menor que los diámetros iónicos, el término repulsivo de $v_{+-}^{\text{RIM}}(r)$ podría evitar la polarización catastrófica incluso sin necesidad de introducir la polarización de corto alcance.

A pesar de la barrera de potencial que aparece en $v^{\text{PIMs}}(r)$ para el PIM2sq de la Figura 2.7, las simulaciones MD de AgI fundido llevadas a cabo con este modelo [45] muestran que para algunas configuraciones críticas, poco probables pero que se dan en simulaciones suficientemente largas, los iones se aproximan a r_C y se polarizan catastróficamente. Este hecho puede ser explicado argumentando que los efectos de muchos cuerpos reducen la barrera repulsiva de la interacción entre iones de diferente signo, hasta que estos pueden superarla. Las simulaciones MD con PIM2sq de AgI pueden ser estables por un periodo largo de tiempo (unos 25×10^3 pasos de tiempo con $N = 500$, que equivalen a unos 125 ps), pero siempre acaban polarizando catastróficamente [45]. En el caso de AgBr con un PIM2sq, en el cual la altura de la barrera de potencial para el par de iones aislados es unas dos veces y media mayor que en AgI, las simulaciones en fase líquida se mantienen estables durante un tiempo diez veces mayor, pero la polarización catastrófica acaba produciéndose [26].

La polarización catastrófica en los PIM2sq puede evitarse utilizando un PIM2sq μ como el considerado en la Referencia [45] para AgI, en el que $\lambda^q = \lambda^\mu = 1.86$ Å (línea de puntos en la Figura 2.7). En este caso la ecuación (2.50) no tiene solución, y por tanto $v^{\text{PIMs}}(r)$ no exhibe ninguna divergencia y pasa a parecerse a la de un PIM1e (línea de trazos). En cualquier caso, aun en el supuesto de que (2.50) tuviera solución, lo cual ocurre para valores de $\lambda^q = \lambda^\mu$ menores de 1.59 Å, la distancia crítica sería menor que la de PIM2e o PIM2sq, lo que podría posibilitar que la polarización catastrófica no se produjera en las simulaciones MD.

Tabla 2.2: PIM usados en las simulaciones MD de varios haluros metálicos fundidos. El símbolo ($\checkmark$) indica que no se produce la polarización catastrófica, y ($\times$) indica que sí. El superíndice de $\times$ distingue si la polarización catastrófica tiene lugar: de manera casi inmediata entre un catión y un anión (a) o entre dos aniones (b); o tras tandas más o menos largas entre un catión y un anión (c) o entre dos aniones (d).

	PIM1e	PIM2e	PIM1sq	PIM2sq	PIM1sq μ	PIM2sq μ
NaCl	$\times^{(d)}$	$\times^{(a)}$	$\checkmark$			
KCl	$\checkmark$	$\times^{(a)}$				
NaI [25] (*)	$\checkmark / \times^{(b)}$	$\times^{(a)}$	$\checkmark / \times^{(d)}$		$\checkmark$	
AgCl [15]	$\checkmark$	$\times^{(a)}$				
AgBr [26]	$\checkmark$	$\times^{(a)}$	$\checkmark$	$\times^{(c)}$	$\checkmark$	$\checkmark$
AgI [45]	$\checkmark$	$\times^{(a)}$	$\checkmark$	$\times^{(c)}$	$\checkmark$	$\checkmark$

(*) En este trabajo se estudiaron PIM1e y PIM1sq basados en dos potenciales de ión rígido distintos. Con uno de los potenciales se evita la polarización catastrófica y con el otro no.

En el caso de dos iones polarizables del mismo signo, las conclusiones son parecidas a las obtenidas para los PIMe. Si los dos iones son de especies distintas, existe una singularidad siempre que la ecuación (2.50) tenga solución. En ese caso, la repulsión de corto alcance hace que haya una pared repulsiva como la presente en la Figura 2.3, de cuya altura dependerá que la polarización catastrófica tenga lugar o no. Si en cambio los dos iones son

iguales, es decir $z_1 = z_2 = z_a$ y $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_a$, el factor $(r^3 - r_c^3 u_{12}^\mu)$ aparece tanto en el denominador de la ecuación (2.49) como en el numerador y se cancela, de modo que la energía potencial para dos iones de la especie a puede ser escrita como

$$v^{\text{ind(s)}}(r) = -[u_{aa}^q(r)]^2 \frac{\alpha_a z_a^2 e^2}{r[r^3 + 2\alpha_a u_{12}^\mu(r)]}, \quad (2.51)$$

sin ninguna distancia crítica. A pesar de ello, las simulaciones MD para NaI fundido con sólo los aniones polarizables han mostrado que un PIM1sq puede no bastar para evitar la polarización catastrófica que se da en un PIM1e, como ocurre en uno de los PIM1sq estudiados en [25], en el que dos aniones se acercan a distancias a las cuales polarizan catastróficamente. Este problema se subsana si se utiliza un PIM1sq μ .

En la Tabla 2.2 se hace un listado de los PIM utilizados en simulaciones MD de diversos haluros alcalinos y de plata y cobre fundidos, y se especifica en cada caso si la polarización catastrófica se observa o no.

2.7 Cálculo de los momentos dipolares inducidos en un PIMs

Los métodos que se utilizan para calcular los momentos dipolares de los iones en un PIMs son los mismos que los analizados en el apartado 2.3 para un PIMe pero con ligeras modificaciones.

En este caso, la expresión en forma matricial del sistema de $3N$ ecuaciones lineales para los momentos dipolares es

$$\mathbf{A}' \cdot \boldsymbol{\mu} = \mathbf{E}^q, \quad (2.52)$$

donde $\mathbf{E}^q = (\mathbf{E}_1^q, \dots, \mathbf{E}_N^q)$, con $\mathbf{E}_i^q = \sum_{j \neq i} u_{ij}^q(r_{ij}) \mathbf{E}_{ij}^q$, y $\boldsymbol{\mu}$ es el vector de las $3N$ componentes de los momentos dipolares. La matriz $\mathbf{A}'$ está compuesta por las N^2 submatrices cuadradas 3×3 $\mathbf{A}'_{ij}$,

$$\mathbf{A}'_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{\alpha_i} \mathbf{I} - [1 - \delta_{ij}] u_{ij}^\mu(r_{ij}) \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{ij}). \quad (2.53)$$

Finalmente, los valores de los momentos dipolares se obtienen de manera exacta calculando la matriz inversa de $\mathbf{A}'$,

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{E}^q. \quad (2.54)$$

Por lo que respecta al método iterativo de predicción-corrección, el de un PIMs es casi idéntico al de un PIMe, sólo que esta vez los momentos dipolares en cada iteración se calculan, en lugar de mediante la ecuación (2.15), a partir de

$$\boldsymbol{\mu}_i^{(C)} = \alpha_i \sum_{j \neq i}^N [u_{ij}^q(r_{ij}) \mathbf{E}_{ij}^q + u_{ij}^\mu(r_{ij}) \mathbf{E}_{ij}^{\mu(P)}], \quad (2.55)$$

y el criterio de convergencia pasa a ser

$$\frac{\left| \sum_{j \neq i} u_{ij}^\mu(r_{ij}) (\mathbf{E}_{ij}^{\mu(C)} - \mathbf{E}_{ij}^{\mu(P)}) \right|^2}{\left| \sum_{j \neq i} u_{ij}^\mu(r_{ij}) \mathbf{E}_{ij}^{\mu(C)} \right|^2} \leq \Delta \quad (\forall i). \quad (2.56)$$

El número de iteraciones necesarias para alcanzar la convergencia varía drásticamente entre aquellos PIMs en que sólo una de las dos especies es polarizable, en los que es aproximadamente de 10 a 20 como en un PIMe, y aquellos en que ambas especies son polarizables, en cuyo caso el número de iteraciones crece hasta ser del orden de la centena. Por otro lado, hemos observado que en algunos PIM2sq y PIM2sq μ el método iterativo no converge en una pequeña fracción de los pasos de simulación (del orden del 1%), en los que los valores predichos de los momentos dipolares presentan oscilaciones inestables. En tales modelos hemos utilizado el proceso iterativo para los pasos en que converge, y el método exacto de inversión de la matriz para todos los demás.

El método del Lagrangiano extendido también es muy similar al resumido en el subapartado 2.3.3 para un PIMe. La única diferencia es que la energía U^{PIMe} debe ser substituida por la U^{PIMs} en el Lagrangiano (2.17), con lo que la evolución temporal de los momentos viene descrita ahora por

$$m_\mu \ddot{\boldsymbol{\mu}}_i = -\nabla_{\boldsymbol{\mu}_i} U^{\text{PIMs}} = \boldsymbol{\mu}_i / \alpha_i - \sum_{j \neq i}^N [u_{ij}^q(r_{ij}) \mathbf{E}_{ij}^q + u_{ij}^\mu(r_{ij}) \mathbf{E}_{ij}^\mu], \quad (2.57)$$

que de nuevo genera unos valores de $\boldsymbol{\mu}_i$ que no cumplen exactamente la relación constitutiva (2.25) pero que oscilan alrededor de ella durante largos periodos de tiempo y la cumplen en promedio.

Referencias

- [1] S. W. Rick and S. J. Stuart, in *Reviews in Computational Chemistry*, edited by K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Wiley, New York (2002).
- [2] B. G. Dick and A. W. Overhauser *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
- [3] M. Dixon and M. J. L. Sangster *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, L8 (1975).
- [4] M. Dixon and M. J. L. Sangster *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 909 (1976).
- [5] M. Dixon and M. J. L. Sangster *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, L5 (1976).
- [6] M. J. L. Sangster and M. Dixon *Adv. Phys.* **25**, 247 (1976).
- [7] G. Jacucci, I. R. McDonald and A. Rahman *Phys. Rev. A* **13**, 1581 (1976).
- [8] M. Dixon and M. J. Gillan *Phil. Mag. B* **43**, 1099 (1981).
- [9] M. Dixon *Phil. Mag. B* **47**, 509 (1983).
- [10] P. J. Mitchell and D. Fincham *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 1031 (1993).
- [11] S. W. Rick, S. J. Stuart and B. J. Berne *J. Chem. Phys.* **101**, 6141 (1994).
- [12] M. Wilson and P. A. Madden *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2687 (1993).
- [13] M. Wilson, P. A. Madden and B. J. Costa-Cabral *J. Phys. Chem.* **100**, 1227 (1996).
- [14] J. E. Mayer *J. Chem. Phys.* **1**, 327 (1933).
- [15] J. Trullàs, O. Alcaraz, L. E. González and M. Silbert *J. Phys. Chem. B* **107**, 282 (2003).
- [16] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford (1987).
- [17] F. J. Vesely *J. Comput. Phys.* **24**, 361 (1977).
- [18] M. Wilson and P. A. Madden *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 6833 (1993).
- [19] M. Wilson and P. A. Madden *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 159 (1994).
- [20] M. Wilson and P. A. Madden *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3033 (1994).
- [21] P. A. Madden, R. Heaton, A. Aguado and S. Jahn *J. Molec. Struct.: THEOCHEM* **771**, 9 (2006).
- [22] R. Car and M. Parrinello *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [23] M. Sprik and M. L. Klein *J. Chem. Phys.* **89**, 7556 (1988).
- [24] G. Pastore, E. Smargiassi and F. Buda *Phys. Rev. A* **44**, 6334 (1991).
- [25] O. Alcaraz, V. Bitrián and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **127**, 154508 (2007).
- [26] V. Bitrián and J. Trullàs *J. Phys. Chem. B* **110**, 7490 (2006).

- [27] V. Bitrián, J. Trullàs, M. Silbert, T. Enosaki, Y. Kawakita and S. Takeda *J. Chem. Phys.* **125**, 184510 (2006).
- [28] B. T. Thole *Chem. Phys.* **59**, 341 (1981).
- [29] P. A. Madden and M. Wilson *Chem. Soc. Rev.* **25**, 339 (1996).
- [30] Z. Akdeniz, G. Pastore and M. P. Tosi *Nuovo Cimento* **20**, 595 (1998).
- [31] Z. Akdeniz and M. P. Tosi *Z. Naturforsch.* **54**, 180 (1999).
- [32] R. Ruberto, G. Pastore and M. P. Tosi *Phys. Lett. A* **373**, 1083 (2009).
- [33] R. Ruberto, G. Pastore and M. P. Tosi *Physica B* **405**, 974 (2010).
- [34] P. W. Fowler and P. A. Madden *Phys. Rev. B* **31**, 5443 (1985).
- [35] M. Masia, M. Probst and R. Rey *J. Chem. Phys.* **123**, 164505 (2005).
- [36] C. J. Burnham, L. Jichen, S. S. Xantheas and M. Leslie *J. Chem. Phys.* **110**, 4566 (1999).
- [37] K. T. Tang and J. P. Toennies *J. Chem. Phys.* **80**, 3726 (1984).
- [38] P. A. Madden and M. Wilson *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, A95 (2000).
- [39] F. Hutchinson, M. Wilson and P. A. Madden *Mol. Phys.* **99**, 811 (2001).
- [40] A. Aguado, M. Wilson and P. A. Madden *J. Chem. Phys.* **115**, 8603 (2001).
- [41] A. Aguado, L. Bernasconi, S. Jahn and P. A. Madden *Faraday Discuss.* **124**, 171 (2003).
- [42] B. Morgan and P. A. Madden *J. Chem. Phys.* **120**, 1402 (2004).
- [43] N. Ohtori, M. Salanne and P. A. Madden *J. Chem. Phys.* **130**, 104507 (2009).
- [44] V. Sarou-Kanian, A. L. Rollet, M. Salanne, C. Simon, C. Bessada and P. A. Madden *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 11501 (2009).
- [45] V. Bitrián and J. Trullàs *J. Phys. Chem. B* **112**, 1718 (2008).

Capítulo 3

Modelos de ión polarizable para AgBr fundido. Efectos de la polarización inducida

En este capítulo presentamos los resultados de simulaciones MD de AgBr fundido utilizando dos modelos en los que los aniones son polarizables. Ambos están basados en un modelo de ión rígido con potencial de tipo VR (al que denominaremos simplemente RIM). En uno de ellos (PIM1e) sólo el campo eléctrico induce la polarización en los aniones, mientras que en el otro (PIM1sq) también se tiene en cuenta la polarización de corto alcance.

Este estudio ha sido publicado en *Journal of Physical Chemistry B* [1]. Su objetivo es determinar la influencia de la polarización inducida en las propiedades simuladas de AgBr fundido, y ver si el acuerdo con los resultados experimentales disponibles mejora al considerar modelos de ión polarizable.

3.1 Introducción

Hace unos años Tasseven *et al.* [2], siguiendo el procedimiento establecido por Vashishta y Rahman en sus trabajos sobre las fases α de AgI [3] y CuI [4], parametrizaron potenciales VR para AgCl y AgBr, y calcularon los correspondientes factores de estructura estáticos coherentes $S_c(k)$ mediante la aplicación de la teoría HNC (*Hypernetted Chain*). Sin embargo los $S_c(k)$ que obtuvieron no reproducen el pico principal muy ancho y con un ligero rizado de tres picos que muestran los obtenidos por difracción de neutrones [5,6] (ver la Figura 1.9).

Por la misma época, Wilson *et al.* [7] mostraron a partir de simulaciones MD que el triple rizado en el pico principal de $S_c(k)$ se pudo reproducir para AgCl, aunque de forma exagerada, si se utilizan PIM en los que los efectos de los momentos dipolares y cuadrupolares inducidos se añaden al potencial BMH propuesto por Mayer [8]. Este potencial de ión rígido predice una temperatura de fusión muy superior a la real, pero la adición de la polarización hace que esta temperatura disminuya. Sin embargo, los coeficientes de autodifusión que se obtienen son demasiado pequeños, y los valores de la conductividad iónica estimados a partir de la aproximación de Nernst-Einstein son significativamente menores que los experimentales.

Posteriormente, Trullàs *et al.* [9] mostraron que el triple rizado en el pico del factor de estructura de AgCl también se reproduce en simulaciones MD si los efectos de los momentos dipolares inducidos en los aniones son añadidos al potencial VR parametrizado en [2], aunque las simulaciones exageran este rasgo al igual que ocurre en [7]. Además, obtuvieron unos resultados para la conductividad bastante acordes con los valores experimentales.

El programa de simulación utilizado por el grupo de Trullàs en aquellas fechas sólo tenía en cuenta la polarización inducida por el campo eléctrico, es decir sólo permitía simular PIMe (ver Capítulo 2, en particular la Tabla 2.1), y por tanto no se podían estudiar sales en las que los cationes también fueran polarizables porque, como hemos visto en el apartado 2.4, en los PIM2e se produce la polarización catastrófica. En ese momento fue cuando se inició esta tesis, con el primer objetivo de ampliar el programa para poder simular también PIMs. De hecho, siguiendo las ideas de Wilson *et al.*, la primera versión ampliada únicamente contemplaba la posibilidad de simular

PIMsq, es decir aquellos modelos en los que la polarización de corto alcance amortigua la inducida por el campo eléctrico de las cargas puntuales, pero no la inducida por el campo de los dipolos puntuales asociados a cada ión. Esta primera versión es la que se aplicó para realizar el estudio de AgBr fundido que presentamos en este capítulo.

De igual manera que Wilson *et al.* [7] hicieron con AgCl, primero utilizamos el potencial BMH propuesto para AgBr por Mayer [8], pero comprobamos que, incluso tras añadir la polarización inducida de los iones de bromo, el sistema simulado no fundía en el estado termodinámico para el cual hay datos experimentales disponibles. Por esta razón los modelos de ión polarizable que estudiamos están basados en un potencial VR con el que la sal sí funde a la temperatura y densidad adecuadas. En dos de ellos se incluye sólo la polarización de los iones de bromo; en uno (PIM1e) es inducida únicamente por el campo eléctrico, mientras que en el otro (PIM1sq) también se tiene en cuenta la polarización de corto alcance. En un tercero (PIM2sq) los cationes también son polarizables tanto por el campo eléctrico como por las deformaciones de corto alcance. Sin embargo nos encontramos con que, tal como hemos comentado en el apartado 2.6, tras tandas de simulaciones bastante largas en PIM2sq se producía de forma inesperada la polarización catastrófica. Por esta razón los resultados que presentamos se limitan a PIM1e y PIM1sq, que comparamos con los obtenidos con el modelo de ión rígido del tipo VR (al que denominamos RIM en este capítulo).

3.2 Modelos de AgBr simulados

3.2.1 Modelo de ión rígido

Los modelos de AgBr que estudiamos se basan en el potencial efectivo a parejas que denominamos AgBr-VR7. Este potencial es del tipo VR y su forma funcional es

$$v_{ab}^{\text{VR}}(r) = v_{ab}^{\text{VR0}}(r) - \frac{P_{ab}}{r^4} \quad (3.1)$$

con

$$v_{ab}^{\text{VR0}}(r) = \frac{z_a z_b e^2}{r} + \frac{A(\sigma_a + \sigma_b)^n}{r^n} - \frac{C_{ab}}{r^6}, \quad (3.2)$$

donde n es el mismo para las tres interacciones, y

$$P_{ab} = \frac{1}{2}(\alpha_a z_b^2 + \alpha_b z_a^2) \quad \text{y} \quad C_{ab} = \frac{3}{2} \alpha_a \alpha_b E_a E_b / (E_a + E_b). \quad (3.3)$$

El significado físico de cada término está descrito en el apartado 1.2.2.

Los valores de los parámetros del potencial AgBr-VR7 son en parte diferentes a los del propuesto por Tasseven *et al* [2], al que llamamos AgBr-VR6 (ver Apendice C). Mientras que en AgBr-VR6 $n=6$, en AgBr-VR7 impusimos $n=7$. La razón de este cambio es que, en un trabajo sobre la mezcla de AgBr y AgI [10], para obtener de manera sencilla potenciales de interacción a partir de los de las sales puras, nos convino que $n=7$ para AgBr como en la formulación original de los potenciales VR para AgI [3,4].

Para parametrizar el potencial AgBr-VR7 seguimos el procedimiento de Vashishta y Rahman [3,4], utilizado también por el grupo de Silbert en [11] y [2]. Igual que en [2] asumimos $z_{\text{Ag}} = -z_{\text{Br}} = 0.66$ [12], $\alpha_{\text{Ag}} = 0$ (y por tanto $P_{\text{AgAg}} = 0$ y $C_{\text{AgAg}} = C_{\text{AgBr}} = 0$), $\alpha_{\text{Br}} = 4.16 \text{ \AA}^3$ [13], y $E_{\text{Br}} = 8.67 \text{ eV}$ [8].

Los radios iónicos $\sigma_{\text{Ag}} = 0.846 \text{ \AA}$ y $\sigma_{\text{Br}} = 2.042 \text{ \AA}$ fueron estimados a partir de las distancias entre iones vecinos en la red cristalina de sal gema, suponiendo que dos iones de bromo contiguos están en *contacto*, y que lo mismo ocurre con uno de bromo y otro de plata contiguos. Es decir, $2\sigma_{\text{Br}} = a_0/(2^{1/2})$ y $\sigma_{\text{Ag}} + \sigma_{\text{Br}} = a_0/2$ donde $a_0 = 5.7745 \text{ \AA}$ es la constante de red a temperatura ambiente [14].

Con todos los valores anteriores fijados sólo faltaba determinar el valor de A . Primero estimamos su valor imponiendo la minimización de la energía de la red cristalina cuando la constante de red toma su valor experimental a_0 . Las aproximaciones termodinámicas asumidas y las sumas sobre las redes de Bravais involucradas en este cálculo se encuentran en [15]. Sin embargo las simulaciones MD revelaron que el sistema no fundía a la temperatura y densidad experimentales. Por ello fuimos reduciendo el valor de A hasta $A = 0.1289 \text{ eV}$, para el cual el sistema funde en el estado termodinámico adecuado.

En este capítulo al modelo de ión rígido con el potencial AgBr-VR7 lo denominamos simplemente RIM. A pesar de las diferencias introducidas, los resultados obtenidos con él no difieren de manera significativa de los obtenidos con AgBr-VR6.

3.2.2 Modelos de ión polarizable

Como se argumenta en el apartado 2.2, los modelos de ión polarizable basados en potenciales VR se construyen añadiendo las interacciones debidas a la polarización inducida a las del potencial de ión rígido VR0 de la ecuación (3.2). Los valores de los parámetros de este potencial son los mismos que los del AgBr-VR7 (excepto $P_{ab} = 0$).

En la Tabla 3.1 se resumen las características de los tres modelos de ión polarizable con los que trabajamos. En PIM1e y PIM1sq, $\alpha_{\text{Ag}} = 0$ y $\alpha_{\text{Br}} = 4.16 \text{ \AA}^3$ [13], que son los mismos valores utilizados en la parametrización de AgBr-VR7. Pero mientras el primero es un PIMe, el segundo es un PIMsq en el que la longitud característica de las deformaciones de corto alcance que amortiguan la polarización inducida por el campo eléctrico de las cargas iónicas es igual a $\lambda^q = 2.33 \text{ \AA}$. Este valor es ligeramente mayor que el propuesto para AgCl por Wilson *et al.* [7], ya que $\sigma_{\text{Br}} > \sigma_{\text{Cl}}$. En el caso del tercer modelo, PIM2sq, ambas especies son polarizables con $\alpha_{\text{Ag}} = 1.67 \text{ \AA}^3$ [12] y $\alpha_{\text{Br}} = 4.16 \text{ \AA}^3$, y el valor de λ^q es el mismo que en PIM1sq. En ninguno de los tres modelos se tiene en cuenta la polarización de corto alcance que amortigua la inducida por el campo de los momentos dipolares, es decir $\lambda^\mu = 0$.

Tabla 3.1: Polarizabilidades y longitud característica de la polarización de corto alcance en los PIM para AgBr.

	α_{Ag}	α_{Br}	λ^q	λ^μ
PIM1e	0	$4.16 \text{ \AA}^3$	0	0
PIM1sq	0	$4.16 \text{ \AA}^3$	$2.33 \text{ \AA}$	0
PIM2sq	$1.67 \text{ \AA}^3$	$4.16 \text{ \AA}^3$	$2.33 \text{ \AA}$	0

3.3 Detalles de las simulaciones

Los distintos modelos de AgBr fueron simulados a 753 K y 883 K, con densidades iónicas $\rho_{\text{N}} = 0.0354 \text{ \AA}^{-3}$ y $\rho_{\text{N}} = 0.0346 \text{ \AA}^{-3}$ respectivamente [16].

Estas son las temperaturas a la cuales Inui *et al.* [6] realizaron sus experimentos de difracción de neutrones. La dependencia de los resultados con la temperatura es la esperada. A temperaturas más altas los picos de las funciones de distribución radial y de los factores de estructura parciales son más bajos y ligeramente más anchos, y los coeficientes de autodifusión y la conductividad iónica son mayores. Dado que estas diferencias no aportan demasiado a la discusión de las propiedades de la sal, y puesto que disponemos también de los datos experimentales del factor de estructura de Keen *et al.* a 703 K [17] y de Kawakita *et al.* a 773 K [18], sólo mostramos los resultados obtenidos a 753 K.

Las simulaciones MD las llevamos a cabo considerando $N = 1000$ iones (500 de cada especie) en una celda cúbica de lado L con condiciones periódicas de contorno. Utilizamos el algoritmo de Beeman para integrar las ecuaciones del movimiento con un paso de tiempo de 5×10^{-3} ps, y cada modelo se simuló en el equilibrio durante 10^6 pasos (5 ns). Los campos eléctricos y las energías y fuerzas electrostáticas se calcularon mediante el método de las sumas de Ewald. Todos los detalles acerca de las sumas de Ewald pueden encontrarse en [9]. Para obtener los momentos dipolares de los iones en cada configuración usamos el método iterativo de predicción y corrección, descrito en el apartado 2.3.2, con una precisión $\Delta \sim 10^{-4}$. La convergencia requiere unas 7 u 8 iteraciones en las simulaciones con PIM1e y PIM1sq, número que puede ascender a más de 40 en el caso de PIM2sq.

Para simular un líquido cerca del punto de fusión es importante disponer de una configuración en la que los iones exhiban un comportamiento líquido a partir de la cual iniciar el proceso de equilibrio a la temperatura y densidad deseadas. Para conseguirla partimos de una estructura de sal gema y la simulamos a una temperatura mayor y una densidad menor para asegurarnos de que el sistema funde. Después, simulamos a una temperatura cada vez menor y una densidad cada vez mayor, hasta llegar a los valores deseados. Para asegurar que el sistema es realmente líquido y no se solidifica, como observamos en el caso de modelos basados en el potencial BMH, a cada temperatura es necesario realizar tandas de simulación sucesivas del orden de 10^4 pasos, y comprobar que los coeficientes de autodifusión no disminuyen de una a otra.

Para comprobar que el sistema funde en todos los modelos, realizamos simulaciones preliminares con $N=216$ iones, mucho más rápidas que con $N=1000$. A pesar de que las funciones de distribución radial obtenidas con $N=216$ son prácticamente idénticas a las obtenidas con $N=1000$, es necesario utilizar un millar de partículas para calcular mejor los factores de estructura y los coeficientes de transporte.

Polarización catastrófica de PIM2sq

En el caso de PIM2sq, a pesar de que las simulaciones preliminares de 300×10^3 pasos (1.5 ns) con $N=216$ iones se mantenían estables, en aquellas con $N=1000$ se producía la polarización catastrófica al cabo de unos 20×10^3 pasos (0.1 ns). Más tarde comprobamos que esta también se observaba en simulaciones más largas con $N=216$.

Un análisis detallado de las configuraciones previas a la polarización catastrófica muestra que inicialmente hay un par de iones de signo opuesto, cuya separación es del orden de la típica entre primeros vecinos, con momentos dipolares bastante elevados y prácticamente paralelos. A partir de un determinado instante comienza un proceso de retroalimentación entre estos dos momentos dipolares y los de los iones de su entorno. Los primeros tienden a orientar a los segundos en su mismo sentido, y los segundos hacen crecer a su vez a los primeros. Este proceso provoca que, en cierto modo, la barrera que se observa en el caso de un catión y un anión aislados (ver la Figura 2.7) se reduzca, y que acabe produciéndose la polarización catastrófica. En este proceso llega un punto en que el método iterativo no converge y hay que aplicar el método exacto de inversión de la matriz descrito en 2.3.1.

Las simulaciones MD de AgCl fundido llevadas a término por Wilson *et al.* [7] usando un modelo equivalente a nuestro PIM2sq, pero basado en el potencial BMH, no detectaron la polarización catastrófica. Este hecho puede ser debido a una de las siguientes tres razones: (a) sólo usaron 216 iones y sus simulaciones no fueron lo suficientemente largas para detectar una configuración crítica; (b) el método del Lagrangiano extendido que aplican, descrito en 2.3.3, evita las configuraciones críticas; o (c) no hay configuraciones críticas en el PIM2sq que utilizaron para AgCl fundido. En nuestra opinión, la opción (a) parece la más plausible, seguida por la (b).

3.4 Estructura de AgBr fundido

A continuación analizamos las propiedades estructurales calculadas para RIM, PIM1e y PIM1sq. Como era previsible, PIM1sq exhibe rasgos estructurales intermedios entre los de RIM y PIM1e, pues la polarización de corto alcance cancela en buena medida los efectos de la polarización inducida por el campo eléctrico.

3.4.1 Funciones de distribución radial

En la Figura 3.1 se representan las funciones de distribución radial $g_{ab}(r)$ calculadas a 753 K. En los tres modelos se aprecia la estructura de capas alternadas de signo opuesto alrededor de un ión. Sin embargo, la ordenación de carga alrededor de un catión es menos marcada en PIM1e. Su $g_{\text{AgAg}}(r)$, cuyos picos son más bajos y sus valles menos profundos que en RIM y PIM1sq, no está en fase con $g_{\text{BrBr}}(r)$ ni en oposición de fase con $g_{\text{AgBr}}(r)$. Su primer pico, que se encuentra en 3.55 Å, está desplazado a menores distancias respecto a los de RIM y PIM1sq, ambos en 3.95 Å. Además, la $g_{\text{AgAg}}(r)$ de PIM1e tiene un segundo máximo en 5.50 Å, entre el primero y el segundo de $g_{\text{AgBr}}(r)$, es decir que alrededor de cada catión hay una doble capa de cationes entre la primera y la segunda capa de aniones. Y el tercer máximo está en 8.25 Å, más a la derecha que el segundo máximo de $g_{\text{BrBr}}(r)$ y el segundo mínimo de $g_{\text{AgBr}}(r)$.

Por su parte, la estructura anión-anión mostrada por $g_{\text{BrBr}}(r)$ es prácticamente la misma en los tres modelos. Esta similitud se puede explicar como resultado del empaquetamiento de los aniones. Estos, debido a su tamaño, mayor que el de los cationes, disponen de poco espacio para situarse y sólo pueden distribuirse de una determinada manera.

Así pues, pese a que en PIM1e sólo tenemos en cuenta la polarizabilidad de los aniones, es la estructura catión-catión la que se ve más afectada por las interacciones debidas a la polarización inducida. Los rasgos enumerados de la $g_{\text{AgAg}}(r)$ para PIM1e indican un apantallamiento de la repulsión electrostática entre cationes, cuyo origen analizamos con más detalle al final de este subapartado. El hecho de que un ión de plata en PIM1e pueda acercarse más a un catión vecino que en RIM implica que, a su vez, se está alejando de otros cationes de su primera capa. Es por esto que el primer pico de $g_{\text{AgAg}}(r)$ en RIM se descompone en dos máximos en el caso de PIM1e. El

de la izquierda (en 3.55 Å) corresponde a las parejas de cationes que se acercan, y el de la derecha (en 5.50 Å) a las parejas que se alejan.

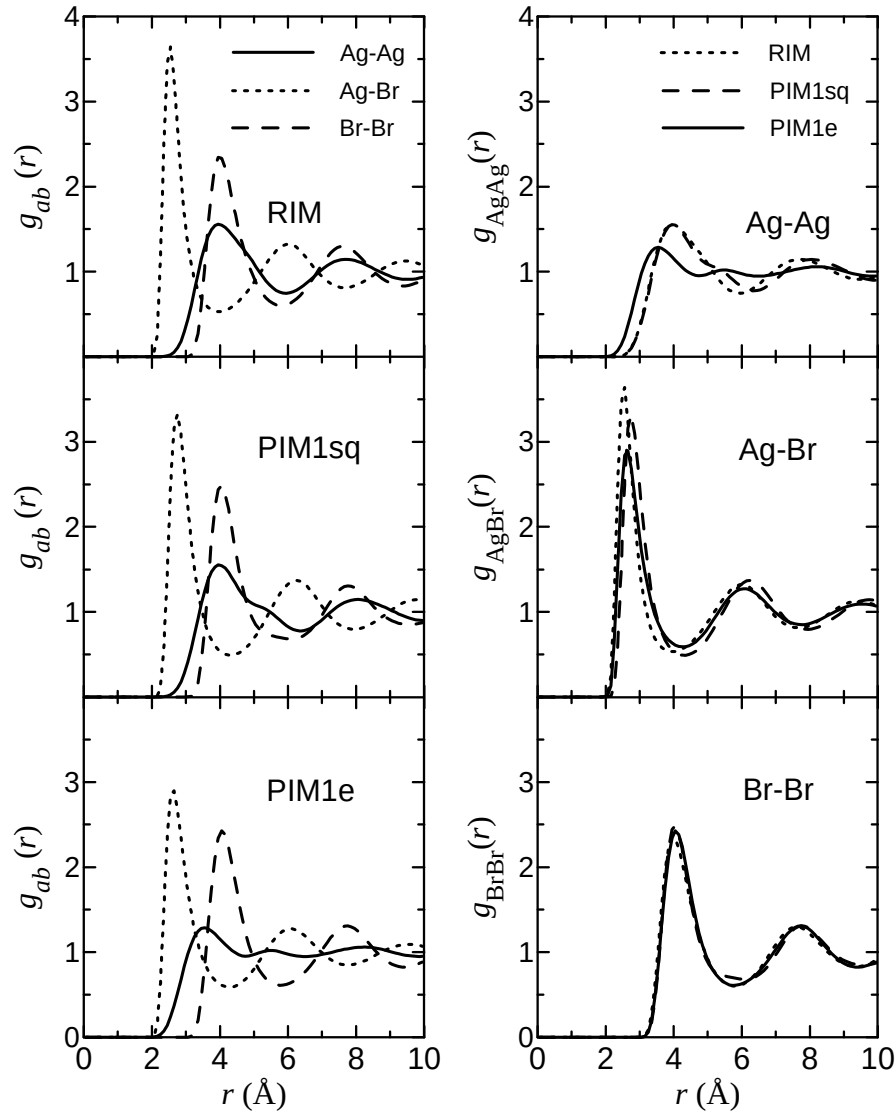


Figura 3.1: Funciones de distribución radial de AgBr fundido a 753 K. Izquierda: $g_{\text{AgAg}}(r)$ (curvas continuas), $g_{\text{AgBr}}(r)$ (curvas de puntos) y $g_{\text{BrBr}}(r)$ (curvas de trazos), para los tres modelos. Derecha: comparación de estas mismas funciones para RIM (curvas de puntos), PIM1sq (curvas de trazos) y PIM1e (curvas continuas).

Las estructuras para RIM y PIM1sq son similares, lo que indica que la polarización de corto alcance amortigua notablemente los efectos de los dipolos inducidos eléctricamente. No obstante, se observan las siguientes diferencias. La $g_{\text{AgAg}}(r)$ de PIM1sq muestra un *shoulder* aproximadamente en la misma posición del segundo máximo de PIM1e, y su primer mínimo y su segundo pico están ligeramente desplazados hacia la derecha respecto a los del RIM, lo que provoca un pequeño desfase entre $g_{\text{AgAg}}(r)$ y $g_{\text{BrBr}}(r)$. Además, el primer pico de $g_{\text{AgBr}}(r)$ en PIM1sq es más bajo que el de RIM, y está corrido a un valor de r mayor, 2.75 Å frente a 2.50 Å. Por su parte, el pico de $g_{\text{AgBr}}(r)$ para PIM1e, en 2.60 Å, es el más bajo.

Para entender las pequeñas diferencias entre las tres $g_{\text{AgBr}}(r)$ hay que tener en cuenta, además de los efectos de la polarización inducida, las diferencias entre los potenciales VR y VR0. La falta en $v_{\text{AgBr}}^{\text{VR0}}(r)$ del término $-P_{\text{AgBr}}/r^4$ hace que su mínimo se encuentre a una r mayor que el de $v_{\text{AgBr}}^{\text{VR}}(r)$, lo que explica que el primer pico de $g_{\text{AgBr}}(r)$ para PIM1sq esté a la derecha del obtenido con RIM. En el caso de PIM1e los momentos dipolares inducidos compensan en parte la falta de $-P_{\text{AgBr}}/r^4$ (recordemos que, como hemos visto en 2.4.2, en la energía de interacción entre un catión y un anión polarizable aislados se recupera este término), y el primer pico de su $g_{\text{AgBr}}(r)$ está más cerca del de RIM.

Apantallamiento de la repulsión entre cationes en PIM1e

Para entender cómo la polarización inducida en los aniones apantalla la repulsión entre cationes es ilustrativo estudiar el sistema de la Figura 3.2 formado por dos iones de plata equidistantes a uno de bromo polarizable. El ión de bromo es polarizado por los dos iones de plata, de modo que el extremo negativo de su dipolo es el más cercano a los cationes, y las líneas del campo eléctrico que crea son las representadas a la derecha en la Figura 3.2. La fuerza que el momento dipolar inducido μ_{Br} hace sobre cualquiera de los cationes viene dada por la expresión (D.63) del Apéndice D,

$$\mathbf{F}_{\text{Ag}}^{\text{qi}} = q_{\text{Ag}} \left(3 \frac{(\mu_{\text{Br}} \mathbf{r}_{\text{AgBr}}) \mathbf{r}_{\text{AgBr}}}{r_{\text{AgBr}}^5} - \frac{\mu_{\text{Br}}}{r_{\text{AgBr}}^3} \right), \quad (3.4)$$

donde $\mathbf{r}_{\text{AgBr}}$ es el vector que va desde el anión a uno de los dos cationes, y r_{AgBr} su módulo. El primer término dentro del paréntesis tiene dirección

radial, y el segundo es antiparalelo a μ_{Br} . Ambas contribuciones están representadas en la Figura 3.2 por vectores de trazo discontinuo. La fuerza resultante, de trazo continuo, hace que los dos iones de plata se acerquen entre sí, apantallando la repulsión electrostática entre ellos. La componente radial tiende a aproximarlos al ión de bromo, pero este efecto es apenas perceptible porque la contrarresta la fuerza repulsiva debida a $v_{\text{AgBr}}^{\text{VR0}}(r)$.

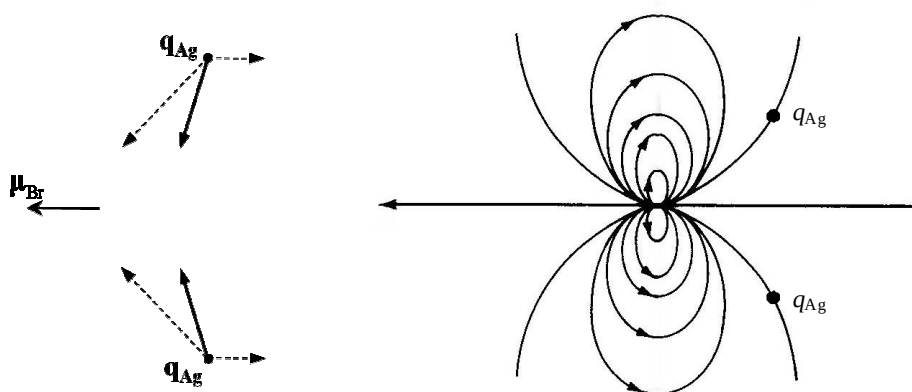


Figura 3.2: Izquierda: ión de bromo con μ_{Br} inducido por dos iones de plata. Los vectores de trazo continuo en las posiciones de los iones de plata indican las fuerzas que μ_{Br} ejerce sobre ellos, y los de trazo discontinuo son las dos contribuciones de la fuerza en la expresión (3.4). Derecha: líneas del campo eléctrico creado por μ_{Br} .

3.4.2 Distribución de los ángulos entre enlaces

Otra propiedad que ayuda a caracterizar la estructura es la distribución de los ángulos entre *enlaces*, definiendo un *enlace* como el vector que une dos iones de especies *a* y *b* cuya separación es menor que cierta distancia, que nosotros hemos asociado al primer mínimo de $g_{ab}(r)$. Por supuesto, no se trata de enlaces químicos sino de una definición puramente geométrica. En la Figura 3.3 se muestran las distribuciones del coseno del ángulo Ag-Br-Ag (el que forman los enlaces entre un ión de Br central y dos iones de Ag vecinos) y del Br-Br-Br (formado por los enlaces entre un ión de Br y dos iones vecinos de su misma especie).

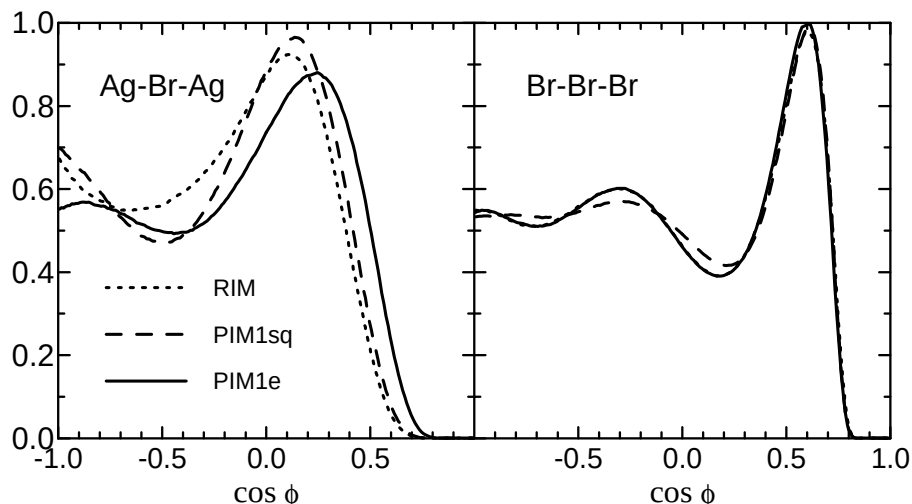


Figura 3.3: Distribución de probabilidad del coseno del ángulo ϕ formado por los enlaces entre un ión central de Br y (izquierda) dos iones de Ag vecinos (ángulo Ag-Br-Ag), (derecha) dos iones de Br vecinos (Br-Br-Br) para RIM (curvas de puntos), PIM1sq (curvas de trazos) y PIM1e (curvas continuas).

La distribución del ángulo Br-Br-Br confirma la similitud de la estructura de los iones de bromo en los tres modelos. Esta distribución muestra un pico correspondiente a un ángulo de $\sim 53^\circ$, resultado muy parecido al obtenido por Nield *et al.* [19] mediante simulaciones por *Reverse Monte Carlo* (RMC) a partir de datos de difracción de neutrones. Nield *et al.* asociaron este pico a una reminiscencia del ángulo de 60° que se obtiene en una red cristalina de sal gema como la que forma AgBr antes de fundir.

Por otro lado, la distribución del ángulo Ag-Br-Ag es diferente en función del modelo. La inclusión de la inducción de polarización tiende a desplazar la curva a ángulos menores (o cosenos mayores), lo que está en consonancia con lo dicho anteriormente acerca de la estructura de los cationes. En PIM1e, los iones de plata tienden a acercarse más entre sí, de modo que el ángulo Ag-Br-Ag es menor que en RIM.

3.4.3 Factores de estructura

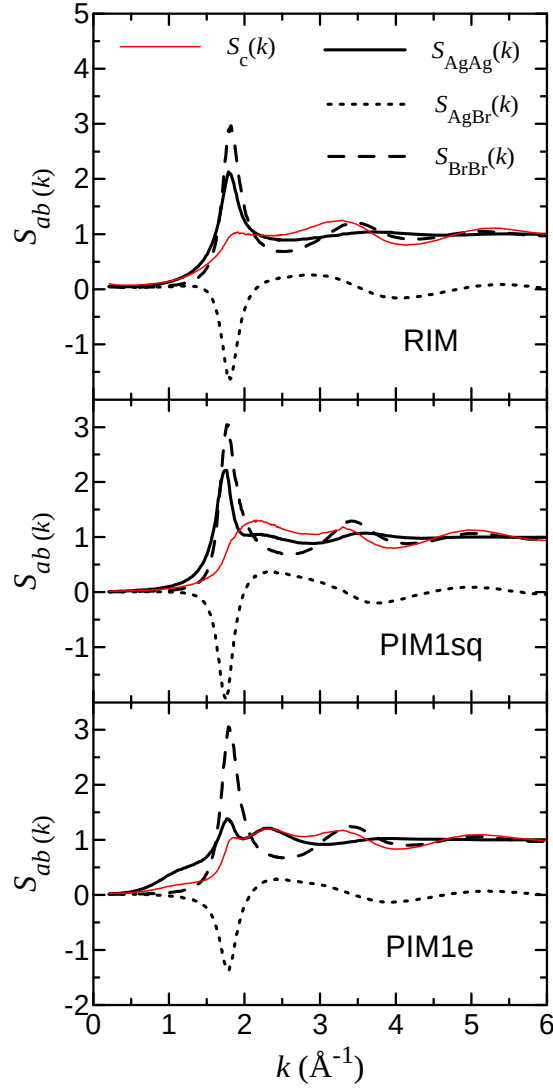


Figura 3.4: Factores de estructura parciales de AgBr fundido a 753 K para RIM, PIM1sq y PIM1e: $S_{\text{AgAg}}(k)$ (curvas continuas), $S_{\text{AgBr}}(k)$ (curvas de puntos) y $S_{\text{BrBr}}(k)$ (curvas de trazos). La curva fina roja es $S_c(k)$.

En la Figura 3.4 presentamos los factores de estructura parciales $S_{ab}(k)$, y en la Figura 3.5 los factores de estructura de Bhatia-Thornton $S_{ZZ}(k)$ y $S_{NN}(k)$, junto con $S_c(k)$. La ordenación de carga se refleja en el espacio recíproco en los picos de $S_{AgAg}(k)$, $S_{BrBr}(k)$ y $S_{ZZ}(k)$, y en el valle de $S_{AgBr}(k)$, todos ellos aproximadamente en el mismo número de onda $k_M \sim 2\pi/\lambda \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ asociado a la distancia $\lambda \sim 3.5 \text{ \AA}$ entre dos máximos consecutivos de las funciones de distribución radial.

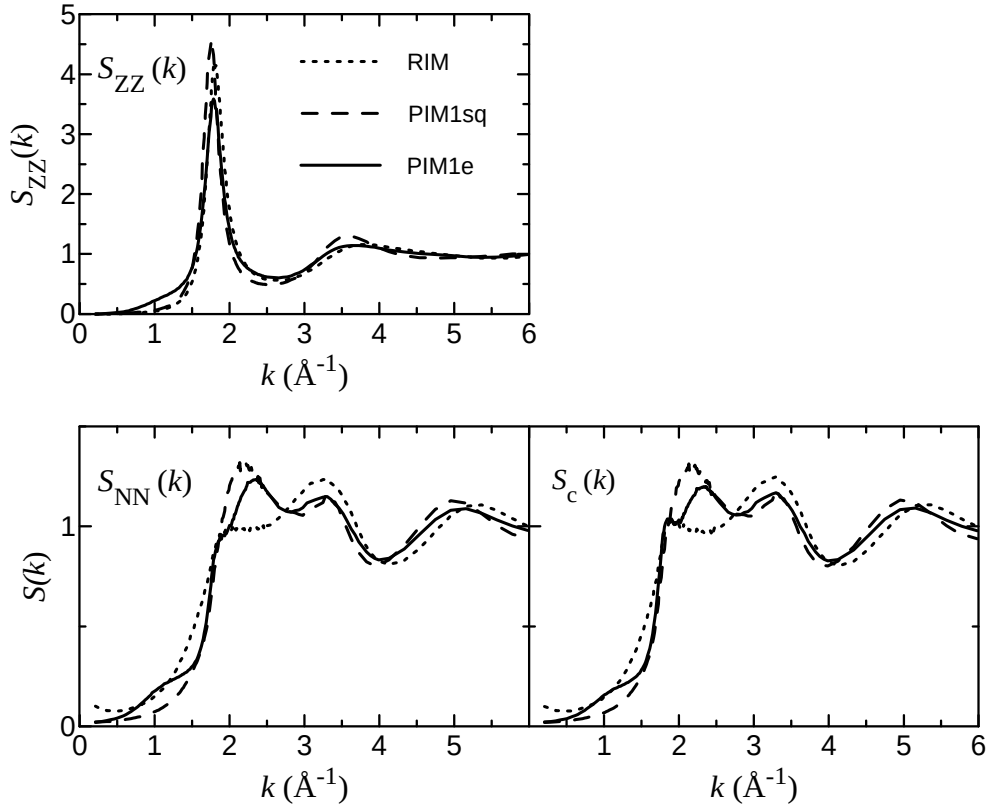


Figura 3.5: Factores de estructura de Bhatia-Thornton $S_{ZZ}(k)$ (panel superior) y $S_{NN}(k)$ (panel inferior izquierdo), y factor de estructura $S_c(k)$ (panel inferior derecho) de AgBr a 753 K para RIM (curvas de puntos), PIM1sq (curvas de trazos) y PIM1e (curvas continuas). Nótese la diferencia entre la escala vertical de la gráfica superior y la de las inferiores.

Como se desprende de la discusión precedente sobre las $g_{ab}(r)$, los $S_{\text{BrBr}}(k)$ de los tres modelos son muy parecidos, y las diferencias más acusadas son las que se observan entre los $S_{\text{AgAg}}(k)$. El primer pico de $S_{\text{AgAg}}(k)$ en PIM1e es más bajo que en los otros modelos. Esta es la razón, junto con las ligeras diferencias de profundidad del valle de $S_{\text{AgBr}}(k)$, por la cual el pico principal de $S_{\text{ZZ}}(k) = (1/2) [S_{\text{AgAg}}(k) + S_{\text{BrBr}}(k) - 2S_{\text{AgBr}}(k)]$, muy estrecho y pronunciado en cualquiera de los casos, es más bajo para PIM1e que para RIM y PIM1sq, poniendo de manifiesto que la ordenación de carga es menos marcada en PIM1e. De hecho, las oscilaciones en la $g_{\text{AgAg}}(r)$ de PIM1e con $\lambda \sim 3.5 \text{ \AA}$ sólo se detectan a partir de su tercer máximo.

En PIM1e, $S_{\text{AgAg}}(k)$ muestra otros dos rasgos distintivos: un *shoulder* en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, cuyo origen estructural analizaremos en el próximo capítulo, y un segundo máximo en $2.3 \text{ \AA}^{-1}$. Este segundo máximo, que como veremos más adelante es decisivo a la hora de justificar el triple rizado del pico principal de $S_c(k)$, está relacionado con la distancia $\lambda = 2.75 \text{ \AA}$ entre el segundo y el tercer pico de $g_{\text{AgAg}}(r)$, en 5.50 y $8.25 \text{ \AA}$ respectivamente. La $S_{\text{AgAg}}(k)$ de PIM1sq exhibe un *shoulder* en un valor de k parecido, $k \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$.

La forma de $S_{\text{NN}}(k) = (1/2) [S_{\text{AgAg}}(k) + S_{\text{BrBr}}(k) + 2S_{\text{AgBr}}(k)]$ depende de cancelaciones sutiles entre $[S_{\text{AgAg}}(k) + S_{\text{BrBr}}(k)]$ y $2S_{\text{AgBr}}(k)$, lo que conlleva que los rasgos de $S_{\text{NN}}(k)$ sean mucho menos pronunciados que los de $S_{\text{ZZ}}(k)$ (advértase el cambio de escala en la Figura 3.5). Como se deduce de la relación 1.31, dado que las longitudes de scattering coherente de las dos especies de la sal son parecidas, $b_{\text{Ag}} = 5.922 \text{ fm}$ y $b_{\text{Br}} = 6.795 \text{ fm}$ [20], $S_c(k)$ es muy similar a $S_{\text{NN}}(k)$ en los tres modelos. La única diferencia reseñable es que el *shoulder* que $S_{\text{NN}}(k)$ presenta en $k \sim k_M = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ para RIM y PIM1e pasa a ser un máximo relativo en $S_c(k)$.

En los tres modelos $S_c(k)$ tiene un pico principal ancho y bajo, situado entre el primer y el segundo máximo de $S_{\text{ZZ}}(k)$. Este pico exhibe dos máximos para RIM y PIM1sq. En cambio la $S_c(k)$ de PIM1e presenta, en el pico ancho que va desde $k \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ hasta $k \sim 3.3 \text{ \AA}^{-1}$, un rizado formado por tres máximos como ocurría también en los estudios de AgCl mediante modelos de ión polarizable [7,9]. El primero de ellos está aproximadamente en $k_M = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$, la posición del segundo coincide con la del segundo de $S_{\text{AgAg}}(k)$ en $2.3 \text{ \AA}^{-1}$, y el tercero se encuentra en una k muy similar a la del segundo máximo de $S_{\text{BrBr}}(k)$.

En la Figura 3.4 se representa $S_c(k)$ junto con los parciales, lo que permite relacionar los rasgos de uno con los de los otros. Por ejemplo, se ve con claridad que el máximo central de $S_c(k)$ para PIM1e está asociado al segundo máximo de $S_{AgAg}(k)$. Se advierte también que en la escala de los factores de estructura parciales los rasgos de $S_c(k)$ apenas se aprecian. Es necesario aumentar la escala como se hace en la Figura 3.5 para realzar sus características.

3.4.4 Comparación con propiedades estructurales experimentales

De los tres modelos simulados, el $S_c(k)$ que concuerda mejor con los datos experimentales es el de PIM1e, a pesar de que el rizado del pico principal, muy suave en los datos experimentales, está exagerado en los resultados de la simulación. En la Figura 3.6 se compara el $S_c(k)$ para PIM1e con los obtenidos a partir de experimentos de difracción de neutrones por Inui *et al.* a 753 K [6], Keen *et al.* a 703 K [17] y Kawakita *et al.* [18] a 773 K. El ancho pico principal de los resultados de Inui es más alto que el de los otros dos, siendo el de Kawakita el más bajo. Estas diferencias son probablemente debidas a las diferentes correcciones aplicadas en el análisis, principalmente en lo que respecta al *multiple scattering*. Mientras Inui *et al.* lo corrigieron haciendo uso de datos termodinámicos, Kawakita *et al.* utilizaron el método de Blech y Averbach [21]. (De hecho, poco después de ser publicados los resultados de haluros de plata y cobre del grupo de Inui [6,22], Shirakawa *et al.* [23] repitieron el análisis de los mismos datos modificando la corrección de *multiple scattering* y obtuvieron valores más bajos del pico principal). También se observan diferencias a k pequeñas, que podrían ser debidas a que la $S_c(k)$ de Inui, que en esta región es la más baja, fue renormalizada para que su valor de $S_c(0)$ coincidiera con el calculado a partir de datos termodinámicos. A pesar de las discrepancias, los tres $S_c(k)$ experimentales muestran un *shoulder* en $k \sim k_M$, tras el cual aumentan lentamente, exhibiendo un *shoulder* o un máximo muy suave aproximadamente en $k \sim 2.5 \text{ \AA}^{-1}$, hasta llegar al máximo absoluto en $k \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$. Estos tres rasgos son los que dan lugar al ligero rizado citado con anterioridad, menos evidente en este caso que en el de AgCl fundido (ver Figura 1.9).

En los datos experimentales de Keen se observa un *shoulder* a k 's pequeñas, parecido al que exhibe en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ el $S_c(k)$ simulado con PIM1e y que tiene su origen en el *shoulder* de $S_{AgAg}(k)$. A falta de datos a k 's menores, no sabemos si los altos valores que toma el $S_c(k)$ de Kawakita en

$k \rightarrow 0$ son parte de un *shoulder*, si se trata de un error asociado a la técnica utilizada (difractometría de tiempo de vuelo, que proporciona resultados poco fiables en esta región del dominio de las k), o si es consecuencia de no haber corregido el factor de estructura a k pequeñas [10].

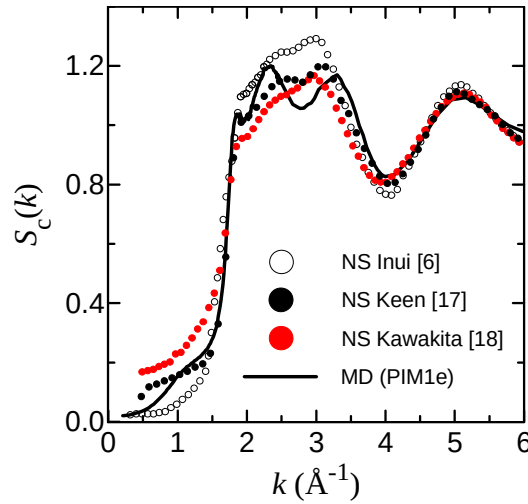


Figura 3.6: Factores de estructura $S_c(k)$ de AgBr fundido obtenidos a partir de experimentos de difracción de neutrones por Inui *et al.* [6] a 753 K (círculos blancos), Keen *et al.* [17] a 703 K (círculos negros) y Kawakita *et al.* [18] a 773 K (círculos rojos). La curva continua es el $S_c(k)$ obtenido en las simulaciones MD con PIM1e a 753 K.

Keen *et al.* [17], a partir del $S_c(k)$ extraído de la difracción de neutrones, realizaron simulaciones RMC (*Reverse Monte Carlo*) para obtener las tres funciones de distribución radial $g_{ab}(r)$. Por otro lado, Di Cicco *et al.* [24] determinaron el primer pico de $g_{\text{AgBr}}(r)$ para AgBr fundido a 725 K tras analizar los datos de sus experimentos de espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS). En la Figura 3.7 comparamos los resultados del primer pico de $g_{\text{AgBr}}(r)$ obtenido con estas dos técnicas con el de nuestras simulaciones MD con PIM1e. El pico más alto y estrecho corresponde a los datos EXAFS, que además muestran un mayor volumen excluido. La posición del primer pico en PIM1e es 2.60 Å, cercana a la de los datos RMC, 2.63 Å, y a la de los EXAFS, 2.67 Å, pero su altura es menor. El

hecho de que las $g_{\text{AgBr}}(r)$ experimentales presenten un mayor volumen excluido y sean más altas parece sugerir la conveniencia de utilizar una pared más repulsiva en la interacción Ag-Br del modelo.

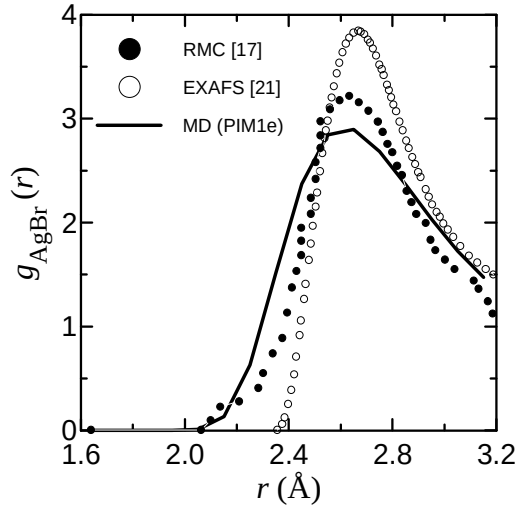


Figura 3.7: Funciones $g_{\text{AgBr}}(r)$ de AgBr fundido obtenidas mediante simulaciones RMC a 703 K a partir de datos de difracción de neutrones [17] (círculos negros) y mediante el análisis de datos EXAFS a 725 K [21] (círculos blancos). La curva continua corresponde a nuestras simulaciones MD con PIM1e a 753 K.

3.5 Transporte iónico en AgBr fundido

3.5.1 Autodifusión

En la Tabla 3.2 se incluyen los coeficientes de autodifusión D_a obtenidos para los distintos modelos de AgBr simulados a 753 K. En todos los casos los cationes, más pequeños que los aniones, se difunden más, con D_{Ag} unas dos (o más) veces mayor que D_{Br} , lo que recuerda en cierto modo el comportamiento en una fase superiónica.

El coeficiente de autodifusión de los cationes D_{Ag} es mayor en PIM1e que en RIM y PIM1sq, siendo el de este último el menor de los tres. La mayor difusividad de los iones de plata en PIM1e es consistente con el

hecho de que su $g_{\text{AgAg}}(r)$ es la menos estructurada, y se explica por la fuerza que el momento dipolar de un anión ejerce sobre un catión. Como se ve en la Figura 3.2, esta fuerza no es radial sino que se dirige hacia el extremo negativo del dipolo, y permite que los cationes eviten en cierta medida las colisiones con los aniones vecinos y se difundan con mayor facilidad entre sus intersticios. Esta fuerza apantalla además, como hemos visto, la repulsión entre cationes. Es decir, de alguna manera los dipolos inducidos en los aniones aumentan el espacio libre disponible para los cationes, que se difunden a través de canales *más rápidos* que en RIM. Este efecto no se manifiesta en PIM1sq debido al amortiguamiento de la polarización. D_{Ag} es menor en PIM1sq que en RIM porque la pared repulsiva de $v_{\text{AgBr}}^{\text{VR0}}(r)$, al no incluir el término $-P_{\text{AgBr}}/r^4$, está desplazada a r mayores que la de $v_{\text{AgBr}}^{\text{VR}}(r)$, de forma que el espacio libre para los cationes es menor en PIM1sq que en RIM.

Por lo que respecta a los aniones, su coeficiente D_{Br} es menor en los PIM que en RIM, lo que también está relacionado con el hecho de que el potencial VR0 de los PIM comporta que el tamaño efectivo de los aniones sea mayor que en RIM. La polarización inducida contribuye al aumento del D_{Br} en PIM1e respecto al de PIM1sq, pero no lo suficiente como para superar al de RIM.

Tabla 3.2: Coeficientes de autodifusión D_a y conductividades iónicas σ calculadas en las simulaciones MD de AgBr a 753 K.

	RIM	PIM1sq	PIM1e
$D_{\text{Ag}} (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$	3.85	2.34	5.00
$D_{\text{Br}} (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$	2.00	1.09	1.42
$\sigma (\Omega \text{ cm})^{-1}$	3.3 ^a	1.9 ^a	2.8 ^a
$\sigma_{\text{NE}} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	2.56	1.50	2.81
Δ	-0.30	-0.28	$\gtrsim 0$

^a Valor experimental de $\sigma = 2.97 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [16]

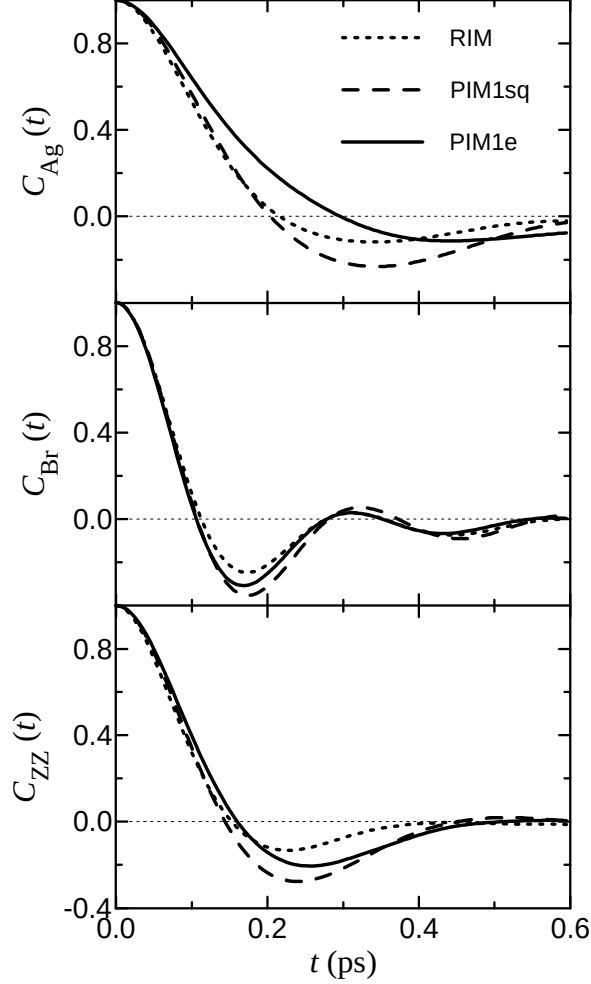


Figura 3.8: Funciones de autocorrelación de velocidades $C_{Ag}(t)$ (panel superior) y $C_{Br}(t)$ (panel central), y función de autocorrelación de la corriente de carga $C_{ZZ}(t)$ (panel inferior), de AgBr a 753 K para RIM (curvas de puntos), PIM1sq (curvas de trazos) y PIM1e (curvas continuas).

En la Figura 3.8 se comparan las funciones de autocorrelación de velocidades normalizadas $C_a(t) = \Lambda_a(t)/\Lambda_a(0)$. Su comportamiento es el característico de los haluros de plata y cobre expuesto en el apartado 1.4.1. En los tres modelos $C_{Br}(t)$ oscila tras el decaimiento inicial, ya que los aniones, mayores que los cationes, experimentan un movimiento de vibración en la doble caja formada temporalmente por los primeros vecinos

de signo opuesto y los primeros del mismo signo [25]. En cambio los cationes se difunden a través de la estructura altamente empaquetada de los aniones, de modo que $C_{Ag}(t)$ presenta un decaimiento más lento y un mínimo de *backscattering* bastante menos profundo. Este contraste entre $C_{Ag}(t)$ y $C_{Br}(t)$ se ve reforzado en este caso porque los iones de bromo son, además de más grandes, más ligeros que los de plata, lo que favorece el comportamiento vibratorio de los primeros.

El decaimiento inicial de $C_{Ag}(t)$ es prácticamente igual para RIM y PIM1sq, y sus mínimos de *backscattering* se encuentran aproximadamente en el mismo tiempo, aunque el segundo es más profundo. En cambio, la $C_{Ag}(t)$ para PIM1e exhibe la caída inicial más lenta y el *backscattering* menos profundo y a tiempos mayores. Estas características concuerdan con el aumento de la difusividad que comporta la inclusión de la polarización inducida y que ya hemos discutido antes. Por otro lado, las tres $C_{Br}(t)$ oscilan con prácticamente la misma frecuencia, y con un *backscattering* más pronunciado cuanto mayor es el valor de D_{Br} .

3.5.2 Conductividad iónica

Los valores obtenidos para la conductividad iónica σ están recogidos en la Tabla 3.2. Como en trabajos anteriores [9,2], y como hemos comentado en 1.4.2, en las ecuaciones (1.37)-(1.41) para el cálculo de σ hemos tomado $z = 1$ en las funciones $C_{zz}(t)$ y $Q_{zz}(t)$.

El valor de la conductividad obtenido con PIM1e, $2.8 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, está en buen acuerdo con el determinado experimentalmente [16], $2.97 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Por el contrario, el obtenido con RIM, $3.3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, es mayor, y el de PIM1sq, $1.9 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, menor. Estas relaciones pueden explicarse en términos de la forma de las funciones $C_{zz}(t) = \Lambda_{zz}(t)/\Lambda_{zz}(0)$ en la Figura 3.8. Cuanto más profundo es su mínimo, menor es la conductividad iónica.

En este punto hay que recalcar que conviene interpretar con prudencia la concordancia entre la conductividad iónica experimental y la obtenida en las simulaciones, ya que esta última depende fuertemente del potencial de ión rígido utilizado. Así, pequeños cambios en el potencial pueden propiciar, independientemente de que la polarización sea tenida en cuenta o no, cambios significativos en la conductividad calculada.

Atendiendo a la Tabla 3.2 vemos que σ es mayor que la aproximación de Nernst-Einstein, $\sigma_{NE} = \rho_N e^2 (D_+ + D_-)/2k_B T$, para RIM y para PIM1sq, y que son prácticamente iguales para PIM1e. Por tanto el parámetro Δ que indica el grado de discrepancia entre σ_{NE} y $\sigma = \sigma_{NE} (1 - \Delta)$, relacionado con las correlaciones entre velocidades de iones distintos, es $\Delta < 0$ para RIM y PIM1sq y $\Delta \gtrsim 0$ para PIM1e. Estos resultados están en la misma línea que los de simulaciones anteriores de haluros de plata y cobre fundidos usando RIM [2,26], en las que se obtuvieron sistemáticamente valores negativos de Δ , y de AgCl usando un PIMe, en las que $\Delta > 0$ [9]. Desafortunadamente no se dispone de datos experimentales sobre los coeficientes de autodifusión de estas sales, con la excepción del CuCl fundido (para el cual $\Delta > 0$) [27], con lo que los valores MD de Δ no pueden ser comparados con los experimentales.

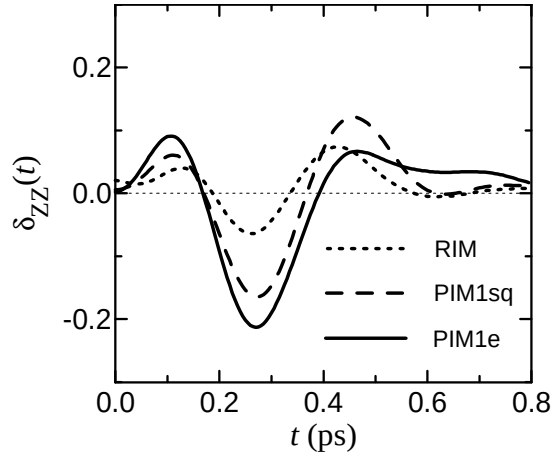


Figura 3.9: Función $\delta_{zz}(t)$ de AgBr a 753 K para RIM (curva de puntos), PIM1sq (curva de trazos) y PIM1e (curva continua).

En la Figura 3.9 se representa la función de correlación temporal $\delta_{zz}(t) = \{\Lambda_{zz}(t) - 1/2[\Lambda_+(t) + \Lambda_-(t)]\}/\Lambda_{zz}(0)$ definida en el apartado 1.4.2, que da cuenta de las correlaciones entre velocidades de iones distintos y cuya integral cambiada de signo es proporcional al parámetro Δ . Se advierte que en todos los casos $\delta_{zz}(t)$ comienza tomando valores positivos. Este comportamiento ha sido observado también en simulaciones MD de haluros

de cobre fundidos usando RIM [28], así como para AgCl fundido utilizando tanto RIM como PIM [9]. A pesar de que la forma de $\delta_{ZZ}(t)$ es similar en los tres modelos, las diferencias de amplitud de sus oscilaciones positivas y negativas hacen que sus integrales, y por tanto los valores de Δ , cambien.

3.6. Conclusiones

Hemos visto que en un modelo PIM2sq, en el que tanto los aniones como los cationes son polarizables, el amortiguamiento de la polarización inducida por el campo eléctrico de las cargas no garantiza evitar la polarización catastrófica. Esta se produce en configuraciones críticas poco probables pero que acaban dándose tras tandas de simulación largas. Como veremos en el próximo capítulo, esta anomalía puede resolverse si se contemplan modelos PIM2sq μ , en los que también se amortigua la polarización inducida por el campo eléctrico creado por los dipolos.

De los tres modelos de AgBr estudiados, PIM1e es el que mejor reproduce el factor de estructura $S_c(k)$ y la conductividad iónica experimentales. Este hecho indica que el papel jugado por la polarización inducida es importante en AgBr fundido y que no puede omitirse en su descripción.

El efecto más destacado de la polarización inducida en los aniones es el apantallamiento de la repulsión electrostática entre dos cationes vecinos, que permite que estos últimos se acerquen más de lo que lo harían en RIM. Entonces, la primera capa de cationes que rodea a un catión, en PIM1e se desdobla en dos, de modo que $g_{AgAg}(r)$ deja de estar en fase con $g_{BrBr}(r)$ y en oposición de fase con $g_{AgBr}(r)$ como ocurre en RIM.

En el espacio recíproco, la ordenación de carga menos marcada se pone de manifiesto en la disminución y ensanchamiento del pico principal del $S_{AgAg}(k)$ de PIM1e, que se traduce en un pico de $S_{ZZ}(k)$ menos pronunciado. $S_{AgAg}(k)$ exhibe además dos rasgos distintivos: la aparición de un *shoulder* en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, cuyo origen analizaremos en el siguiente capítulo, y un segundo máximo en $k \sim 2.3 \text{ \AA}^{-1}$. Este último está relacionado con la distancia entre el segundo y el tercer pico de $g_{AgAg}(r)$, y es el responsable de que $S_c(k)$ muestre en PIM1e un ancho pico principal con un triple rizado, que también está presente en los datos experimentales, aunque los resultados MD lo exageran.

Desde un punto de vista dinámico, la polarización inducida en los aniones deja, de algún modo, más espacio libre para que los cationes puedan difundirse mejor a través de la compacta estructura de los aniones (más grandes que los cationes).

Referencias

- [1] V. Bitrián and J. Trullàs *J. Phys. Chem. B* **110**, 7490 (2006).
- [2] Ç. Tasseven, J. Trullàs, O. Alcaraz, M. Silbert and A. Giró *J. Chem. Phys.* **106**, 7286 (1997).
- [3] P. Vashishta and A. Rahman *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1337 (1978).
- [4] P. Vashishta and A. Rahman, in *Fast Ion Transport in Solids* (p. 527), edited by P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdam (1979).
- [5] J. Y. Derrien and J. Dupuy *Phys. Chem. Liq.* **5**, 71 (1976).
- [6] M. Inui, S. Takeda, Y. Shirakawa, S. Tamaki, Y. Waseda and Y. Yamaguchi *J. Phys. Soc. Japan* **60**, 3025 (1991).
- [7] M. Wilson, P. A. Madden and B. J. Costa-Cabral *J. Phys. Chem.* **100**, 1227 (1996).
- [8] J. E. Mayer *J. Chem. Phys.* **1**, 327 (1933).
- [9] J. Trullàs, O. Alcaraz, L. E. González and M. Silbert *J. Phys. Chem. B* **107**, 282 (2003).
- [10] V. Bitrián, J. Trullàs, M. Silbert, T. Enosaki, Y. Kawakita and S. Takeda *J. Chem. Phys.* **125**, 184510 (2006).
- [11] A. J. Stafford, M. Silbert, J. Trullàs and A. Giró *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6631 (1990). Las Figuras 2 y 3 en esta referencia deben ser intercambiadas para coincidir con los pies de figura. Además, en la Tabla 1 el valor de α_x para AgI debería ser $6.52 \text{ \AA}^3$ y el de H_{xx} para CuI debería ser 399 en unidades de $e^2 \text{ \AA}^6 = 14.4 \text{ eV \AA}^7$.
- [12] M. Bucher *Phys. Rev. B* **30**, 947 (1984).
- [13] J. R. Tessman, A. H. Kahn and W. Shockley *Phys. Rev.* **92**, 890 (1953).
- [14] R. W. G Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1963).
- [15] M. P. Tosi, in *Solid State Physics: Advances in Research and Application* (vol. 16, p. 1), edited by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Academic, New York (1964).
- [16] G. J. Janz, F. W. Dampier, G. R. Lakshminarayanan, P. K. Lorenz and R. P. T. Tomkins, *Molten Salts*, National Bureau of Standards Reference Data Series N° 15, Washington DC (1968).
- [17] D. A. Keen, W. Hayes and R. L. McGreevy *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 2773 (1990).

- [18] Y. Kawakita, T. Enosaki, S. Takeda and K. Maruyama *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3035 (2007).
- [19] V. M. Nield, D. A. Keen, W. Hayes and R. L. McGreevy *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6703 (1992).
- [20] V. F. Sears *Neutron News* **3**, 26 (1992).
- [21] I. A. Blech and B. L. Averbach *Phys. Rev.* **137**, A1113 (1965).
- [22] Y. Shirakawa, M. Saito, S. Tamaki, M. Inui and S. Takeda *J. Phys. Soc. Japan* **60**, 2678 (1991).
- [23] Y. Shirakawa, S. Tamaki, T. Usuki, K. Sugiyama and Y. Waseda *J. Phys. Soc. Japan* **63**, 1814 (1994).
- [24] A. Di Cicco, M. Taglienti, M. Minicucci and A. Filipponi *Phys. Rev. B* **62**, 12001 (2000).
- [25] O. Alcaraz and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **113**, 10635 (2000).
- [26] J. Trullàs, A. Giró and M. Silbert *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 6643 (1990).
- [27] J. C. Poignet and M. J. Barbier *Electroch. Acta* **26**, 1429 (1981).
- [28] J. Trullàs and J. A. Padró *Phys. Rev. B* **55**, 12210 (1997).

Capítulo 4

Estudio de α -AgI y AgI fundido mediante simulaciones de iones polarizables

En este capítulo presentamos los resultados de simulaciones MD de AgI, tanto en la fase superiónica α (α -AgI) como en la líquida de sal fundida, utilizando dos modelos de ión polarizable. Ambos están basados en un modelo de ión rígido con un potencial VR (al que denominaremos simplemente RIM). En el primero (PIM1e) sólo los aniones son polarizables y se polarizan únicamente por el campo eléctrico, mientras que en el segundo (PIM2sq μ) los cationes también son polarizables y se tiene en cuenta la polarización de corto alcance.

Primero comprobamos que los modelos escogidos permiten reproducir el comportamiento superiónico de α -AgI, y estudiamos la influencia de la polarización inducida en la distribución espacial de los iones de plata en la red bcc que forman los de yodo.

En AgI fundido analizamos si la inclusión de la polarización inducida conduce a un mayor acuerdo con los datos experimentales, en particular con ciertos rasgos del factor de estructura experimental, como el prepico o la forma de su ancho pico principal, ausentes en los resultados obtenidos con modelos de ión rígido.

Los resultados presentados han sido publicados en *Journal of Chemical Physics* [1] y *Journal of Physical Chemistry B* [2].

4.1 Introducción

El ioduro de plata es considerado el prototipo de las sales superiónicas de tipo I [3], por lo que sus propiedades en estado sólido han sido ampliamente estudiadas [4,5]. Como hemos visto en el Capítulo 1, a temperatura ambiente coexisten la estructura cristalina de blenda de zinc (fase γ) y la de wurtzita (β). A 410 K la fase β pasa a ser la más estable de las dos, y a $T_c = 420$ K experimenta una transición de primer orden a la fase α , que lleva asociado un brusco aumento de la conductividad iónica de cuatro órdenes de magnitud. En la fase α , cuya celda unidad se representa en la Figura 4.1, los iones de iodo forman una red bcc, y los de plata se difunden a través de ella. Se ha mostrado experimentalmente, mediante la difracción de neutrones [6-8] y rayos X [6,9] y la espectroscopía de absorción de rayos X [10], que los iones de plata residen temporalmente en las posiciones tetraédricas situadas en las caras de las celdas cúbicas aniónicas. Se ha concluido que su movimiento difusivo se lleva a cabo mediante saltos entre posiciones tetraédricas adyacentes, fundamentalmente en las direcciones $\langle 110 \rangle$ a través de las posiciones trigonales, y de manera secundaria en las direcciones $\langle 100 \rangle$ a través de las octaédricas [4,5]. El elevado número de posiciones tetraédricas de que disponen los iones de plata posibilita su alta movilidad y la alta conductividad iónica σ de α -AgI. El valor de σ aumenta con la temperatura, desde $\sigma = 1.3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ en T_c hasta $\sigma = 2.6 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ en el punto de fusión $T_f = 829$ K, y decrece un 10% tras la fusión [11].

La simulación de las diversas fases de AgI ha sido muy útil para complementar los estudios experimentales. Uno de los primeros trabajos basados en simulaciones MD fue el de Vashishta y Rahman [12], en el que se propuso por primera vez un potencial VR, al que llamamos AgI-VR7 y cuya parametrización se recoge en el Apéndice C junto con la de los demás potenciales citados en este capítulo. Este potencial les permitió reproducir satisfactoriamente características experimentales de la fase α como la autodifusión de los cationes y su distribución espacial. Posteriormente, Parrinello, Rahman y Vashishta [13] parametrizaron otro potencial VR, al que denominamos AgI-PRV. Con él realizaron simulaciones MD en las que se permitía que el tamaño y la forma de la celda de simulación cambiaran con el tiempo, y lograron reproducir la transición de fase $\beta \leftrightarrow \alpha$. Mediante este mismo procedimiento y el mismo potencial, Tallon [14] obtuvo un diagrama de fases de AgI muy similar al experimental. AgI-PRV también

fue utilizado en simulaciones MD por Chiarotti *et al.* [15] para estudiar el movimiento de los cationes en la fase α , por Madden *et al.* [16] que sugirieron que la transición $\alpha \rightarrow \beta$ puede ser debida a un cierto mecanismo de ordenación de los cationes observado en las simulaciones, y por Keen *et al.* [17] en su trabajo acerca del comportamiento superiónico de AgI a altas presiones. Shimojo y Kobayashi [18] modificaron ligeramente los parámetros de AgI-PRV, para reproducir a la densidad experimental los mismos resultados de la fase α obtenidos por Parrinello *et al.* en [13], que habían utilizado una densidad menor. Al nuevo potencial propuesto por Shimojo y Kobayashi lo denominamos AgI-SK.

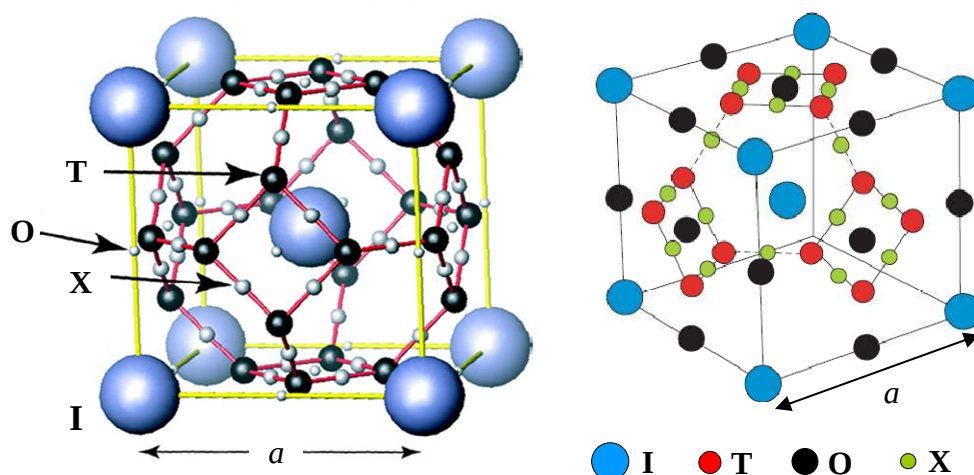


Figura 4.1: Dos esquemas de la celda unidad de α -AgI. Las esferas de radio mayor (azules en ambas figuras), situadas en los nudos de una red bcc, representan los iones de yodo (I). Las esferas negras en la figura de la izquierda, y las rojas en la de la derecha, corresponden a las posiciones tetraédricas (T). En el punto medio del segmento que une dos posiciones tetraédricas adyacentes hay una trigonal (X), y en el centro de cada cara o de cada arista de la celda, una octaédrica (O). La figura de la izquierda ha sido tomada de [4], y la de la derecha de [19].

Stafford y Silbert [20] fueron los primeros que utilizaron los potenciales VR en el estudio del AgI fundido. Estos autores usaron AgI-PRV para

calcular las funciones de distribución radial y los factores de estructura mediante la teoría HNC. Al cabo de poco tiempo se publicaron los primeros resultados de difracción de neutrones para AgI fundido [21], y se comprobó que el acuerdo con los cálculos teóricos de Stafford y Silbert para el factor de estructura coherente estático era relativamente satisfactorio. Las simulaciones MD con el mismo potencial [22,23] permitieron estudiar las propiedades de transporte iónico del líquido.

Sin embargo, los potenciales de ión rígido VR citados en los párrafos anteriores [18,20,22] no reproducen algunas de las propiedades más características del factor de estructura experimental del AgI fundido, como el prepico en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ y el pico principal ancho [24-27]. Dado que la inclusión de la polarización inducida mejora los resultados en AgCl [28,29] y AgBr [30], decidimos estudiar modelos de ión polarizable también para AgI, en concreto un PIM1e y un PIM2sq μ (ver la Tabla 2.1 del Capítulo 2). Los resultados de las simulaciones MD de estos modelos, tanto en la fase superiónica α -AgI como en AgI fundido, fueron publicados en [2] y son los que presentamos en esta tesis.

A diferencia de los modelos PIM2sq, en los que se produce de forma inesperada la polarización catastrófica en configuraciones poco probables pero inevitables (ver los apartados 2.6 y 3.3), en las simulaciones de PIM2sq μ no tiene lugar tal anomalía. Es decir, cuando las dos especies iónicas son polarizables, la polarización catastrófica se puede evitar si la polarización de corto alcance, además de amortiguar la inducida por el campo eléctrico de las cargas puntuales (PIM2sq), también amortigua la inducida por el campo de los dipolos puntuales asociados a los iones (PIM2sq μ).

4.2 Modelos de AgI simulados

En este capítulo estudiamos un modelo de ión rígido y dos polarizables basados en el primero. En el modelo de ión rígido las interacciones entre iones son las del potencial VR que denominamos AgI-SK (ver Apéndice C). Antes de decidir utilizar este potencial, también hicimos pruebas preliminares con AgI-PRV y AgI-VR7. A pesar de que las diferencias entre sus resultados no son demasiado significativas, concluimos que los modelos basados en AgI-SK son los que proporcionan un mejor acuerdo con los

datos experimentales disponibles. En este capítulo, al modelo de ión rígido con este último potencial lo denominamos RIM.

Los modelos de ión polarizable se construyen añadiendo las interacciones debidas a la polarización inducida a las del potencial a parejas de la forma VR0 idéntico a AgI-SK excepto en el valor de los parámetros P_{ab} , que son 0 (ver el apartado 2.2).

En la Tabla 4.1 se resumen los dos PIM estudiados. En ambos, la polarizabilidad de los iones de yodo es $\alpha_i = 6.12 \text{ \AA}^3$, que es el valor que, a partir de la relación (1.7), corresponde a los parámetros P_{ab} en AgI-SK. En PIM1e los cationes no son polarizables, $\alpha_{Ag} = 0$, y los momentos dipolares de los aniones son inducidos sólo por el campo eléctrico. En cambio en PIM2squ $\alpha_{Ag} = 1.67 \text{ \AA}^3$ [31], y se tiene en cuenta la polarización inducida por las deformaciones de corto alcance, para la cual se asume una longitud característica $\lambda = \lambda^q = \lambda^\mu = 1.86 \text{ \AA}$, igual para el amortiguamiento de la inducción por el campo eléctrico de las cargas y por el de los dipolos, y la misma para todas las interacciones. Este valor de λ se obtiene a partir de la expresión $\lambda = (\sigma_{Ag} + \sigma_i)/c$ propuesta por Hutchinson *et al.* en [32], donde σ_{Ag} y σ_i son los radios iónicos que aparecen en el potencial de ión rígido y $c = 1.48$ es el derivado del valor de λ utilizado por Wilson *et al.* en [28] para AgCl.

Tabla 4.1: Polarizabilidades y longitud característica de la polarización de corto alcance en los dos PIM para AgI considerados en este capítulo.

	α_{Ag}	α_i	λ^q	λ^μ
PIM1e	0	$6.12 \text{ \AA}^3$	0	0
PIM2squ	$1.67 \text{ \AA}^3$	$6.12 \text{ \AA}^3$	$1.86 \text{ \AA}$	$1.86 \text{ \AA}$

4.3 Detalles de las simulaciones

En todas las simulaciones MD situamos los iones en una celda cúbica con condiciones periódicas de contorno. Utilizamos un paso de tiempo de 5 fs para integrar las ecuaciones del movimiento mediante el método de

Beeman, durante 10^6 pasos de integración (5 ns) en el equilibrio. Los detalles del método de Ewald usado para calcular los términos de largo alcance son los mismos que los especificados en [29].

Las simulaciones de α -AgI las realizamos con $N=500$ iones, a una temperatura $T=573$ K y una densidad iónica $\rho_N=0.0306$ Å⁻³ [8]. Esta temperatura es la misma a la cual Cava *et al.* [7] llevaron a cabo sus experimentos de difracción de neutrones. En las simulaciones de esta fase tomamos configuraciones iniciales en las que los iones de yodo estaban situados en los nudos de una red bcc con un parámetro de red (lado de la celda unidad) $a=5.075$ Å igual al experimental [8], y los de plata en dos posiciones tetraédricas por celda unidad de α -AgI (o lo que es lo mismo, en 4 de los 24 sitios tetraédricos que aparecen en la Figura 4.1, ya que cada uno de ellos pertenece a dos celdas unidad contiguas). Para asegurarnos de que la posición inicial de los iones de plata no es relevante, hicimos diversas pruebas con otras configuraciones iniciales en las que los iones de plata estaban situados en posiciones trigonales u octaédricas, y comprobamos que efectivamente los resultados obtenidos en el equilibrio no variaban.

Las simulaciones de AgI fundido las llevamos a cabo a $T=923$ K y $\rho_N=0.0281$ Å⁻³ [33], el mismo estado termodinámico que en los experimentos de difracción de neutrones de Kawakita *et al.* [24]. Para obtener las configuraciones iniciales líquidas seguimos el mismo procedimiento comentado para AgBr en el apartado 3.3. Los resultados de AgI fundido que mostramos en esta tesis fueron obtenidos con $N=1000$ iones. Pese a que en [2] utilizamos $N=500$, posteriormente hicimos nuevas simulaciones con un millar de partículas para disminuir el mínimo valor de k accesible en el cálculo de los factores de estructura.

El tiempo computacional requerido por cada uno de los tres modelos es bastante distinto. En las simulaciones con $N=500$ iones, las tandas con PIM1e y PIM2squ tardan 1.5 y 12 veces más, respectivamente, que aquellas con RIM. El paso de $N=500$ a $N=1000$ comporta un aumento notable del tiempo de cálculo, que se multiplica por ~ 3 en el caso de RIM y PIM1e y por ~ 6 en PIM2squ. Así, las simulaciones con PIM2squ pasan a ser unas 24 veces más costosas que las de RIM, y 16 veces más que las de PIM1e. El hecho de que el incremento del tiempo al pasar de $N=500$ a $N=1000$ sea mayor en el caso de PIM2squ tiene que ver con el cálculo de los momentos

dipolares. En este último modelo, el método iterativo de predicción-corrección no converge en una pequeña fracción de los pasos, en los cuales es necesario recurrir al método exacto de inversión de la matriz, que es mucho más lento (ver el apartado 2.3). Esta fracción representa el 0.1% de los pasos totales si $N=500$, y aumenta hasta el 2% cuando $N=1000$. Además, en el resto de pasos en los que el método iterativo sí converge, las iteraciones necesarias para obtener los momentos con una precisión $\Delta = 10^{-6}$ pasan a ser de alrededor de 100 si $N=500$ a oscilar entre 100 y 300 si $N=1000$. Estos números contrastan con las ~ 15 iteraciones necesarias en PIM1e.

Además de los dos PIM de la Tabla 4.1, cuyos resultados analizaremos y compararemos con los de RIM en los apartados siguientes, también simulamos un PIM2sq con las mismas polarizabilidades que en PIM2squ y con $\lambda^q = 1.86 \text{ \AA}$ (y $\lambda^u = 0$). Como ya comentamos en los apartados 2.6 y 3.3, la polarización catastrófica se produce tras varias decenas de miles de pasos, de manera inesperada pero inevitable.

4.4 Estructura de α -AgI

Las simulaciones de los tres modelos (RIM, PIM1e y PIM2squ) reproducen el comportamiento superiónico de la fase α . En los tres casos se observa que los iones I^- no se difunden y permanecen vibrando térmicamente alrededor de sus posiciones iniciales en la red bcc, con un desplazamiento cuadrático medio de unos $0.2 \text{ \AA}^2$. Por el contrario, los iones de plata exhiben un comportamiento propio de un líquido, difundiéndose a través de la estructura que forman los aniones. Las propiedades de transporte iónico obtenidas para α -AgI las comentaremos en el apartado 4.7.

4.4.1 Distribución de los cationes en α -AgI

En las simulaciones de los tres modelos se observa que los iones de plata tienden a estar situados la mayor parte del tiempo en las caras de las celdas cúbicas de la red bcc aniónica. En la Figura 4.2 se muestra el mapa de la densidad media de los cationes en estas caras (más precisamente, en el interior de una lámina de grosor $a/16$ centrada en la cara). Los mapas de densidad resultantes son muy parecidos en los tres modelos, por lo que sólo mostramos uno de ellos. En él se aprecian regiones de mayor probabilidad

de ocupación alrededor de las cuatro posiciones tetraédricas (indicadas con una T) y, en menor medida, alrededor de las posiciones trigonales (X) y octaédricas (O).

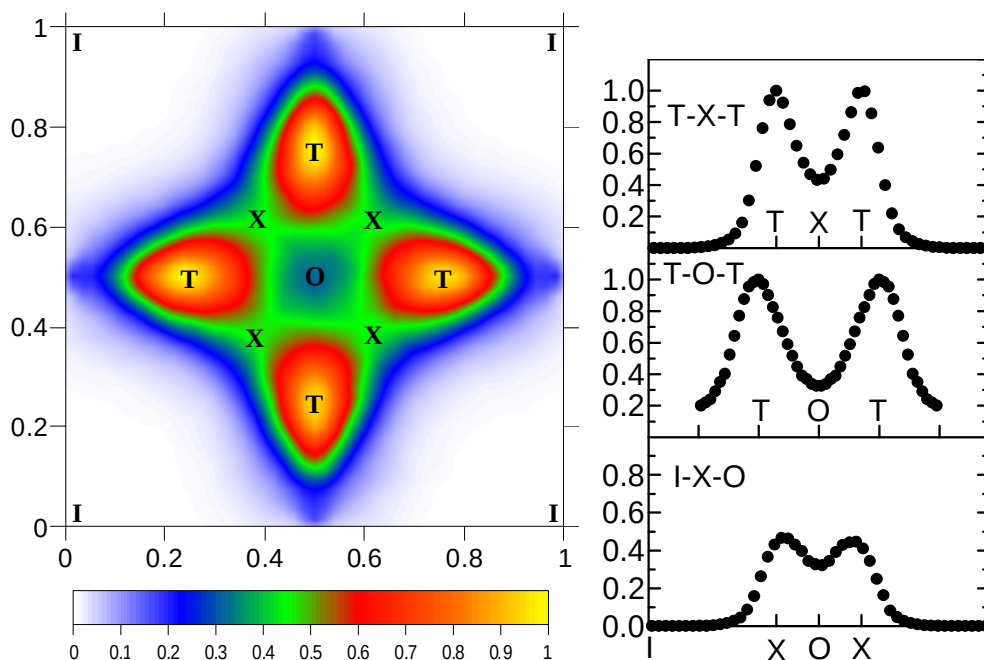


Figura 4.2: Izquierda: densidad media de cationes en una cara de la celda unidad de α -AgI, obtenida en las simulaciones de RIM a 573 K. Los iones de yodo (I) están situados en los cuatro vértices. La densidad se ha normalizado respecto a su valor máximo (amarillo), que se da en las posiciones tetraédricas (T), y las posiciones en los ejes se indican en unidades de a . Los sitios trigonales y octaédricos vienen indicados por X y O respectivamente. Derecha: perfiles de densidad en el segmento que une dos posiciones tetraédricas y una trigonal (T-X-T); dos tetraédricas y una octaédrica (T-O-T); y un anión, una trigonal y una octaédrica (I-X-O).

Si nos fijamos en los perfiles de densidad a la derecha de la Figura 4.2, vemos que en los segmentos T-X-T y T-O-T la ocupación en los sitios trigonales y octaédricos es mínima, lo que implica que los iones de plata no

residen en ellos sino que los utilizan como lugares de paso entre los tetraédricos. Este resultado es consistente con los estudios experimentales, que establecen que el movimiento difusivo de los cationes tiene lugar mediante saltos entre posiciones tetraédricas adyacentes, principalmente a través de las posiciones trigonales y en menor medida a través de las octaédricas [7,8,4,5]. Las posiciones trigonales son puntos de silla, ya que su densidad es mínima en el segmento T-X-T, pero máxima en el I-X-O; en cambio, las posiciones octaédricas son mínimos locales.

4.4.2 Funciones de distribución radial en α -AgI

Ni $g_{II}(r)$ ni $g_{AgI}(r)$ presentan diferencias significativas de un modelo a otro; las primeras son prácticamente idénticas y en las segundas sólo varía ligeramente la altura del primer pico. A la izquierda de la Figura 4.3 se muestran las funciones de distribución radial $g_{ab}(r)$ para PIM1e. En cambio sí se observan diferencias importantes entre las $g_{AgAg}(r)$ presentadas a la derecha para los tres modelos.

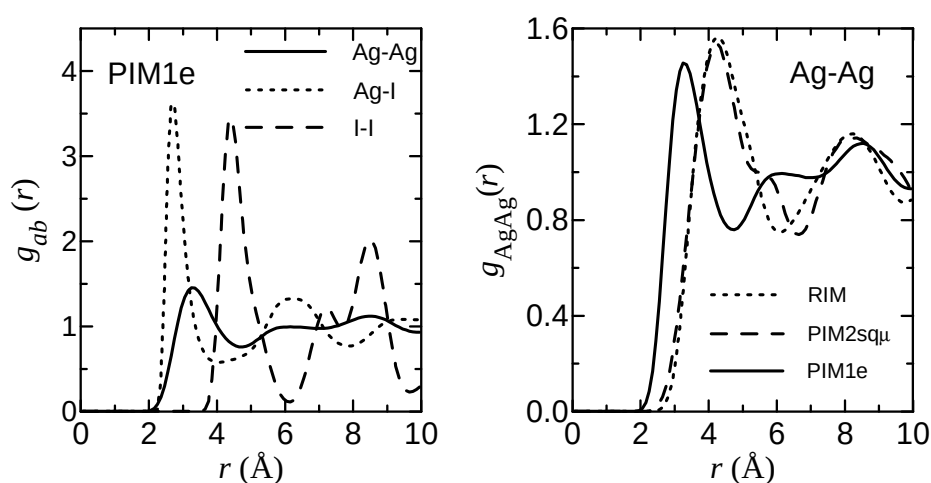


Figura 4.3: Izquierda: funciones de distribución radial de α -AgI a 573 K obtenidas con PIM1e: $g_{AgAg}(r)$ (curva continua), $g_{AgI}(r)$ (curva de puntos) y $g_{II}(r)$ (curva de trazos). Derecha: $g_{AgAg}(r)$ para RIM (curva de puntos), PIM1e (curva continua), y PIM2sqμ (curva de trazos). Adviértase la diferencia entre las escalas verticales de las dos gráficas.

La forma de $g_{II}(r)$ es la propia de una red bcc a altas temperaturas, en la cual la primera capa de 8 aniones que rodean a un anión, y la siguiente de 6, se confunden y dan lugar al primer pico de $g_{II}(r)$ en $a\sqrt{3}/2 = 4.4 \text{ \AA}$, con un número de coordinación igual a 14. Por su parte, el primer pico de $g_{AgI}(r)$ está en $2.7 \text{ \AA}$, muy cercano a la distancia entre un anión y un catión en una de las posiciones tetraédrica más cercanas ($a\sqrt{5}/4 = 2.8 \text{ \AA}$), y su número de coordinación es 4.

Por lo que respecta a las $g_{AgAg}(r)$, la diferencia más notable es que en PIM1e el primer pico está en $3.2 \text{ \AA}$, desplazado a la izquierda respecto a los de RIM y PIM2squ, que se encuentran en $4.3 \text{ \AA}$, casi la misma posición del primer pico de $g_{II}(r)$. Como discutimos en el apartado 3.4.1, este desplazamiento es debido al apantallamiento de la repulsión entre los iones de plata como consecuencia de la inducción de polarización en los aniones, que les permite acercarse más. La segunda diferencia es que la $g_{AgAg}(r)$ de PIM1e tiene un *shoulder* (en realidad un máximo muy poco pronunciado) en $\sim 6 \text{ \AA}$. En el caso de PIM2squ, aunque la posición del primer pico es muy cercana a la de RIM a causa de los efectos amortiguadores de la polarización de corto alcance, también se observa un *shoulder* aproximadamente en la misma posición del *shoulder* de PIM1e.

La forma de $g_{AgAg}(r)$ se puede relacionar con la ocupación de las posiciones tetraédricas indicadas en la Figura 4.4. En los tres modelos existe una probabilidad nula de que dos iones de plata estén separados una distancia inferior a $1.8 \text{ \AA}$, lo cual excluye la ocupación simultánea de dos posiciones tetraédricas vecinas. La posición en $4.3 \text{ \AA}$ del primer pico de $g_{AgAg}(r)$ en RIM y PIM2squ es aproximadamente la separación entre dos posiciones tetraédricas unidas por el vector $(1/2, 1/2, 1/2)a$, $a\sqrt{3}/2 = 4.4 \text{ \AA}$ (por ejemplo, los sitios 0 y 2 de la Figura 4.4). De entre todas las maneras de distribuir dos cationes por celda unidad en los sitios tetraédricos, esta es la máxima separación posible. En cambio, el primer pico en $3.2 \text{ \AA}$ para PIM1e implica que dos iones de plata vecinos tienden a localizarse alrededor de sitios tetraédricos unidos por $(1/2, 1/4, 1/4)a$, o vectores equivalentes del mismo módulo, separados una distancia $a\sqrt{6}/4 = 3.1 \text{ \AA}$ (por ejemplo, los sitios 0 y 1 de la Figura 4.4).

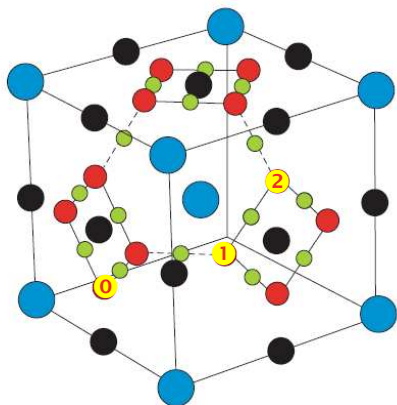


Figura 4.4: La distancia entre los sitios tetraédricos 0 y 1 es la típica entre dos iones de plata vecinos en PIM1e. La distancia entre 0 y 2 es la típica en RIM y PIM2squ.

El análisis RMC (*Reverse Monte Carlo*) realizado por Nield *et al.* [8] a partir de datos experimentales de difracción de neutrones, así como las simulaciones *ab initio* MD llevadas a cabo por Wood y Marzari [34] también presentan un primer pico de $g_{\text{AgAg}}(r)$ alrededor de 3 Å. Sin embargo, Nield *et al.* obtuvieron además un segundo pico en aproximadamente la misma posición del primer pico de $g_{\text{AgAg}}(r)$ en RIM y PIM2squ, ~ 4.3 Å. El hecho de obtener dos picos de $g_{++}(r)$, uno a la misma distancia que el primero de $g_{--}(r)$ y otro a una r menor, es una constante en las simulaciones RMC de haluros de plata y cobre del grupo de McGreevy. Por ejemplo, este rasgo fue obtenido por estos autores en sus trabajos sobre las fases sólidas de CuBr [35] y CuI [36] y sobre AgBr [37]. En el artículo acerca de CuI, los autores mostraron además que el pico a r menor no se reproduce en simulaciones MD con un modelo de ión rígido [38], lo que está en consonancia con nuestros resultados para α -AgI e indica que su origen puede estar relacionado con los efectos de la polarización.

4.4.3 Distribución de los ángulos entre enlaces en α -AgI

Otra manera de caracterizar la estructura es mediante la distribución de probabilidad de los ángulos entre *enlaces* mostrada en la Figura 4.5. Adoptamos para ello la definición de *enlace* descrita en 3.4.2. El ángulo I-I-I es el formado por los *enlaces* entre un ión central de yodo y dos vecinos de su misma especie, y Ag-I-Ag es el que forman los *enlaces* entre un ión central de yodo y dos iones de plata vecinos. Como era de esperar, la distribución del ángulo I-I-I es casi idéntica para los tres modelos, ya que en

los tres corresponde a una red bcc a temperaturas altas. Por el contrario, la distribución de Ag-I-Ag es diferente en cada modelo. La de PIM1e es máxima en $\sim 70^\circ$, cerca de 66° , que es el ángulo que forman dos posiciones tetraédricas separadas por el vector $(1/2, 1/4, 1/4)a$, o uno equivalente, y un ión de yodo primer vecino de las dos (por ejemplo, los sitios 0 y 1 de la Figura 4.4 y el anión central). En cambio, las de RIM y PIM2sqμ presentan un máximo en $\sim 100^\circ$ y $\sim 96^\circ$ respectivamente. Estos ángulos son parecidos al de 101° que forman dos sitios tetraédricos separados por $(1/2, 1/2, 1/2)a$ y un anión primer vecino de ambos (como los sitios 0 y 2 y el anión central de la Figura 4.4). Por tanto, estas distribuciones angulares confirman lo concluido anteriormente a partir de las funciones de $g_{\text{AgAg}}(r)$.

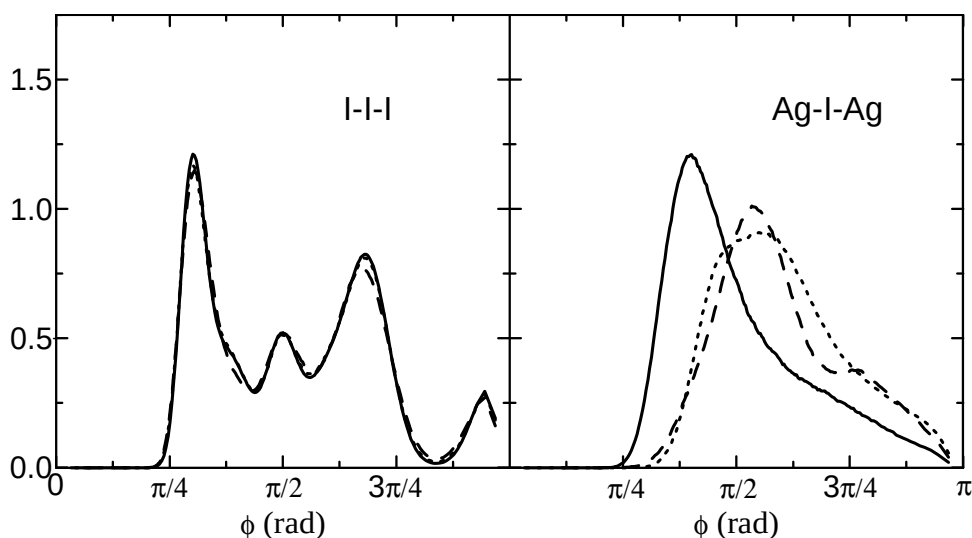


Figura 4.5: Distribuciones de probabilidad de los ángulos ϕ formados por los enlaces entre un ión de yodo y (izquierda) dos iones de yodo vecinos, I-I-I, o (derecha) dos iones de plata vecinos, Ag-I-Ag, obtenidas para α -AgI a 573 K con RIM (curvas de puntos), PIM1e (curvas continuas) y PIM2sqμ (curvas de trazos).

4.5 Estructura de AgI fundido

4.5.1 Funciones de distribución radial

Las funciones de distribución radial $g_{ab}(r)$ obtenidas para AgI fundido se muestran en la Figura 4.6. La forma de $g_{II}(r)$ ya no es la correspondiente a una red cristalina como en α -AgI, sino la típica de las $g_{ab}(r)$ de un líquido. La altura de los picos y la profundidad de los mínimos de $g_{AgAg}(r)$ y $g_{AgI}(r)$ disminuyen apreciablemente respecto a los de la fase α , una consecuencia lógica del aumento de la temperatura y la disminución de la densidad.

La forma de las $g_{ab}(r)$ de los tres modelos es cualitativamente parecida a la descrita para AgBr fundido en el apartado 3.4.1 (pero con I en lugar de Br). $g_{II}(r)$ es casi idéntica en los tres casos, y las únicas diferencias apreciables entre las $g_{AgI}(r)$ atañen a la altura del primer pico, más alto en RIM, y a su posición: 2.65 Å en RIM, 2.70 Å en PIM1e y 2.80 Å en PIM2squ. Este ligero corrimiento del primer pico de $g_{AgI}(r)$ en los PIM respecto a RIM se explica por el mayor tamaño efectivo de los iones en el potencial VR0 (sin el término $-P_{AgI}/r^4$), compensado en parte en PIM1e por la polarización inducida.

Por su parte, las $g_{AgAg}(r)$ presentan una estructura mucho menos marcada que las $g_{II}(r)$, y muestran una elevada penetración de los cationes en la primera capa de aniones que rodea a otro catión. Esta penetración es mayor que en AgBr, hasta el punto que en los dos PIM la cola a r pequeñas de $g_{AgAg}(r)$ interseca la de $g_{AgI}(r)$. Como ocurre en AgBr fundido y α -AgI, y como consecuencia del apantallamiento de la repulsión electrostática entre cationes debido a la polarización inducida en los aniones, la $g_{AgAg}(r)$ de PIM1e tiene su primer pico desplazado hacia la izquierda, en 3.45 Å, corrido casi 1 Å respecto al de RIM y al primer pico de $g_{II}(r)$, que se encuentran en 4.35 Å. Además, como se aprecia en el recuadro interior de la Figura 4.6, la $g_{AgAg}(r)$ de PIM1e exhibe un segundo máximo en 5.85 Å, entre el primer y segundo pico de $g_{AgI}(r)$, en una posición muy cercana a la del *shoulder* de $g_{AgAg}(r)$ en la fase α . En conjunto, la $g_{AgAg}(r)$ de PIM1e deja de estar en fase con $g_{II}(r)$ y en oposición de fase con $g_{AgI}(r)$.

El comportamiento de $g_{AgAg}(r)$ en PIM2squ es intermedio al de los otros dos modelos, ya que su primer pico está en 4.10 Å, la intensidad de sus oscilaciones posteriores es mayor que en PIM1e pero menor que en RIM, y exhibe un *shoulder* a $r \sim 5.5$ Å, cerca del segundo máximo en PIM1e.

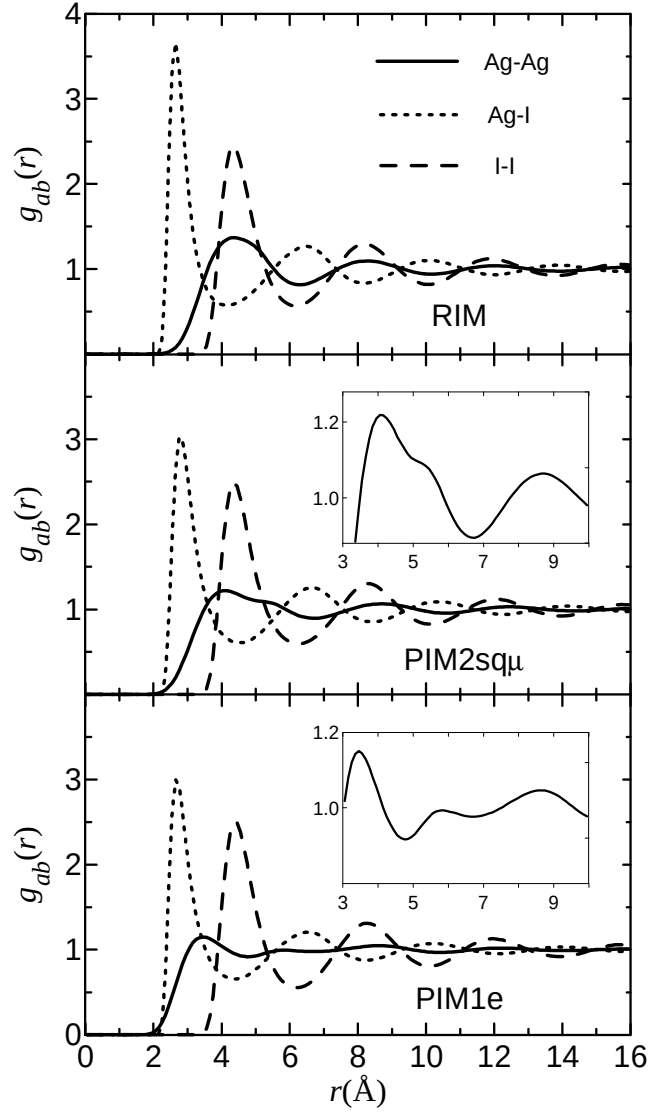


Figura 4.6: Funciones de distribución radial de AgI fundido a 923 K para RIM (panel superior), PIM2sqμ (panel central) y PIM1e (panel inferior): $g_{\text{AgAg}}(r)$ (curvas continuas), $g_{\text{AgI}}(r)$ (curvas de puntos) y $g_{\text{II}}(r)$ (curvas de trazos). En los recuadros interiores se muestran con mayor detalle las $g_{\text{AgAg}}(r)$ para PIM2sqμ y PIM1e.

Si se comparan las $g_{ab}(r)$ para AgI y AgBr fundidos se observa que los picos en AgI están desplazados a r mayores que en AgBr, puesto que el tamaño de los iones de iodo es mayor que el de los de bromo (y la densidad de partículas es menor en AgI). La única excepción es la $g_{\text{AgAg}}(r)$ de PIM1e, cuyo primer pico en AgI se encuentra a la izquierda del de AgBr. Este hecho se explica probablemente porque $\alpha_{\text{I}} > \alpha_{\text{Br}}$ y el apantallamiento de la repulsión entre cationes es más intenso en AgI.

4.5.2 Factores de estructura

El comportamiento cualitativo de los factores de estructura parciales $S_{ab}(k)$ representados en la Figura 4.7 es parecido al descrito en el apartado 3.4.3 para AgBr fundido. El pico o valle principal en el número de onda $k_{\text{M}} \sim 2\pi/\lambda \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ está asociado a la distancia $\lambda \sim 3.7 \text{ \AA}$ entre oscilaciones consecutivas de las $g_{ab}(r)$. Mientras que los $S_{\text{II}}(k)$ son casi idénticos en los tres modelos, y los $S_{\text{AgI}}(k)$ muy parecidos, los $S_{\text{AgAg}}(k)$ presentan diferencias destacables.

El pico de $S_{\text{AgAg}}(k)$ en k_{M} es mucho más bajo en PIM1e que en RIM, como consecuencia de la estructura menos marcada de los cationes en PIM1e y del hecho que las oscilaciones de longitud de onda igual a $3.7 \text{ \AA}$ en su $g_{\text{AgAg}}(r)$ sólo se detectan a partir del tercer máximo. Además, el $S_{\text{AgAg}}(k)$ de PIM1e presenta un segundo máximo en $k = 2.25 \text{ \AA}^{-1}$, más ancho y ligeramente más alto que el de k_{M} , asociado a la separación entre el segundo y el tercer máximo de su $g_{\text{AgAg}}(r)$, en 5.85 y $8.65 \text{ \AA}$ respectivamente. También en PIM2squ se observa un segundo máximo tras el pico principal, más bajo que el de PIM1e y ligeramente desplazado hacia la izquierda.

Pero sin duda el rasgo más llamativo de $S_{\text{AgAg}}(k)$ en PIM1e es el prepico que exhibe en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, que no se observa ni en RIM ni en PIM2squ. Tampoco está presente en las simulaciones de AgCl [29] y AgBr fundidos utilizando PIM1e. En las de AgBr aparece en su lugar un *shoulder*, que sólo se intuye en las de AgCl. En este punto conviene precisar que la diferencia entre el prepico de $S_{\text{AgAg}}(k)$ en el PIM1e de AgI y el *shoulder* en el de AgBr es que el primero tiene un máximo relativo (apenas perceptible, eso sí) y el segundo no. En el apartado 4.6 discutiremos el origen del prepico en AgI, que señala la existencia de una ordenación de medio alcance.

En su trabajo sobre AgI fundido mediante simulaciones *ab initio*,

Shimojo *et al.* [39] obtuvieron un $S_{\text{AgAg}}(k)$ muy parecido al de PIM1e. Como se ve en la Figura 4.7, los resultados de Shimojo presentan un *shoulder* en una posición muy parecida a la del prepico. Nuestros resultados para $S_{\text{AgI}}(k)$ y $S_{\text{II}}(k)$ también son similares a los suyos, aunque el valle del primero y el pico del segundo son más pronunciados.

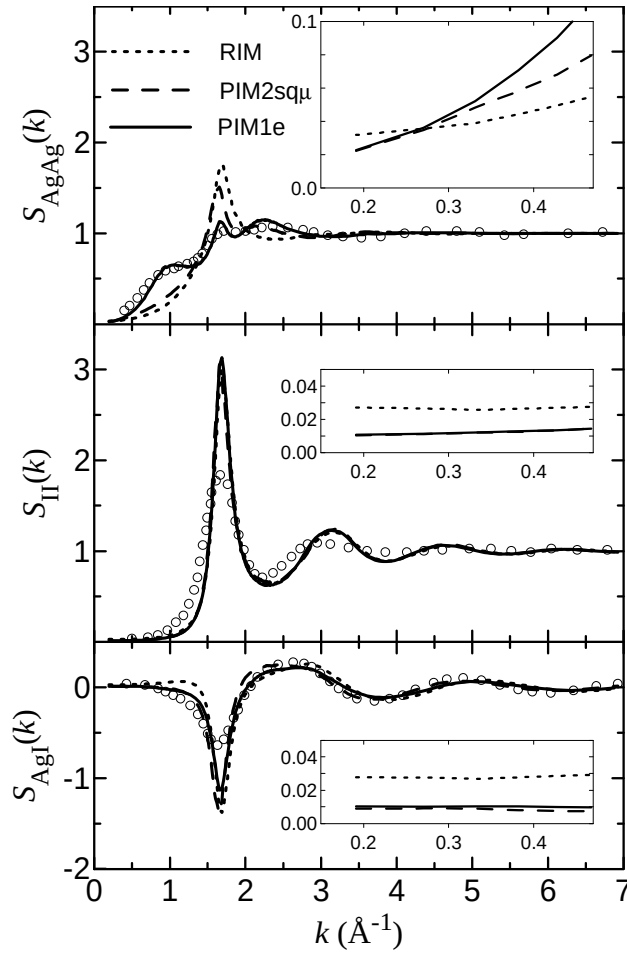


Figura 4.7: Factores de estructura parciales $S_{ab}(k)$ de AgI fundido a 923 K para RIM (curvas de puntos), PIM1e (curvas continuas) y PIM2sqμ (curvas de trazos): $S_{\text{AgAg}}(k)$ (panel superior), $S_{\text{II}}(k)$ (panel central), y $S_{\text{AgI}}(k)$ (panel inferior). En los recuadros interiores se muestra con mayor detalle la región de k pequeñas. Los círculos blancos son los resultados obtenidos por Shimojo *et al.* [39] mediante simulaciones *ab initio* a 950 K.

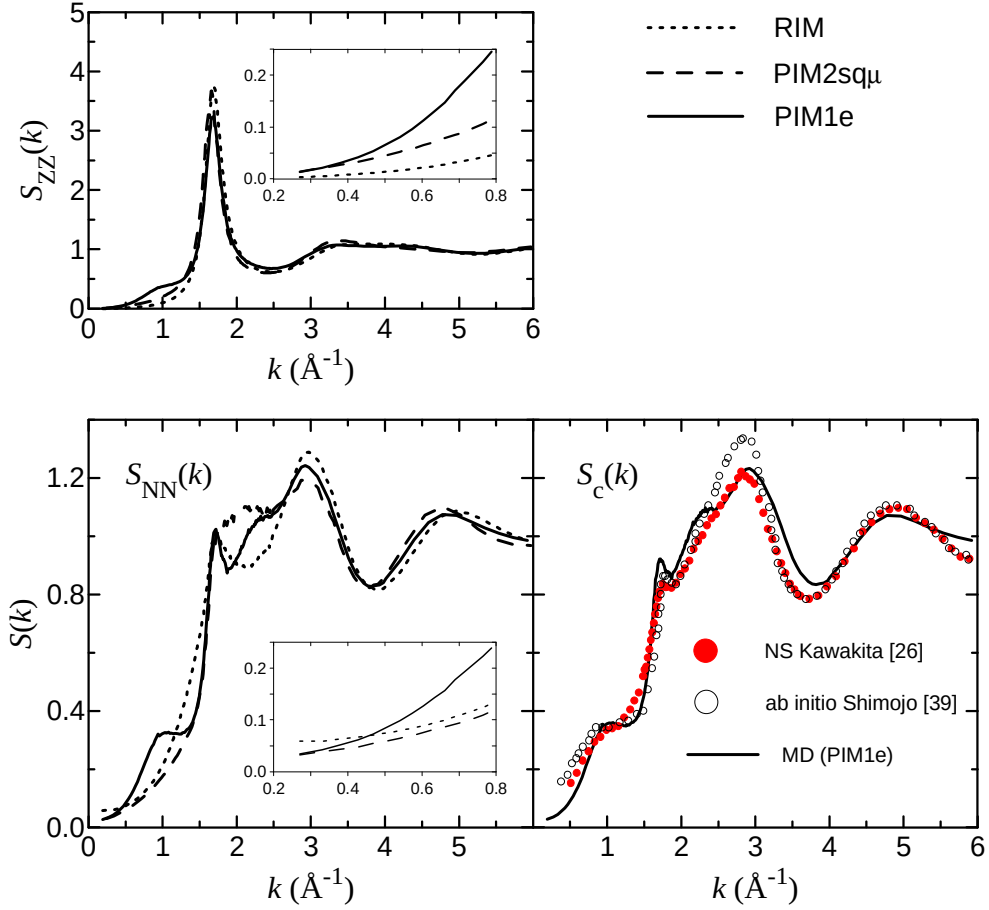


Figura 4.8: Factores de estructura $S_{ZZ}(k)$ (panel superior), $S_{NN}(k)$ (panel inferior izquierdo) y $S_c(k)$ (inferior derecho) de AgI a 923 K para RIM (curvas de puntos), PIM1e (curvas continuas) y PIM2sqμ (curvas de trazos). En los recuadros interiores se muestra el comportamiento de $S_{ZZ}(k)$ y $S_{NN}(k)$ en la región de k pequeñas. Los círculos rojos en la gráfica de $S_c(k)$ son los resultados de difracción de neutrones de Kawakita *et al.* [26], y los blancos corresponden a las simulaciones *ab initio* de Shimojo *et al.* [39]. Adviértase la diferencia entre la escala vertical del panel superior y la de los inferiores.

En la Figura 4.8 se representan $S_{ZZ}(k)$, $S_{NN}(k)$ y $S_c(k)$, con la escala vertical de los dos últimos aumentada para poder apreciar mejor sus detalles. Para el caso de PIM1e, en estas tres funciones se aprecia

claramente la contribución del prepico de $S_{\text{AgAg}}(k)$ en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$. Y a causa de la ordenación de carga menos marcada en PIM1e, el pronunciado pico de $S_{\text{ZZ}}(k)$ en k_{M} es más bajo en este modelo.

En los tres modelos $S_{\text{NN}}(k)$ muestra un ancho pico principal entre $k_{\text{M}} \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ y el valor más alto en $3 \text{ \AA}^{-1}$. Los $S_{\text{NN}}(k)$ de RIM y PIM1e tienen un pequeño pico puntiagudo en k_{M} que no se observa en PIM2squ. En la región entre k_{M} y $2.5 \text{ \AA}^{-1}$, el $S_{\text{NN}}(k)$ de PIM2squ es casi plano, el de RIM muestra un ancho mínimo en una posición muy cercana al primer mínimo de $S_{\text{II}}(k)$, y el de PIM1e presenta un *shoulder* debido al máximo de $S_{\text{AgAg}}(k)$ en $2.25 \text{ \AA}^{-1}$. En los tres casos, el valor más alto en $k \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$ está situado entre el primer máximo de $S_{\text{AgI}}(k)$ y el segundo de $S_{\text{II}}(k)$, y las oscilaciones posteriores corresponden a las contribuciones de estos dos factores de estructura parciales.

Debido a la similitud entre las longitudes de scattering coherente de ambas especies, $b_{\text{Ag}} = 5.922 \text{ fm}$ y $b_{\text{I}} = 5.280 \text{ fm}$ [40], los $S_{\text{c}}(k)$ simulados son muy parecidos a los $S_{\text{NN}}(k)$ que acabamos de describir. Por ello, en la Figura 4.8 sólo presentamos el $S_{\text{c}}(k)$ de PIM1e, donde lo comparamos con el obtenido a partir de experimentos de difracción de neutrones por Kawakita *et al.* [26]. El $S_{\text{c}}(k)$ de PIM1e es el que mejor concuerda con los datos experimentales, y es el único que reproduce el prepico en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$. Por tanto, podemos concluir que el prepico observado en el factor de estructura experimental es debido a las correlaciones entre cationes, y que la polarización inducida juega un papel decisivo en su aparición. Tanto el $S_{\text{c}}(k)$ de PIM1e como el experimental muestran un ancho pico principal, con un pequeño pico puntiagudo en k_{M} , menos apreciable en el segundo caso. Sin embargo, el *shoulder* en $k \sim 2.25 \text{ \AA}^{-1}$ no se aprecia en los resultados experimentales.

El $S_{\text{c}}(k)$ obtenido por Shimojo *et al.* mediante simulaciones *ab initio* [39], que también mostramos en la Figura 4.8, es muy similar al experimental de Kawakita, aunque su máximo absoluto es más alto. A pesar de las diferencias entre los $S_{\text{ab}}(k)$ de Shimojo *et al.* y los nuestros (ver la Figura 4.7), los $S_{\text{c}}(k)$ correspondientes también son muy similares, lo que ilustra el hecho de que dos conjuntos diferentes de factores de estructura parciales pueden llevar a $S_{\text{c}}(k)$ muy parecidos.

Comportamiento de los factores de estructura en $k \rightarrow 0$

En los recuadros interiores de las Figuras 4.7 y 4.8 se observa el comportamiento de los factores de estructura para longitudes de onda largas ($k \rightarrow 0$). En sales 1:1 el valor en el límite $k=0$ es el mismo para los tres parciales, $S_{ab}(0) = (1/2)\rho_N k_B T \kappa_T$, y $S_{NN}(0) = \rho_N k_B T \kappa_T$, donde κ_T es la compresibilidad isotérmica del sistema [41,42]. En las k 's más pequeñas accesibles en nuestras simulaciones, los $S_{ab}(k)$ de PIM1e y PIM2squ tienden a los mismos valores, menores que los de RIM. Como el potencial VR de RIM es menos repulsivo a cortas distancias que el VR0 de los PIM, la sal simulada con RIM se puede comprimir más, y su κ_T es mayor que si utilizamos cualquiera de los dos PIM. Este resultado nos lleva a concluir que la compresibilidad del sistema simulado depende exclusivamente del potencial de ión rígido. Para confirmarlo realizamos simulaciones de AgI fundido usando un modelo de ión rígido con el potencial VR0 y vimos que, efectivamente, los límites de $S_{ab}(k)$ y $S_{NN}(k)$ en ese caso son los mismos que en PIM1e y PIM2squ.

Por lo que respecta a $S_{ZZ}(k)$, su comportamiento a k pequeñas es diferente al de los parciales y $S_{NN}(k)$. En los tres modelos tiende a cero en $k=0$, a partir de valores más altos en PIM1e que en PIM2squ, y más bajos en RIM. Hemos comprobado que el $S_{ZZ}(k)$ de RIM se ajusta perfectamente al límite teórico para los modelos de ión rígido, $S_{ZZ}(k \rightarrow 0) = k^2/k_D^2$, donde $k_D = (4\pi z^2 e^2 \rho_N / k_B T)^{1/2}$ es el número de onda de Debye [41]. El hecho de que los $S_{ZZ}(k)$ de los PIM no se ajusten a dicha expresión nos llevó a derivar teóricamente $S_{ZZ}(k \rightarrow 0)$ para estos modelos. El resultado se ha publicado en [43], y será discutido en el próximo capítulo.

4.6 Origen del prepico en AgI fundido

Una amplia variedad de sistemas tiene un factor de estructura con un pico en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ [44,45]. Un ejemplo paradigmático es el de las sales MX_2 (con M un metal divalente y X un haluro), tanto en estado líquido como de vidrio [46,47]. A este rasgo se le suele llamar *prepico* porque aparece en un valor de k menor al del pico principal en k_M . Mientras la posición del pico principal indica la separación $\lambda \sim 2\pi/k_M$ entre capas sucesivas de átomos de un mismo tipo, el prepico señala la existencia de un orden de medio alcance con una longitud característica $\sim 2\pi/(1\text{\AA}^{-1}) \sim 6 \text{ \AA}$.

Una de las características del prepico es que su origen en el espacio real es difícil de establecer, ya que su rastro en las funciones de distribución radial es muy sutil [48,49]. La Figura 4.9 ilustra la dificultad de distinguir en los rasgos de $g_{\text{AgAg}}(r)$ el origen del prepico que se observa en el $S_{\text{AgAg}}(k)$ de AgI fundido con PIM1e.

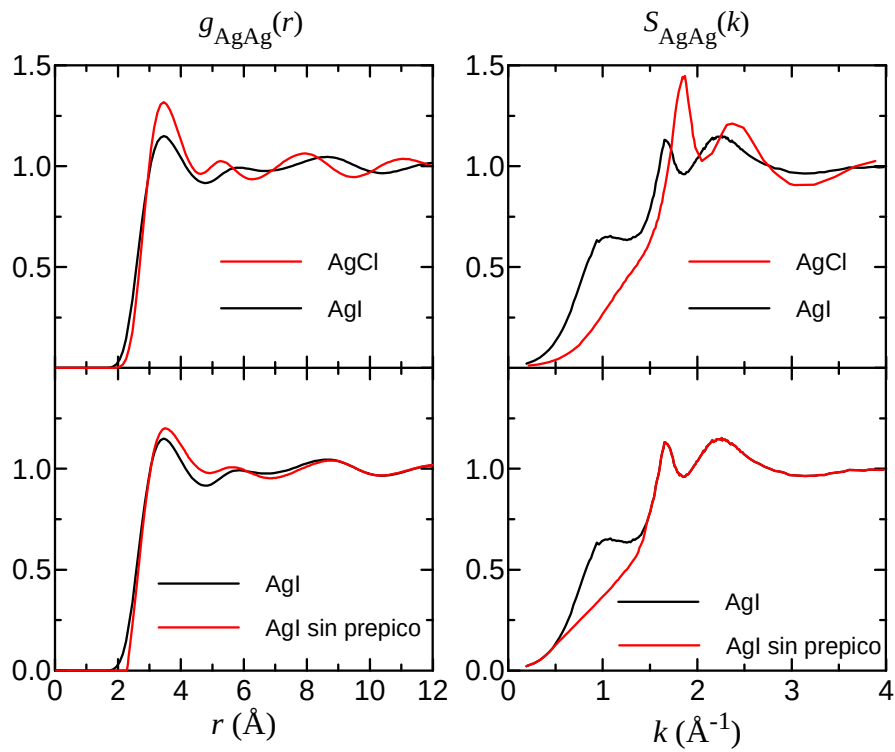


Figura 4.9: Funciones de distribución radial $g_{\text{AgAg}}(r)$ (izquierda) y factores de estructura $S_{\text{AgAg}}(k)$ (derecha) obtenidos usando PIM1e para AgI fundido (curvas negras) y AgCl fundido (curvas rojas en los paneles superiores [29]). Las curvas rojas en los paneles inferiores son el $S_{\text{AgAg}}(k)$ que resulta tras suprimir manualmente el prepico original de AgI, y la $g_{\text{AgAg}}(r)$ que se obtiene al calcular la correspondiente transformada inversa.

En los paneles superiores de la Figura 4.9 vemos que la forma de la $g_{\text{AgAg}}(r)$ obtenida con PIM1e para AgCl fundido [29] es cualitativamente similar a la de AgI. Ambas tienen el primer pico a cortas distancias, un

segundo máximo menos intenso que el tercero, y no están en fase con su correspondiente $g_{-}(r)$. Sin embargo, el $S_{\text{AgAg}}(k)$ de AgI presenta un prepico que no se observa en AgCl. La diferencia en la posición de las oscilaciones tras el primer pico de $g_{\text{AgAg}}(r)$, debida a la menor densidad de AgI, explica la distinta posición del pico principal de $S_{\text{AgAg}}(k)$ y del posterior máximo, pero no la aparición o no del prepico.

En los paneles inferiores mostramos la $g_{\text{AgAg}}(r)$ que se obtiene al calcular la transformada inversa del $S_{\text{AgAg}}(k)$ para AgI fundido que resulta tras haber eliminado manualmente el prepico original, a partir de la expresión $g_{\text{AgAg}}(r) = 1 + (\pi^2 \rho_N)^{-1} \int (S_{\text{AgAg}}(k) - 1) [\sin(kr)/kr] k^2 dk$. Esta nueva $g_{\text{AgAg}}(r)$ también es muy parecida a la obtenida con PIM1e.

Pese a que en muchos casos el origen del prepico continúa siendo materia de discusión [50], la explicación más común es la que lo atribuye a una ocupación inhomogénea del espacio por parte de las partículas del sistema, que propicia la existencia simultánea de zonas de mayor y menor ocupación. De este modo, a la distancia entre primeros vecinos se añade la longitud característica que describe la inhomogeneidad, que es de medio alcance y provoca la aparición del prepico. Esta teoría [51-54] propone estudiar la estructura de la disposición espacial de las zonas vacías entre iones, llamadas *voids* o huecos.

Como proponen Madden *et al.* [53], para caracterizar los *voids* entre iones en una configuración cualquiera utilizamos el método de Voronoi-Delaunay, y nos basamos en el algoritmo publicado por Tanemura *et al.* [55] para implementarlo. Este método permite definir un conjunto de tetraedros, llamados tetraedros de Delaunay (TD), cada uno de los cuales tiene un ión de la misma especie en cada vértice y cuya esfera circunscrita no contiene en su interior ningún otro ión de ese mismo tipo. De este modo, el radio de la circunferencia circunscrita, o radio del *void* R_V , proporciona una medida del espacio vacío entre los cuatro iones en los vértices del TD. Cada cara de un tetraedro está compartida siempre con otro TD, y el conjunto de todos los TD llena el espacio sin dejar ningún hueco. A partir de ahora, cuando hablemos de la posición de un *void*, estaremos refiriéndonos al centro de la esfera circunscrita del TD correspondiente.

En la Figura 4.10 mostramos la distribución de probabilidad del radio R_V de los *voids*, $D(R_V)$, obtenida en las simulaciones de AgI fundido con RIM y

PIM1e. En el caso de las configuraciones de los aniones, vemos que la distribución es muy parecida en los dos modelos, y mucho menos dispersa que en el caso de los cationes. En las configuraciones catiónicas, $D(R_V)$ es notablemente más ancha en PIM1e que en RIM, y su máximo está en un valor mayor de R_V . Es decir, las configuraciones de los iones de plata en PIM1e tienen en promedio espacios vacíos más grandes que en RIM, y comprenden una mayor variedad en lo que se refiere al tamaño de los *voids*. La causa de esta diferencia es que en PIM1e, dado que la distancia entre cationes es menor, hay zonas de alta densidad catiónica, lo que implica a su vez la existencia de otras vacías, es decir de *voids* más grandes. Por lo tanto, el diferente comportamiento de $D(R_V)$ en los dos modelos es consecuencia de la polarización inducida, y pone de manifiesto la inhomogeneidad de la disposición espacial de los cationes en PIM1e.

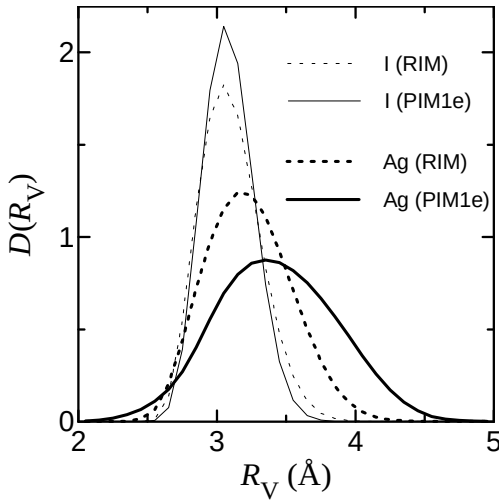


Figura 4.10: Distribución de probabilidad $D(R_V)$ del radio de los *voids* entre aniones (curvas finas) y cationes (curvas gruesas) en las simulaciones MD de AgI a 923 K con RIM (curvas de puntos) y PIM1e (continuas).

Dado que el prepico aparece en $S_{AgAg}(k)$, lo que nos interesa es estudiar la distribución de los cationes. Por ello, a partir de ahora nos centramos en estudiar los *voids* de las configuraciones catiónicas, y analizamos las correlaciones entre ellos. De manera análoga a las funciones de distribución radial entre partículas $g_{ab}(r)$, podemos definir la función de distribución radial entre *voids*, $g_{VV}(r)$. En la Figura 4.11 se presentan las $g_{VV}(r)$ de los *voids* entre cationes obtenidas con RIM y PIM1e. Estas funciones presentan un brusco decaimiento inicial, en lugar de ser nulas en el origen como las

$g_{ab}(r)$, debido a que los *voids* no tienen volumen excluido y por tanto no existe un límite inferior a la separación entre ellos. Tras este decaimiento $g_{VV}(r)$ exhibe una oscilación formada por un pronunciado mínimo y por un máximo, desplazados en PIM1e a r mayores que en RIM porque el tamaño de los *voids* es en promedio mayor en el primer modelo.

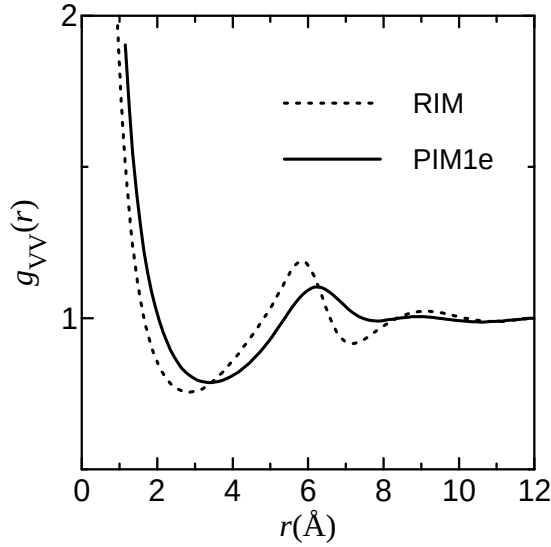


Figura 4.11: Función de distribución radial $g_{VV}(r)$ de los *voids* entre iones de plata en las simulaciones MD de AgI a 923 K con RIM (curva de puntos) y PIM1e (curva continua).

La información de la estructura de los *voids* catiónicos en el espacio recíproco viene dada por el factor de estructura *void-void*, $S_{VV}(k)$, que está relacionado con $g_{VV}(r)$ y se define análogamente a $S_{ab}(k)$,

$$S_{VV}(k) = \left\langle \frac{1}{N_V} \sum_{i_V=1}^{N_V} \sum_{j_V=1}^{N_V} \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{i_V} - \mathbf{r}_{j_V})] \right\rangle = 1 + \rho_V F[g_{VV}(r)], \quad (4.1)$$

donde N_V es el número de *voids* en cada configuración y ρ_V su densidad media, $\mathbf{r}_{i_V}$ y $\mathbf{r}_{j_V}$ son las posiciones de los *voids*, y F indica la transformada espacial de Fourier. Como se observa en la Figura 4.12, $S_{VV}(k)$ presenta un primer pico muy marcado. El mayor tamaño de los *voids* en PIM1e se traduce en que el primer pico de su $S_{VV}(k)$ está desplazado hacia la izquierda respecto al de RIM. El $S_{VV}(k)$ de PIM1e exhibe su pico principal en $k \sim 1.1 \text{ \AA}^{-1}$, posición similar a la del prepico de $S_{AgAg}(k)$ en PIM1e. Es decir, que la escala de longitud característica asociada a la estructura de los *voids* entre

caciones es la misma que la señalada por el prepico de $S_{\text{AgAg}}(k)$. Por tanto, este resultado parece confirmar que el prepico obtenido en las simulaciones de AgI fundido con PIM1e tiene su origen en la ocupación inhomogénea del espacio por parte de los iones de plata, que dejan grandes *voids*. La longitud característica de las correlaciones entre estos *voids* está presente también en las correlaciones entre iones de plata, y queda reflejada en el prepico en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ del $S_{\text{AgAg}}(k)$ de PIM1e.

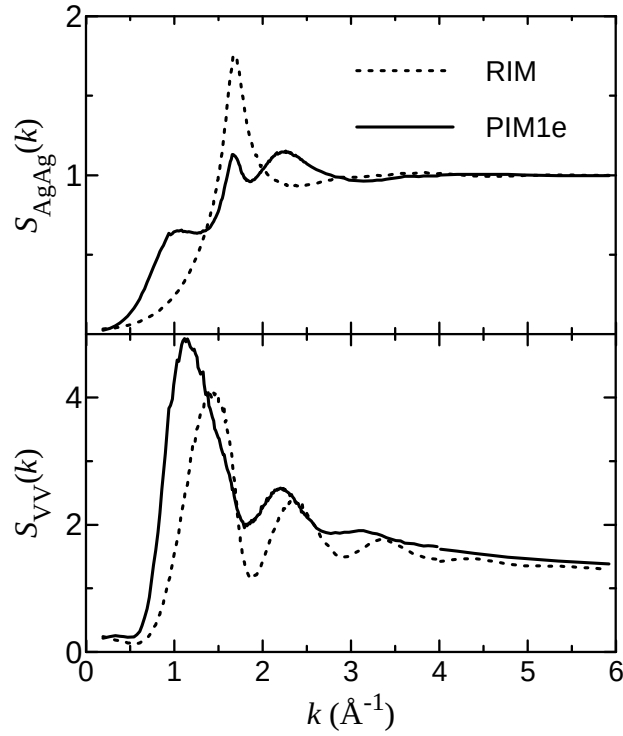


Figura 4.12: Factores de estructura catión-catión $S_{\text{AgAg}}(k)$ (panel superior), y void-void $S_{\text{VV}}(k)$ (panel inferior) obtenidos en simulaciones MD de AgI a 923 K para RIM (curvas de puntos) y PIM1e (curvas continuas). Adviértase la diferencia de escala vertical entre ambas figuras.

Por otro lado, el $S_{\text{VV}}(k)$ de RIM tiene su pico principal alrededor de $1.5 \text{ \AA}^{-1}$. Esta posición es cercana a k_{M} , de modo que la contribución de los *voids* en la estructura de los cationes en RIM no se distingue del pico

principal de $S_{\text{AgAg}}(k)$ y no da lugar a ningún prepico. Lo mismo ocurre si se calcula el factor de estructura $S_{\text{VV}}(k)$ de los *voids* de las configuraciones de aniones, y no de cationes como hasta ahora. Los $S_{\text{VV}}(k)$ de los *voids* aniónicos tienen un pico en k_M , lo que explica que el prepico no se observe en $S_{\text{II}}(k)$ en ninguno de los dos modelos.

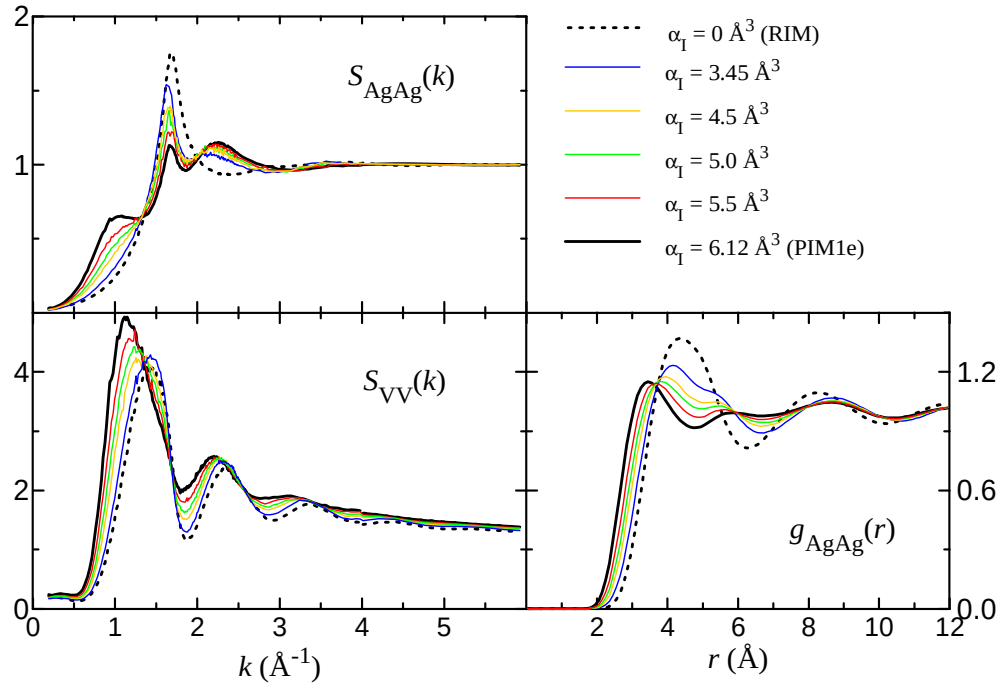


Figura 4.13: Factores de estructura $S_{\text{AgAg}}(k)$ (panel superior) y $S_{\text{VV}}(k)$ (panel inferior izquierdo), y función de distribución radial $g_{\text{AgAg}}(r)$ (panel inferior derecho) obtenidos en simulaciones MD de AgI a 923 K con diferentes valores de la polarizabilidad de los iones de yodo, desde $\alpha_I = 0$ (RIM, curvas de puntos) hasta $\alpha_I = 6.12 \text{ \AA}^3$ (PIM1e, curvas continuas), pasando por los diversos valores indicados en la leyenda (curvas de colores).

Para confirmar la relación que hemos establecido entre el prepico en $S_{\text{AgAg}}(k)$ y las correlaciones entre los *voids* catiónicos, y el papel que la polarización juega en ella, hemos realizado simulaciones de AgI fundido con diversos valores de la polarizabilidad α_I , cuyos resultados para $g_{\text{AgAg}}(r)$,

$S_{\text{AgAg}}(k)$ y $S_{\text{VV}}(k)$ presentamos en la Figura 4.13. Vemos que a medida que α_{I} aumenta, el primer pico de $g_{\text{AgAg}}(r)$ y el pico principal de $S_{\text{VV}}(k)$ se desplazan hacia la izquierda. Conforme el pico de $S_{\text{VV}}(k)$ se aleja de k_{M} y se acerca a $1 \text{ \AA}^{-1}$, su efecto en $S_{\text{AgAg}}(k)$ comienza a hacerse patente y aparece un *shoulder* que crece con α_{I} , hasta que en un valor entre $5.5 \text{ \AA}^3$ y $6.12 \text{ \AA}^3$, el *shoulder* pasa a ser un máximo, es decir un prepico. La misma conclusión se extrae de simulaciones de AgCl fundido con diferentes valores de α_{Cl} , que no mostramos aquí. Cuando $\alpha_{\text{Cl}} = 3.45 \text{ \AA}^3$, el pico de $S_{\text{VV}}(k)$ es cercano a k_{M} y, como se ve en la Figura 4.9, no existe prepico. Sin embargo, si la polarizabilidad se aumenta hasta $4.0 \text{ \AA}^3$, el pico de $S_{\text{VV}}(k)$ se encuentra en $\sim 1.25 \text{ \AA}^{-1}$ y en esa misma posición aparece un prepico en $S_{\text{AgAg}}(k)$. La observación experimental de que la intensidad del prepico en los haluros de cobre fundidos aumenta en la secuencia CuCl-CuBr-CuI es consistente con estos resultados.

4.7 Transporte iónico en AgI

Tabla 4.2: Coeficientes de autodifusión D_a y conductividades iónicas σ calculados en simulaciones MD de α -AgI a 573 K y AgI fundido a 923 K con RIM, PIM2sq μ y PIM1e.

	α -AgI (573 K)			AgI fundido (923 K)		
	RIM	PIM2sq μ	PIM1e	RIM	PIM2sq μ	PIM1e
$D_{\text{Ag}} (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$	2.34 ^a	2.70 ^a	3.02 ^a	6.50	7.24	9.08
$D_{\text{I}} (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$	0	0	0	2.22	1.88	1.75
$\sigma (\Omega\text{cm})^{-1}$	2.2 ^b	2.1 ^b	1.9 ^b	3.4 ^b	2.8 ^b	2.8 ^b
$\sigma_{\text{NE}} (\Omega\text{cm})^{-1}$	1.2	1.3	1.5	2.5	2.6	3.1
Δ	-0.87 ^c	-0.53 ^c	-0.27 ^c	-0.36	-0.08	0.10

^a D_{Ag} experimental: $D_{\text{Ag}}(573 \text{ K}) = 2.41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [56].

^b σ experimentales: $\sigma(573 \text{ K}) = 1.97 (\Omega\text{cm})^{-1}$ [11], $\sigma(923 \text{ K}) = 2.51 (\Omega\text{cm})^{-1}$ [33].

^c Δ experimental: $\Delta(573 \text{ K}) = -0.6$.

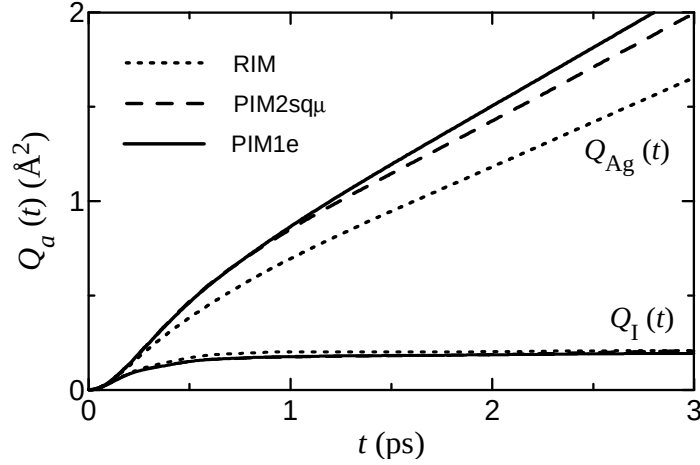


Figura 4.14: Desplazamientos cuadráticos medios $Q_{Ag}(t)$ (líneas superiores) y $Q_I(t)$ (líneas inferiores) de α -AgI a 573 K para RIM (líneas de puntos), PIM2sqμ (líneas de trazos) y PIM1e (líneas continuas).

En la Tabla 4.2 se recogen los coeficientes de transporte iónico obtenidos en las simulaciones de α -AgI y AgI fundido con RIM, PIM1e y PIM2sqμ. En los tres modelos, en la fase superiónica α los aniones se mantienen alrededor de sus posiciones en la red bcc, por lo que su coeficiente de autodifusión $D_I = 0$, y los cationes se difunden a través de la red aniónica, es decir $D_{Ag} \neq 0$. Los desplazamientos cuadráticos medios $Q_a(t)$ representados en la Figura 4.14 ilustran con claridad el diferente comportamiento de las dos especies. Mientras el valor de $Q_I(t)$ se mantiene constante e igual a $\sim 0.2 \text{ \AA}^2$ tras su subida inicial, la pendiente de $Q_{Ag}(t)$ es distinta de cero. El mayor coeficiente D_{Ag} en α -AgI es el de PIM1e, lo cual está relacionado con el mayor número de posiciones tetraédricas accesibles que los iones de plata tienen en este modelo. Como hemos visto en el apartado 4.4, la polarización inducida permite que un ión de plata en PIM1e pueda acercarse más a un segundo catión que en los otros modelos, de tal modo que dispone de más sitios tetraédricos en los que situarse y, por tanto, puede difundirse con mayor facilidad. Es decir, la polarización inducida en los aniones abre nuevos canales de difusión para los cationes, aumentando en cierto modo el espacio libre que estos tienen para difundirse. Pese a que la estructura de PIM1e es más acorde con los datos experimentales de α -AgI, el valor de

D_{Ag} obtenido con RIM es más cercano al experimental. De todas formas, como ya dijimos en el capítulo anterior, lo que más nos interesa de estos resultados es comparar el comportamiento de cada modelo para valorar el efecto de la polarización, más que el valor concreto de los coeficientes de difusión, que depende decisivamente de detalles del potencial efectivo a parejas.

En AgI fundido sigue habiendo un marcado contraste entre la difusividad de las dos especies iónicas. El cociente D_+/D_- varía entre tres y cinco en función del modelo, y es mayor que en AgBr fundido (ver Tabla 3.2), principalmente porque en AgI la diferencia de tamaños entre cationes y aniones es más acentuada, y en el caso de los PIM porque además $\alpha_{\text{I}} > \alpha_{\text{Br}}$. D_{Ag} es mayor en los PIM que en RIM debido a que, de manera análoga a lo que sucede en α -AgI, los momentos dipolares inducidos en los aniones permiten que aumente el espacio libre por el que los cationes pueden moverse y favorecen su difusión. El hecho de que D_{Ag} en PIM2sq μ sea intermedio a los de RIM y PIM1e, y no menor como ocurría en el PIM1sq de AgBr estudiado en el capítulo anterior, indica que la influencia de la polarización en los resultados de PIM2sq μ está menos amortiguada que en el PIM1sq de AgBr ($\lambda = \lambda^{\text{q}} = \lambda^{\text{u}}$ es menor en PIM2sq μ), además de que $\alpha_{\text{I}} > \alpha_{\text{Br}}$. Por su parte, el orden de los valores de D_{I} en los tres modelos es el inverso al de D_{Ag} , aunque las diferencias son más pequeñas. El que D_{I} sea menor en los PIM que en RIM no es un efecto de la polarización, sino que está relacionado con el distinto tamaño efectivo de los aniones en los potenciales de ión rígido utilizados, que es mayor en el VR0 de los PIM que en el VR de RIM.

La forma de las funciones de autocorrelación de velocidades $C_{\text{Ag}}(t)$ y $C_{\text{I}}(t)$ es, tanto en α -AgI como en la fase líquida, la típica de los haluros de plata y cobre, y ya fue discutida en los apartados 1.4.1 y 3.5.1. Es por ello que no las mostramos en este caso.

La conductividad iónica σ de los PIM es menor que la de RIM en las dos fases estudiadas, y muestra un mejor acuerdo con los resultados experimentales. En ambas fases, los valores de σ están ordenados de manera inversa a $\sigma_{\text{NE}} = \rho_{\text{Ne}}^2 (D_{\text{Ag}} + D_{\text{I}}) / 2k_{\text{B}}T$. Es decir, cuanto mayor es la suma de los coeficientes de autodifusión, menor es σ . Este resultado indica la relevancia de las correlaciones entre iones distintos en el cálculo de σ ,

cuantificada por el parámetro $\Delta = 1 - \sigma/\sigma_{NE}$. Tanto en α -AgI como en la fase fundida, el valor de Δ para RIM es el más negativo de los tres modelos. En el otro extremo está PIM1e, cuyo Δ es el menos negativo en α -AgI y positivo en AgI fundido. Este último es el único caso en que $\sigma < \sigma_{NE}$. La tendencia a valores mayores de Δ , observada también en las simulaciones de AgBr fundido, parece ser pues una característica constante en los modelos de ión polarizable. A partir de los valores experimentales de D_{Ag} y σ en la fase α se deduce $\Delta = -0.6$, cercano al obtenido con PIM2sq μ . Para AgI fundido no existen datos experimentales de D_{Ag} que permitan calcular Δ .

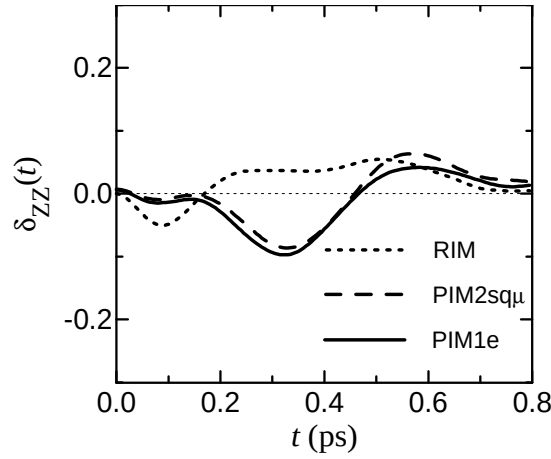


Figura 4.15: Función $\delta_{zz}(t)$ de AgI fundido a 923 K para RIM (curva de puntos), PIM2sq μ (curva de trazos) y PIM1e (curva continua).

La función $\delta_{zz}(t)$, que da cuenta de las correlaciones entre velocidades de iones distintos y está relacionada con Δ a través de la ecuación (1.46), se muestra en la Figura 4.15 para los tres modelos de AgI fundido simulados. Al comparar estos resultados con los de sistemas similares como AgCl y AgBr fundidos, se observa que, independientemente del modelo, las oscilaciones de $\delta_{zz}(t)$ se hacen cada vez menos marcadas en la secuencia AgCl-AgBr-AgI. El comportamiento de la $\delta_{zz}(t)$ de RIM para AgI es bastante diferente al de los PIM, y también al de las $\delta_{zz}(t)$ obtenidas para AgCl y AgBr fundidos. A diferencia de estas, no muestra un máximo entre

0.1 y 0.2 ps sino un mínimo. En cambio, las $\delta_{zz}(t)$ de los PIM sí recuerdan a las calculadas para AgCl y AgBr tanto con RIM como con PIM. Las funciones $\delta_{zz}(t)$ obtenidas en las simulaciones de la fase α son bastante similares a las de la fase fundida, sólo que sus oscilaciones son ligeramente más pronunciadas.

4.8 Conclusiones

En este capítulo hemos constatado que, para evitar la polarización catastrófica en simulaciones MD de AgI en las que ambas especies iónicas son polarizables, es necesario utilizar un modelo PIM2squ. Es decir, que al tener en cuenta la polarización inducida por las interacciones deformadoras de corto alcance, no sólo hay que amortiguar la contribución del campo eléctrico de las cargas, sino también la del campo eléctrico de los dipolos. Sin embargo, la simulación de este tipo de modelos es muy costosa como consecuencia de la ralentización del cálculo de los momentos dipolares. Sería interesante estudiar si la variante utilizada por Madden *et al.*, explicada en el primer párrafo de la página 69, es menos costosa y ofrece mejores resultados.

Además de PIM2squ, hemos simulado un PIM1e y el modelo de ión rígido en que ambos se basan (RIM). Los tres modelos reproducen el comportamiento superiónico de α -AgI, en el que los iones de plata muestran una clara preferencia por ocupar las posiciones tetraédricas en las caras de la red bcc formada por los aniones. En los tres casos se observa que el movimiento difusivo de los cationes se produce mediante saltos entre posiciones tetraédricas adyacentes, mayoritariamente a través de los sitios trigonales, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales. Pero mientras que en RIM y PIM2squ la distancia típica entre cationes vecinos es la máxima que puede darse (~ 4.3 Å), en PIM1e se reduce hasta 3.2 Å, de modo que en este último pueden ocuparse pares de sitios que en RIM y PIM2squ están prohibidos, lo que favorece la difusión. Los resultados del análisis RMC de datos de difracción de neutrones y los de simulaciones *ab initio* parecen indicar que la estructura obtenida en PIM1e guarda un mayor acuerdo con la realidad.

El acercamiento entre cationes vecinos también se observa en las simulaciones de AgI fundido con PIM1e y, en menor medida, con PIM2squ.

Su causa es, como vimos en el capítulo anterior para AgBr fundido, el apantallamiento de la repulsión electrostática entre ellos que se da como consecuencia de la inducción de polarización en los aniones. El hecho de que la separación entre cationes vecinos sea menor que entre aniones provoca que la $g_{\text{AgAg}}(r)$ de PIM1e deje de estar en fase con $g_{\text{II}}(r)$, lo que en el espacio recíproco se refleja en la menor altura del pico principal de $S_{\text{AgAg}}(k)$ en $k_{\text{M}} \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$. Además, aparece otro máximo en $k \sim 2.25 \text{ \AA}^{-1}$, de altura similar a la del pico principal.

Pero sin duda la característica más llamativa del $S_{\text{AgAg}}(k)$ de AgI fundido es el prepico en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ que se obtiene con PIM1e, que revela la existencia de una escala de longitud característica de medio alcance, y que no se observa ni con RIM ni con PIM2sq μ . El prepico de $S_{\text{AgAg}}(k)$ se manifiesta también en el $S_{\text{c}}(k)$ de PIM1e, que es el único factor de estructura simulado que reproduce el prepico observado en los datos obtenidos mediante la difracción de neutrones. Así pues, las simulaciones permiten concluir que el prepico observado experimentalmente es debido a las correlaciones catión-catión y es un efecto de la polarización inducida en los iones de iodo. La aparición del prepico en PIM1e parece ser debida a la inhomogeneidad de la disposición espacial de los cationes, ya que la reducción de la separación entre ellos debida a la polarización provoca la aparición de zonas de alta densidad de cationes que coexisten con otras vacías, o *voids*, de gran tamaño. El orden de medio alcance en la estructura de los iones de plata, que resulta muy difícil de detectar en la función de distribución radial $g_{\text{AgAg}}(r)$, está presente de forma mucho más evidente en la estructura de los *voids* entre cationes. Así pues, el prepico de $S_{\text{AgAg}}(k)$ obtenido con PIM1e refleja la longitud característica de las correlaciones entre *voids*. El que la polarización inducida en los aniones esté en el origen del prepico concuerda con la observación de que la intensidad del prepico en los factores de estructura experimentales de los haluros de cobre aumenta con la polarizabilidad aniónica [57].

Como resultado de la polarización inducida, los iones de plata tienen más espacio libre para moverse, y los coeficientes de autodifusión de los cationes tanto en la fase α como en la líquida son mayores para PIM1e que para PIM2sq μ y RIM (en este orden). A pesar de ello, la conductividad iónica es más baja en los modelos de ión polarizable que en RIM, y se ajusta mejor al valor experimental.

Referencias

- [1] V. Bitrián, J. Trullàs and M. Silbert *J. Chem. Phys.* **126**, 021105 (2007).
- [2] V. Bitrián and J. Trullàs *J. Phys. Chem. B* **112**, 1718 (2008).
- [3] J. B. Boyce and B. A. Huberman *Phys. Rep.* **51**, 189 (1979).
- [4] D. A. Keen *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R819 (2002).
- [5] S. Hull *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1233 (2004).
- [6] S. Hoshino, T. Sakuma and Y. Fujii *Solid State Commun.* **22**, 763 (1977).
- [7] R. J. Cava, F. Reidinger and B. J. Wuensch *Solid State Commun.* **24**, 411 (1977).
- [8] V. M. Nield, D. A. Keen, W. Hayes and R. L. McGreevy *Solid State Ionics* **66**, 247 (1993).
- [9] R. J. Cava, R. M. Fleming and E. A. Rietman *Solid State Ionics* **9-10**, 1347 (1983).
- [10] J. B. Boyce, T. M. Hayes, W. Stutius and J. C. Mikkelsen *Phys. Rev. Lett* **38**, 1362 (1977).
- [11] C. Tubandt and E. Z. Lorenz *Phys. Chem.* **87**, 513 (1914).
- [12] P. Vashishta and A. Rahman *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1337 (1978).
- [13] M. Parrinello, A. Rahman and P. Vashishta *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1073 (1983).
- [14] J. L. Tallon *Phys. Rev. B* **38**, 9069 (1988).
- [15] G. L. Chiarotti, G. Jacucci and A. Rahman *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2395 (1986).
- [16] P. A. Madden, K. F. O'Sullivan and G. Chiarotti *Phys. Rev. B* **45**, 10206 (1992).
- [17] D. A. Keen, S. Hull, A. C. Barnes, P. Berastegui, W. A. Crichton, P. A. Madden, M. G. Tucker and M. Wilson *Phys. Rev. B* **68**, 014117 (2003).
- [18] F. Shimojo and M. Kobayashi *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3725 (1991).
- [19] P. Boolchand and W. J. Bresser *Nature* **410**, 1070 (2001).
- [20] A. J. Stafford and M. Silbert *Z. Phys. B* **67**, 31 (1987).
- [21] H. Takahashi, S. Takeda, S. Harada and S. Tamaki *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 562 (1988).
- [22] A. J. Stafford, M. Silbert, J. Trullàs and A. Giró *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6631 (1990). Las Figuras 2 y 3 en esta referencia deben ser intercambiadas para coincidir con los pies de figura. Además, en la Tabla 1 el valor de α_x para AgI debería ser $6.52 \text{ \AA}^3$ y el de H_{xx} para CuI debería ser 399 en unidades de $e^2 \text{ \AA}^6 = 14.4 \text{ eV \AA}^7$.
- [23] J. Trullàs, A. Giró and M. Silbert *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 6643 (1990).
- [24] M. Inui, S. Takeda, Y. Shirakawa, S. Tamaki, Y. Waseda and Y. Yamaguchi *J. Phys. Soc. Japan* **60**, 3025 (1991).

- [25] Y. Shirakawa, S. Tamaki, T. Usuki, K. Sugiyama and Y. Waseda *J. Phys. Soc. Japan* **63**, 1814 (1994)
- [26] Y. Kawakita, T. Enosaki, S. Takeda and K. Maruyama *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3035 (2007).
- [27] Y. Kawakita, S. Tahara, H. Fujii, S. Kohara and S. Takeda *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 335201 (2007).
- [28] M. Wilson, P. A. Madden and B. J. Costa-Cabral *J. Phys. Chem.* **100**, 1227 (1996).
- [29] J. Trullàs, O. Alcaraz, L. E. González and M. Silbert *J. Phys. Chem. B* **107**, 282 (2003).
- [30] V. Bitrián and J. Trullàs *J. Phys. Chem. B* **110**, 7490 (2006).
- [31] M. Bucher *Phys. Rev. B* **30**, 947 (1984).
- [32] F. Hutchinson, M. Wilson and P. A. Madden *Mol. Phys.* **99**, 811 (2001).
- [33] G. J. Janz, F. W. Dampier, G. R. Lakshminarayanan, P. K. Lorenz and R. P. T. Tomkins, Molten Salts, National Bureau of Standards Reference Data Series N° 15, Washington DC (1968).
- [34] B. C. Wood and N. Marzari *Phys. Rev. Lett.* **97**, 166401 (2006).
- [35] V. M. Nield, R. L. McGreevy, D. A. Keen and W. Hayes *Physica B* **202**, 159 (1994).
- [36] A. Chahid and R. L. McGreevy *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 2597 (1998).
- [37] V. M. Nield, D. A. Keen, W. Hayes and R. L. McGreevy *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6703 (1992).
- [38] J. X. M. Zheng-Johansson, I. Ebbsjo and R. L. McGreevy *Solid State Ionics* **82**, 115 (1995).
- [39] F. Shimojo, T. Inoue, M. Aniya, T. Sugahara and Y. Miyata *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 114602 (2006).
- [40] V. F. Sears *Neutron News* **3**, 26 (1992).
- [41] J. P. Hansen and I. R. McDonald, Theory of Simple Liquids, 2nd edition, Academic, London (1986). Téngase en cuenta que los factores de estructura parciales definidos en esta referencia son los $S_{ab}(k)$ de esta tesis multiplicados por el factor $(c_a c_b)^{1/2}$.
- [42] R. L. McGreevy *Solid State Phys.* **40**, 247 (1987).
- [43] V. Bitrián, O. Alcaraz and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **130**, 234504 (2009).
- [44] S. R. Elliott *Nature* **354**, 445 (1991).
- [45] D. R. Barker, M. Wilson, P. A. Madden, N. Medvedev and A. Geiger *Phys. Rev. E* **62**, 1427 (2000).
- [46] P. S. Salmon *Proc. R. Soc. London A* **437**, 591 (1992).

- [47] B. K. Sharma and M. Wilson *Phys. Rev. B* **73**, 060201 (2006).
- [48] S. R. Elliott *Phys. Rev. Lett.* **67**, 711 (1991).
- [49] P. S. Salmon *Proc. R. Soc. London A* **445**, 351 (1994).
- [50] C. Massobrio and A. Pasquarello *J. Chem. Phys.* **114**, 7976 (2001).
- [51] J. H. Lee and S. R. Elliott *J. Non-Cryst. Solids* **192 & 193**, 133 (1995).
- [52] M. Wilson and P. A. Madden *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3033 (1994).
- [53] M. Wilson and P. A. Madden *Phys. Rev. Lett.* **80**, 532 (1998).
- [54] M. Wilson, P. A. Madden, N. Medvedev, A. Geiger and A. Appelhagen *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 1221 (1998).
- [55] M. Tanemura, T. Ogawa and N. Ogita *J. Comput. Phys.* **51**, 191 (1983).
- [56] Kvist, A.; Tarneberg, R. *Z. Naturforsch.* **1970**, 25A, 257.
- [57] J. W. E. Drewitt, P. S. Salmon, S. Takeda and Y. Kawakita *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 075104 (2009).

Capítulo 5

Propiedades dieléctricas estáticas en modelos de ión polarizable

En este capítulo presentamos una expresión para la función dieléctrica longitudinal estática en modelos en los que existen tanto cargas puntuales como dipolos puntuales, como ocurre en los modelos de dipolo puntual inducido que en esta tesis denominamos PIM. Esta expresión es una particularización del conocido teorema de fluctuación-disipación y muestra que la función dieléctrica, que describe la respuesta lineal del sistema a un campo eléctrico externo estático y poco intenso, viene determinada por las correlaciones espaciales en el equilibrio entre las densidades de carga y de momento dipolar. Este resultado, juntamente con la hipótesis del apantallamiento perfecto de los fluidos conductores, nos permite deducir que el comportamiento a longitudes de onda largas del factor de estructura carga-carga es distinto en el caso de modelos de ión polarizable que en los de ión rígido. Para valorar el efecto de la polarización inducida en las propiedades dieléctricas de las sales fundidas analizamos el comportamiento de estas funciones calculadas mediante simulaciones MD de diversos modelos de AgI y NaI. Los resultados presentados en este capítulo han sido publicados parcialmente en *Journal of Chemical Physics* [1].

5.1 Introducción

En el estudio de los efectos de la polarización inducida en AgI presentado en el capítulo anterior advertimos en el apartado 4.5.2 que los factores de estructura carga-carga $S_{ZZ}(k)$ de los diversos modelos exhiben un comportamiento diferente a longitudes de onda largas ($k \rightarrow 0$). Los $S_{ZZ}(k)$ obtenidos con modelos de ión polarizable toman en $k \rightarrow 0$ valores más altos que los calculados con modelos de ión rígido, de modo que la conocida expresión teórica del límite $S_{ZZ}(k \rightarrow 0)$ derivada para los RIM [2] resulta no ser válida para los PIM. Dado que en el caso de los RIM $S_{ZZ}(k)$ guarda una relación directa con la función dieléctrica longitudinal estática, $\epsilon_L(k)$, este resultado nos impulsó a estudiar $\epsilon_L(k)$ para el caso polarizable. Esta función determina, a través de la función de respuesta dieléctrica $\chi_L(k)$, la respuesta del sistema a un campo eléctrico externo estático y poco intenso, y ha sido calculada en muchos modelos que incluyen o bien cargas puntuales [3,4] o bien dipolos puntuales [5], pero no ambos como ocurre en los PIM.

En este capítulo presentamos las expresiones de $\epsilon_L(k)$ y $\chi_L(k)$ derivadas teóricamente en el Apéndice F para modelos en los que se consideran tanto cargas como dipolos puntuales. Estas expresiones, que hasta donde llega nuestro conocimiento no habían sido deducidas previamente, demuestran que la respuesta dieléctrica lineal de un sistema a la aplicación de un campo externo débil depende de las correlaciones entre las densidades de carga y de momento dipolar existentes en el sistema en equilibrio. Para estudiar el comportamiento de estas funciones hemos realizado simulaciones de AgI y NaI fundidos tanto con RIM como con diversos PIM. Hemos elegido NaI porque, debido a la alta polarizabilidad de los iones de yodo y como muestran las simulaciones MD con *shell models* [6] y modelos de dipolo puntual inducido [7], los efectos de la polarización son más intensos que en otros haluros alcalinos [8].

5.2 Teoría de la respuesta dieléctrica

El problema que nos ocupa es determinar los cambios que se inducen en una sal fundida como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico externo poco intenso. Las variables que vamos a utilizar para ello son las densidades locales de carga y de momento dipolar,

$$\rho_q(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N z_i e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad \text{y} \quad \mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (5.1)$$

cuyas componentes de Fourier son

$$\rho_q(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N z_i e \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad \text{y} \quad \mathbf{M}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (5.2)$$

donde z_i es la carga en unidades de la carga fundamental e , y $\boldsymbol{\mu}_i$ el momento dipolar, de cada uno de los N iones, y $\delta(\mathbf{r})$ es la delta de Dirac. En el equilibrio, el promedio de ambas densidades es nulo, $\bar{\rho}_q(\mathbf{r}) = \bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r}) = 0$.

Supongamos que el equilibrio se perturba aplicando un campo eléctrico externo poco intenso $\delta\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ que varía en el espacio pero no en el tiempo, es decir estático, creado por una densidad de carga externa $\delta\rho_0(\mathbf{r})$. En ese caso la disposición media de los iones y de sus momentos dipolares cambia y los promedios de las densidades (5.1), que denotamos $\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{r})$ y $\delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r})$, pasan a ser distintos de cero, de modo que en el interior del sistema se induce una densidad media de carga interna $\delta\bar{\rho}_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \delta\bar{\rho}_q(\mathbf{r}) - \nabla \cdot \delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r})$ y la densidad media de carga total es $\delta\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \delta\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\bar{\rho}_{\text{int}}(\mathbf{r})$.

La respuesta a $\delta\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ se describe en términos de la relación entre el campo medio de Maxwell (total) $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ creado por $\delta\bar{\rho}(\mathbf{r})$ y el desplazamiento medio $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r})$, donde $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ es la polarización debida a la densidad de carga $\delta\bar{\rho}_{\text{int}}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})$. La polarización del sistema se debe tanto a la respuesta de las cargas de los iones como a la de sus dipolos puntuales. En sistemas homogéneos e isotrópicos, la relación entre $\mathbf{D}$ y $\mathbf{E}$ viene dada en el espacio recíproco por la función dieléctrica longitudinal estática $\epsilon_L(k)$ [2],

$$\frac{1}{\epsilon_L(k)} = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k})}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k})} = \frac{\delta\bar{\rho}(\mathbf{k})}{\delta\rho_0(\mathbf{k})} = 1 + \frac{\delta\bar{\rho}_{\text{int}}(\mathbf{k})}{\delta\rho_0(\mathbf{k})} = 1 - \chi_L(k), \quad (5.3)$$

donde hemos utilizado la ley de Gauss para $\mathbf{E}$ y $\mathbf{D}$ en el espacio recíproco, $i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}) = 4\pi\delta\bar{\rho}(\mathbf{k})$ y $i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k}) = 4\pi\delta\rho_0(\mathbf{k})$, y las componentes de Fourier de $\delta\bar{\rho}_{\text{int}}(\mathbf{k})$ son

$$\delta\bar{\rho}_{\text{int}}(\mathbf{k}) = \delta\bar{\rho}_q(\mathbf{k}) - i\mathbf{k} \cdot \delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{k}). \quad (5.4)$$

A $\chi_L(k)$ se la denomina función de respuesta dieléctrica porque determina la relación lineal entre la perturbación y la reordenación de la densidad de carga inducida en el interior del sistema,

$$\delta\bar{\rho}_{\text{int}}(\mathbf{k}) = -\chi_L(k) \delta\rho_0(\mathbf{k}). \quad (5.5)$$

Los campos eléctricos exterior $\delta\mathbf{E}_0$ e interno medio $\delta\mathbf{E}_{\text{int}}$, creados por $\delta\rho_0$ y $\delta\bar{\rho}_{\text{int}}$, tales que $\mathbf{E} = \delta\mathbf{E}_0 + \delta\mathbf{E}_{\text{int}}$, también satisfacen las correspondientes leyes de Gauss, $i\mathbf{k} \cdot \delta\mathbf{E}_0(\mathbf{k}) = 4\pi\delta\rho_0(\mathbf{k})$ y $i\mathbf{k} \cdot \delta\mathbf{E}_{\text{int}}(\mathbf{k}) = 4\pi\delta\bar{\rho}_{\text{int}}(\mathbf{k})$. Teniendo en cuenta además que los campos eléctricos estáticos son irrotacionales, y por tanto longitudinales, es decir que tienen la dirección de $\mathbf{k}$ en el espacio recíproco, las ecuaciones (5.3) y (5.5) son equivalentes a

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\varepsilon_L(k)} \delta\mathbf{E}_0(\mathbf{k}) \quad \text{y} \quad \delta\mathbf{E}_{\text{int}}(\mathbf{k}) = -\chi_L(k) \delta\mathbf{E}_0(\mathbf{k}). \quad (5.6)$$

Por lo tanto, la respuesta dieléctrica se describe completamente mediante $\varepsilon_L(k)$ y $\chi_L(k)$.

En el Apéndice F se detallan los pasos de la derivación teórica de la expresión de $\chi_L(k)$ en los PIM. Para obtenerla hemos extendido el procedimiento utilizado por Hansen y McDonald [2] para deducir $\chi_L(k)$ en el caso de ión rígido, en términos de las derivadas funcionales de la función de partición grancanónica y también a partir de la teoría de la respuesta lineal. El resultado es que $\chi_L(k)$ está relacionada con las correlaciones en el equilibrio entre las densidades de carga y dipolo puntual mediante la expresión

$$\chi_L(k) = \chi_{qq}(k) + 2\chi_{q\mu}(k) + \chi_{\mu\mu}(k), \quad (5.7)$$

$$\text{con} \quad \chi_{qq}(k) = 4\pi\beta\rho_N \frac{\langle \rho_q(\mathbf{k}) \rho_q(-\mathbf{k}) \rangle}{Nk^2}, \quad (5.8)$$

$$\chi_{q\mu}(k) = 4\pi\beta\rho_N i \frac{\langle \rho_q(\mathbf{k}) [\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{M}(-\mathbf{k})] \rangle}{Nk}, \quad (5.9)$$

$$\chi_{\mu\mu}(k) = 4\pi\beta\rho_N \frac{\langle [\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{k})][\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{M}(-\mathbf{k})] \rangle}{N}, \quad (5.10)$$

donde los corchetes $\langle \rangle$ denotan el promedio estadístico en equilibrio (en ausencia de la perturbación $\delta\mathbf{E}_0$), $\rho_N = N/V$ es la densidad iónica, $\beta = (k_B T)^{-1}$, $k = |\mathbf{k}|$ y $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$. Tanto $\chi_{qq}(k)$ como $\chi_{\mu\mu}(k)$ son transformadas de Fourier de autocorrelaciones espaciales y por tanto $\chi_{qq}(k) \geq 0$ y $\chi_{\mu\mu}(k) \geq 0$, como se comprueba fácilmente considerando que $\rho_q(\mathbf{k})$ y $\rho_q(-\mathbf{k})$, así como $\mathbf{M}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{M}(-\mathbf{k})$, son complejos conjugados y por tanto su producto es necesariamente positivo. En cambio $\chi_{\mu\mu}(k)$ puede tomar valores positivos o negativos, y es real a pesar de que en su definición aparezca la unidad imaginaria i , ya que $\langle \rho_q(\mathbf{k})[\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{M}(-\mathbf{k})] \rangle$ es imaginario puro como se argumenta al final del apartado F.1 en el Apéndice F.

Las ecuaciones (5.7)-(5.10) constituyen el teorema de fluctuación-disipación de la mecánica estadística para $\chi_L(k)$, ya que permiten determinar el comportamiento del sistema fuera del equilibrio a partir de las correlaciones en el equilibrio. Son válidas para campos $\delta\mathbf{E}_0$ suficientemente débiles, tales que el sistema responde ante ellos de igual manera a como lo hace ante fluctuaciones internas. Las expresiones (5.7)-(5.10) conducen a los resultados ya conocidos para la función respuesta de sistemas de ión rígido determinada sólo por $\chi_{qq}(k)$ [2], y de sistemas formados por dipolos puntuales determinada sólo por $\chi_{\mu\mu}(k)$ [5]. De hecho, se puede demostrar que $\chi_{\mu\mu}(k)$ se obtiene tomando el límite de dipolo puntual de $\chi_{qq}(k)$ en un sistema de N pares de cargas q_{i+} y $q_{i-} = -q_{i+}$ separadas por una distancia $\mathbf{d}_i$, de modo que el momento dipolar de cada par es $\boldsymbol{\mu}_i = q_{i+} \mathbf{d}_i$. El límite de dipolo puntual de $\chi_{qq}(k)$ se calcula expandiendo hasta los términos de segundo orden en $\mathbf{d}_i$.

Una de las primeras conclusiones que puede extraerse de (5.7) es que tomar $\chi_{qq}(k)$ como la función respuesta de un líquido con iones polarizables es erróneo, ya que además de la reordenación de los iones como consecuencia del campo externo hay que considerar la reorientación de sus momentos dipolares inducidos. La ecuación (5.7) también se puede escribir

$$\chi_L(k) = 4\pi\beta\rho_N \frac{\langle \rho_{\text{int}}(\mathbf{k})\rho_{\text{int}}(-\mathbf{k}) \rangle}{Nk^2}, \quad (5.11)$$

con
$$\rho_{\text{int}}(\mathbf{k}) = \rho_q(\mathbf{k}) - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{k}). \quad (5.12)$$

No hay que confundir $\rho_{\text{int}}(\mathbf{k})$ con la $\delta\bar{\rho}_{\text{int}}(\mathbf{k})$ definida en (5.4). Ambas son densidades de carga interna, pero mientras la primera es su valor instantáneo en equilibrio, la segunda es su promedio en presencia de un campo externo. La expresión (5.11) puede ser entendida como la generalización a los PIM de la ecuación (5.8), reemplazando $\rho_q(\mathbf{k})$ por $\rho_{\text{int}}(\mathbf{k})$. Sin embargo, no hemos encontrado ningún argumento que permita asumir esta generalización automáticamente, y creemos que debe ser deducida como mostramos en el Apéndice F. A su vez (5.11) permite asegurar, mediante idéntico argumento al que nos ha permitido concluir el valor positivo de $\chi_{qq}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$, que

$$\chi_L(k) \geq 0, \quad (5.13)$$

y por tanto que $\varepsilon_L(k) = [1 - \chi_L(k)]^{-1}$ debe satisfacer una de las siguientes desigualdades,

$$\varepsilon_L(k) \geq 1 \quad \text{ó} \quad \varepsilon_L(k) \leq 0, \quad (5.14)$$

como fue demostrado por Dolgov *et al.* [9] para sistemas estables.

El campo interno inducido como respuesta a $\delta\mathbf{E}_0$ se puede descomponer en el $\delta\mathbf{E}_q$ creado por las cargas puntuales y el $\delta\mathbf{E}_\mu$ creado por los dipolos puntuales, $\delta\mathbf{E}_{\text{int}}(\mathbf{k}) = \delta\mathbf{E}_q(\mathbf{k}) + \delta\mathbf{E}_\mu(\mathbf{k})$. A partir de las ecuaciones (F.23) y (F.24) del Apéndice F, y de las leyes de Gauss en el espacio recíproco, se obtiene que estas dos contribuciones vienen dadas por

$$\delta\mathbf{E}_q(\mathbf{k}) = -i4\pi \frac{\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{k})}{k} \hat{\mathbf{k}} = -[\chi_{qq}(k) + \chi_{q\mu}(k)]\delta\mathbf{E}_0(\mathbf{k}), \quad (5.15)$$

$$\delta\mathbf{E}_\mu(\mathbf{k}) = -4\pi \hat{\mathbf{k}} \cdot \delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{k}) \hat{\mathbf{k}} = -[\chi_{\mu\mu}(k) + \chi_{q\mu}(k)]\delta\mathbf{E}_0(\mathbf{k}), \quad (5.16)$$

La suma de (5.15) y (5.16) lleva a la ecuación (5.6) para $\delta\mathbf{E}_{\text{int}}(\mathbf{k})$.

Comportamiento de $S_{ZZ}(k \rightarrow 0)$ en PIM

Se ha comprobado experimentalmente que, en los líquidos en los que existe movilidad de carga, la densidad de carga apantalla perfectamente la perturbación externa a largas longitudes de onda [2], es decir

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} [\delta \rho_0(\mathbf{k}) + \delta \bar{\rho}_q(\mathbf{k})] = 0, \quad (5.17)$$

o de forma equivalente

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \delta \mathbf{E}_q(\mathbf{k}) = -\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{k}). \quad (5.18)$$

En los RIM este resultado implica, a partir de (5.15), que

$$\lim_{k \rightarrow 0} \chi_L(k) = \lim_{k \rightarrow 0} \chi_{qq}(k) = 1 \quad (\text{en RIM}). \quad (5.19)$$

$\chi_{qq}(k)$ está directamente relacionado con el factor de estructura carga-carga, definido de forma general como $S_{ZZ}(k) = (1/N) \langle \rho_q(\mathbf{k}) \rho_q(-\mathbf{k}) \rangle / (z^2 e^2)$ con $z^2 = \sum c_a z_a^2$ y $c_a = N_a/N$, mediante

$$\chi_{qq}(k) = \frac{k_D^2}{k^2} S_{ZZ}(k), \quad (5.20)$$

donde

$$k_D = (4\pi\beta\rho_N z^2 e^2)^{1/2} \quad (5.21)$$

es el número de onda de Debye. Entonces, el comportamiento a longitudes de onda largas de $S_{ZZ}(k)$ en RIM, $S_{ZZ}^{\text{RIM}}(k)$, viene descrito por

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{ZZ}^{\text{RIM}}(k) = \frac{k^2}{k_D^2}. \quad (5.22)$$

Sin embargo, la asunción del apantallamiento perfecto dada por la ecuación (5.18) lleva a una conclusión diferente en los PIM. Considerando (5.15),

$$\lim_{k \rightarrow 0} [\chi_{qq}(k) + \chi_{q\mu}(k)] = 1 \quad (\text{en PIM}), \quad (5.23)$$

lo que implica que el comportamiento de $S_{ZZ}^{\text{PIM}}(k)$ para $k \rightarrow 0$ es

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{ZZ}^{\text{PIM}}(k) = [1 - \lim_{k \rightarrow 0} \chi_{q\mu}(k)] \frac{k^2}{k_D^2}. \quad (5.24)$$

Este resultado explica el comportamiento de $S_{ZZ}(k \rightarrow 0)$ obtenido en las simulaciones MD de AgI y NaI fundidos usando PIM que comentaremos en el siguiente apartado. Hasta donde llega nuestro conocimiento, esta es la primera vez que las ecuaciones (5.7) y (5.24) han sido deducidas.

5.3 Simulaciones MD de AgI y NaI fundidos

En este apartado analizamos los resultados para las propiedades dieléctricas obtenidos en simulaciones MD de AgI fundido (a $T=923$ K y $\rho_N=0.0281$ Å⁻³) y NaI fundido (a $T=1011$ K y $\rho_N=0.0216$ Å⁻³). Las simulaciones fueron realizadas con $N=1000$ iones, y los detalles computacionales son los citados en los dos capítulos anteriores.

Los modelos de AgI simulados son los mismos que en el Capítulo 4 (RIM, PIM1e y PIM2squ), todos ellos basados en el potencial a parejas AgI-SK (ver Apéndice C). En este capítulo nos referimos a estos modelos por R-AgI, P1-AgI y P2-AgI respectivamente, para distinguirlos de los de NaI. Recordemos que R-AgI es el modelo de ión rígido, en P1-AgI sólo los iones de yodo son polarizables por el campo eléctrico con $\alpha_I=6.12$ Å³, y en P2-AgI ambas especies iónicas se polarizan, con $\alpha_{Ag}=1.67$ Å³ y $\alpha_I=6.12$ Å³, y se tiene en cuenta la polarización inducida por las deformaciones de corto alcance, para la cual se asume una longitud característica $\lambda^q=\lambda^\mu=1.86$ Å. Los dos PIM de AgI estudiados se resumen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Cargas iónicas, polarizabilidades y longitudes características de la polarización de corto alcance en los PIM de AgI y NaI simulados.

	z	α_+	α_-	λ^q	λ^μ
P1-AgI	0.5815	0	6.12 Å ³	0	0
P2-AgI	0.5815	1.67 Å ³	6.12 Å ³	1.86 Å	1.86 Å
P1a-NaI	1	0	6.12 Å ³	3.40 Å	0
P1b-NaI	1	0	6.12 Å ³	1.70 Å	0

Por lo que respecta a NaI los modelos estudiados corresponden a los simulados en [7], que se basan en el potencial a parejas NaI-DS propuesto por Dixon y Sangster [8] cuyos parámetros se detallan en el Apéndice C. A diferencia de lo que ocurre con AgI-SK, que es un potencial del tipo VR en el que $z=z_+=-z_-<1$, NaI-DS es del tipo BMH (ver Capítulo 1) y, como en todos los haluros alcalinos, $z=1$. Junto al modelo de ión rígido asociado al

potencial NaI-DS, que llamaremos R-NaI, estudiamos dos PIM. Ambos son modelos PIM1sq (ver el apartado 2.5 del Capítulo 2), es decir que en ellos se considera sólo la polarización de los iones de yodo, con la misma polarizabilidad $\alpha_i = 6.12 \text{ \AA}^3$ asumida en AgI, y se amortiguan los momentos dipolares inducidos por el campo creado por las cargas ($\lambda^q = \lambda$) pero no por el creado por los dipolos ($\lambda^u = 0$). En el primer modelo (PIM-a en [7]), $\lambda = 3.4 \text{ \AA}$, y en el segundo (PIM-b en [7]), $\lambda = 1.7 \text{ \AA}$. De ahora en adelante denotaremos a estos modelos P1a-NaI y P1b-NaI respectivamente, resumidos en la Tabla 5.1. No incluimos resultados del modelo PIM1e para NaI porque la estructura obtenida con él es completamente diferente a la esperada para un haluro alcalino fundido [7].

Propiedades de R-NaI, P1a-NaI y P1b-NaI

En este capítulo no entramos a discutir en profundidad las propiedades estructurales y de transporte iónico de NaI, pero vale la pena resumir muy brevemente los resultados obtenidos en [7].

Las $g_{ab}(r)$ y los $S_{ab}(k)$ simulados con R-NaI se alejan ligeramente de su comportamiento prototípico en los haluros alcalinos, representado en las Figuras 1.4 y 1.5, ya que en ellos se refleja claramente la notable diferencia de tamaño entre los iones de sodio y los de yodo. Por ello, estas funciones se parecen más a las de AgBr obtenidas con RIM y analizadas en el Capítulo 3. Como hemos visto en el apartado 1.4 del Capítulo 1 (ver Figura 1.11), la menor masa de los cationes hace que su función de autocorrelación de velocidades $C_+(t)$ exhiba una oscilación completa y un *backscattering* más profundo que $C_-(t)$. Sin embargo, su menor tamaño propicia que su coeficiente de autodifusión D_+ sea casi el doble que el D_- de los aniones.

Por lo que respecta a P1a-NaI, el alcance $\lambda = 3.4 \text{ \AA}$ de la amortiguación de los momentos dipolares es tal que cancela prácticamente los efectos de los dipolos inducidos eléctricamente, y muchas de las propiedades de P1a-NaI y R-NaI apenas presentan diferencias perceptibles. Sin embargo, los efectos de la polarización son nítidamente apreciables en la dinámica de las fluctuaciones de la densidad de carga para longitudes de onda largas ($k \rightarrow 0$), cuya frecuencia característica es más baja que la calculada con R-NaI. Esta frecuencia se manifiesta en la aparición de un pico en el factor de estructura dinámico $S_{ZZ}(k, \omega)$ en el régimen de k 's pequeñas (ver definición en [7]), y

revela la existencia de fluctuaciones de densidad de carga que se propagan, análogas en cierto sentido a los modos colectivos longitudinales ópticos de los cristales iónicos.

En P1b-NaI, a pesar de la amortiguación de los momentos dipolares con alcance $\lambda=1.7$ Å, los efectos de la polarización son cualitativamente parecidos a los ya citados en los capítulos anteriores para PIM1e. Se observan los cambios habituales respecto a R-NaI, es decir la pérdida de estructura alrededor de un catión y la aproximación entre cationes vecinos, lo que se traduce en un primer pico de $g_{++}(r)$ más bajo y a una r menor, y en un primer pico menos pronunciado y un *shoulder* en $k \sim 1$ Å⁻¹ en $S_{++}(k)$. Este último es menos marcado en $S_c(k)$ debido a la baja longitud de scattering b_{Na} de los iones de sodio. También se obtiene un aumento en la difusividad, sobre todo de los cationes, que se traduce en un crecimiento de la conductividad iónica. No existen experimentos de difracción de neutrones en NaI fundido para $k > 2$ Å⁻¹, pero los coeficientes de autodifusión y la conductividad obtenidos con P1b-NaI muestran un buen acuerdo con los datos experimentales. Respecto a las fluctuaciones de densidad de carga de larga longitud de onda, $S_{ZZ}(k, \omega)$ no presenta ningún pico óptico en los números de onda más bajos accesibles en la simulación.

$S_{ZZ}(k)$ en el límite de longitudes de onda largas

En la Figura 5.1 se observan los factores de estructura $S_{ZZ}(k)$ obtenidos con los modelos que acabamos de citar. En todos los casos $S_{ZZ}(k)$ exhibe el pico alto y estrecho en k_M que refleja la ordenación de carga ($k_M \sim 1.7$ Å⁻¹ en AgI y $k_M \sim 1.55$ Å⁻¹ en NaI, menor por su menor densidad). La tendencia observada en el caso de AgI fundido en el apartado 4.5.2 se repite en NaI, y los $S_{ZZ}(k)$ de los PIM toman valores mayores que los de los RIM a medida que k se aproxima a cero. Los ejes ampliados en los paneles interiores de la figura para la región $k \rightarrow 0$ demuestran que los resultados de las simulaciones se ajustan al comportamiento predicho por las expresiones (5.22) y (5.24). Como veremos más adelante, $\chi_{\text{qm}}(k \rightarrow 0)$ es negativo, y tanto más negativo cuanto más intenso es el efecto de la polarizabilidad. Las escalas verticales de los ejes ampliados son distintas debido al menor valor de z , y por tanto de k_D , en los modelos de AgI ($k_D = 4.65$ Å⁻¹) que en los de NaI ($k_D = 6.70$ Å⁻¹), lo que propicia que los valores de $S_{ZZ}(k \rightarrow 0)$ sean mayores en el primer caso.

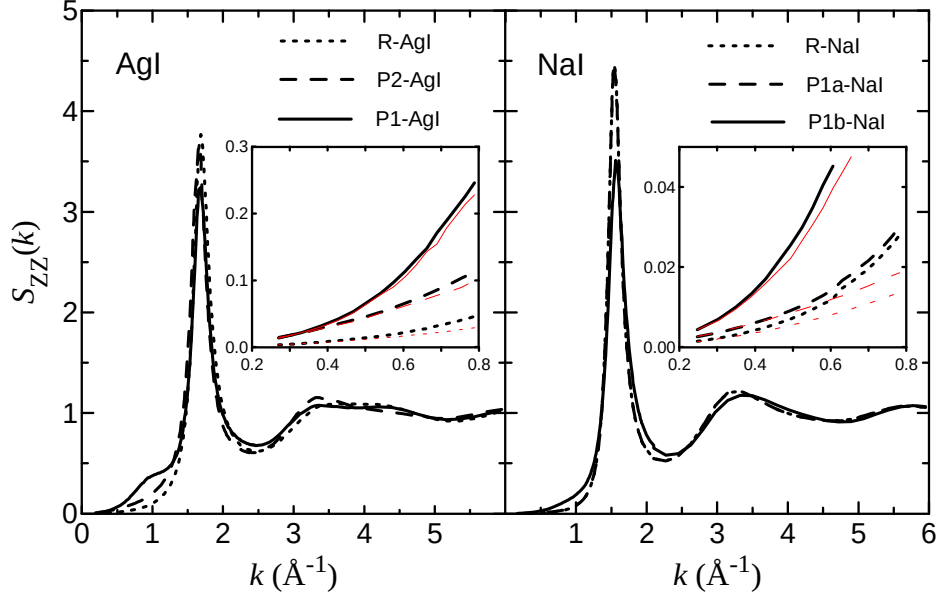


Figura 5.1: Factores de estructura $S_{ZZ}(k)$ para AgI fundido (gráfica de la izquierda) con R-AgI (curva de puntos), P2-AgI (curva de trazos) y P1-AgI (curva continua), y para NaI fundido (gráfica de la derecha) con R-NaI (curva de puntos), P1a-NaI (curva de trazos) y P1b-NaI (curva continua). En los ejes ampliados se muestra con mayor detalle el comportamiento de estas funciones en la región de $k \rightarrow 0$, junto con el límite teórico de $S_{ZZ}(k \rightarrow 0)$ (curvas finas rojas) expresado en la ecuaciones (5.22) y (5.24).

5.3.1 Respuesta dieléctrica estática en RIM

De acuerdo con (5.7) y (5.20), $\chi_L(k)$ en RIM viene dada por completo por $S_{ZZ}^{\text{RIM}}(k)$,

$$\chi_L(k) = \chi_{\text{qq}}(k) = (k_D^2 / k^2) S_{ZZ}^{\text{RIM}}(k) \quad (\text{en RIM}). \quad (5.25)$$

En la Figura 5.2 vemos que las $\chi_L(k)$ de R-AgI y R-NaI son cualitativamente muy similares. Tras el valor inicial $\chi_L(0) = 1$, ambas muestran una subida hasta el pronunciado pico que se encuentra aproximadamente en k_M . Teniendo en cuenta (5.25), y dado que $k_D(\text{AgI}) = 4.65 \text{ \AA}^{-1}$ y $k_D(\text{NaI}) = 6.70 \text{ \AA}^{-1}$, el máximo del pico es mucho más elevado en NaI. A partir del pico,

$\chi_L(k)$ desciende y muestra un máximo poco visible en una posición cercana a la del segundo máximo de $S_{ZZ}(k)$. A k 's mayores, las oscilaciones de $S_{ZZ}(k)$ alrededor de la unidad dan lugar a ligeras oscilaciones en $\chi_L(k)$, pero tan amortiguadas que no se observan en la escala de la figura, por lo que de acuerdo con (5.25) $\chi_L(k)$ tiende a cero aproximadamente como $\sim (k_D^2/k^2)$, tomando el valor de 1 cerca de k_D .

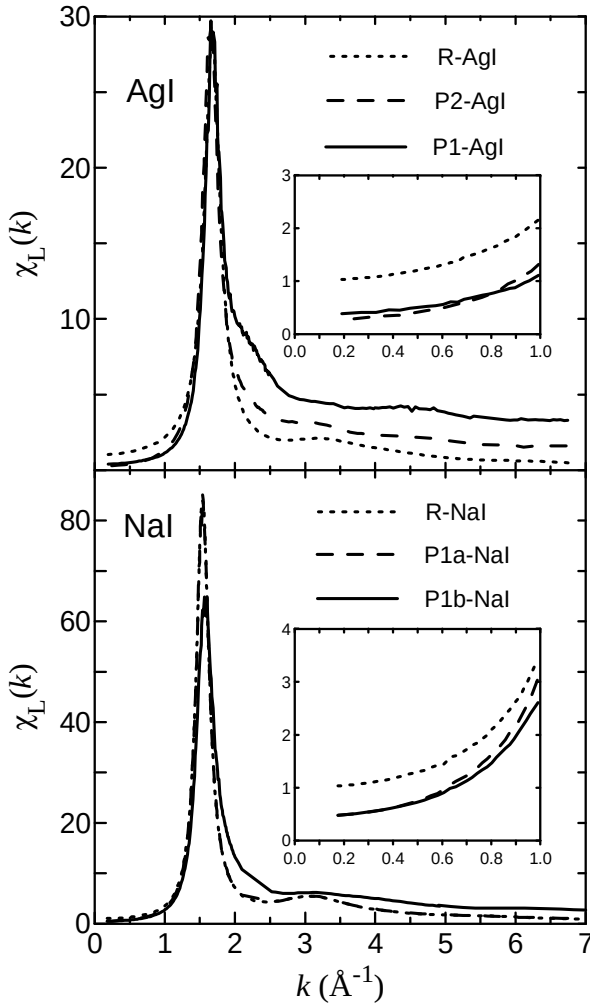


Figura 5.2: Funciones de respuesta dieléctrica $\chi_L(k)$ para AgI fundido (gráfica superior) con R-AgI (curva de puntos), P2-AgI (curva de trazos) y P1-AgI (curva continua); y NaI fundido (gráfica inferior) con R-NaI (curva de puntos), P1a-NaI (curva de trazos) y P1b-NaI (curva continua). En los ejes ampliados se muestra con mayor detalle el comportamiento de esta función en la región de $k \rightarrow 0$.

La función $\varepsilon_L(k)$, representada en la Figura 5.3, ayuda a entender las características de la respuesta dieléctrica de los modelos de ión rígido. $\varepsilon_L(k) = [1 - \chi_L(k)]^{-1}$ diverge cuando $\chi_L(k) = 1$, lo que ocurre en $k=0$ y en un valor k_d muy parecido a k_D ($k_d = 4.7 \text{ \AA}^{-1}$ en R-AgI y $k_d = 6.6 \text{ \AA}^{-1}$ en R-NaI). Las divergencias de $\varepsilon_L(k)$ indican los números de onda de la perturbación externa tales que las cargas del sistema responden creando un campo eléctrico interno exactamente opuesto al externo. La singularidad en $k=0$ es consecuencia del apantallamiento perfecto en los fluidos conductores, y evidencia que ante un campo externo uniforme $\delta \mathbf{E}_0$, el sistema crea un campo interno medio uniforme $\delta \mathbf{E}_{\text{int}} = -\delta \mathbf{E}_0$. Por su parte, la divergencia en k_d implica que si el campo eléctrico externo es sinusoidal, con amplitud $|\delta \mathbf{E}_0(k_d)|$ y longitud de onda $\lambda_d = 2\pi/k_d$, el sistema crea un campo interno oscilante con la misma amplitud y longitud de onda pero fase opuesta, de modo que el campo total se anula. Si el campo externo no es simplemente sinusoidal, se anula la componente de Fourier $\mathbf{E}(\mathbf{k}_d)$ del campo total, pero no las demás.

En el rango $k < k_d$, en los RIM $\chi_L(k) > 1$ y $\varepsilon_L(k) < 0$. Es la que se conoce como región de “sobrerrespuesta” porque en ella, como se desprende de las relaciones (5.6), $|\delta \mathbf{E}_{\text{int}}(\mathbf{k})| > |\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{k})|$ y el campo total $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ tiene sentido opuesto al externo $\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{k})$. En esta región, los dos primeros picos de $S_{ZZ}(k)$ se convierten en dos máximos muy suaves, más fáciles de apreciar en AgI que en NaI. La sobrerrespuesta es máxima en k_M porque cuando la periodicidad de la perturbación es la misma, o parecida, que la de las correlaciones entre iones en el equilibrio, los iones son capaces de reorganizar fácilmente sus posiciones en presencia del campo externo para ocupar los mínimos o máximos de potencial eléctrico (dependiendo de su signo), y crear un campo eléctrico interno mucho más intenso y de sentido opuesto que $\delta \mathbf{E}_0$. El hecho de que z , y por tanto k_D y k_d , sea mayor en R-NaI que en R-AgI provoca que los campos creados por los iones sean más intensos en el primer modelo, lo que explica que la zona de sobrerrespuesta sea más amplia en R-NaI que en R-AgI.

Para valores de k altos $\chi_L(k) < 1$ y $\varepsilon_L(k) > 0$, lo que quiere decir que la respuesta no es suficientemente intensa para sobreponerse al campo externo, de modo que, como se ve a partir de (5.25),

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \chi_L(k) = 0 \quad \text{y} \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \varepsilon_L(k) = 1 \quad (\text{en RIM}). \quad (5.26)$$

Esto significa que cuando la longitud de onda de la perturbación externa es demasiado pequeña, la estructura del sistema de ión rígido no puede adaptarse a ella, y el campo total es simplemente el externo, $\mathbf{E}(k \rightarrow \infty) = \delta \mathbf{E}_0(k \rightarrow \infty)$.

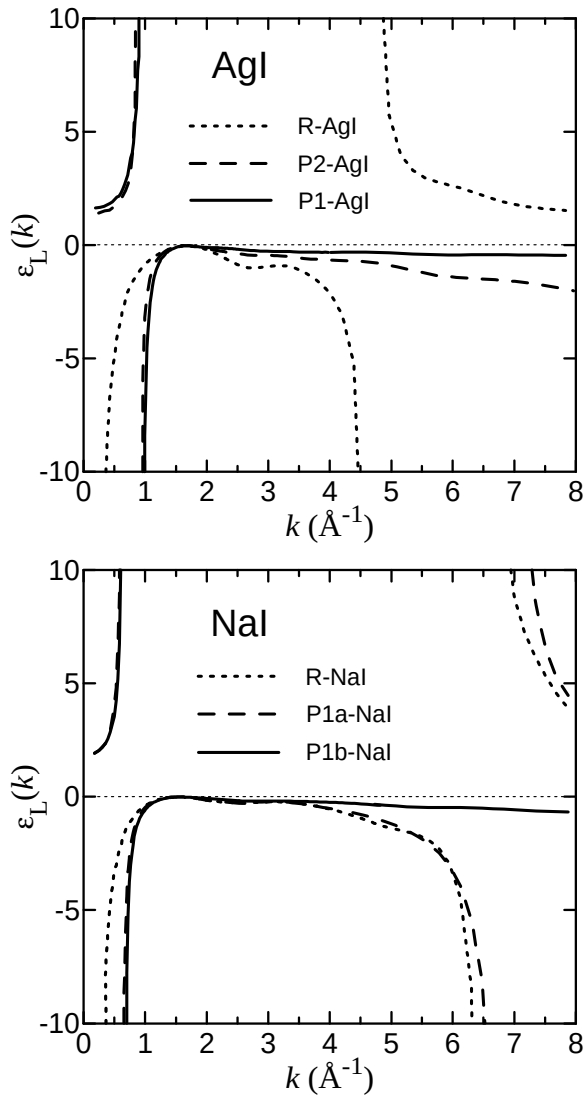


Figura 5.3: Función dieléctrica longitudinal estática $\epsilon_L(k)$ para AgI fundido (gráfica superior) con R-AgI (curva de puntos), P2-AgI (curva de trazos), y P1-AgI (curva continua), y para NaI fundido (gráfica inferior) con R-NaI (curva de puntos), P1a-NaI (curva de trazos) y P1b-NaI (curva continua).

El comportamiento de $\epsilon_L(k)$ en los RIM descrito en este apartado es similar al obtenido usando el $S_{ZZ}(k)$ experimental de NaCl fundido, deducido a partir de los $S_{ab}(k)$ extraídos de la difracción de neutrones, y asumiendo (5.25) [10]. Así mismo, este comportamiento es también parecido al calculado en simulaciones de un modelo de sal simple de iones no polarizables [10,11], de modelos de ión rígido de haluros de cobre [12], y de metales alcalinos modelizados mediante iones rígidos acoplados débilmente a los electrones [13].

5.3.2 Respuesta dieléctrica estática en PIM

Como se aprecia en la Figura 5.3, el comportamiento de $\epsilon_L(k)$ en los PIM es bastante diferente al de los RIM. $\epsilon_L(k)$ no diverge en $k=0$ porque en los PIM, como se deduce de (5.7) y (5.23), el límite de $\chi_L(k)$ a longitudes de onda largas no es uno, sino

$$\lim_{k \rightarrow 0} \chi_L(k) = 1 + \lim_{k \rightarrow 0} [\chi_{q\mu}(k) + \chi_{\mu\mu}(k)] \quad (\text{en PIM}). \quad (5.27)$$

En los ejes ampliados de la Figura 5.2 vemos que este valor es menor que la unidad en todos los PIM simulados, por lo que $\epsilon_L(0)$ toma un valor finito y positivo. En cambio, $\epsilon_L(k)$ muestra una divergencia en un número de onda mayor que cero en los cuatro casos polarizables, $k_d \approx 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ en P1-AgI y P2-AgI y $k_d \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ en P1a-NaI y P1b-NaI. Estos valores de k son aquellos para los cuales $\chi_L(k)$ vale uno. En el caso de P1a-NaI existe otra divergencia en un valor muy cercano a $k_D = 6.7 \text{ \AA}^{-1}$, y por tanto la región de sobrerrespuesta va de $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ a $6.7 \text{ \AA}^{-1}$, con el máximo en k_M . Este comportamiento se parece al calculado para líquidos moleculares polares [3,4]. En cambio, las $\epsilon_L(k)$ de P1-AgI, P2-AgI y P1b-NaI no exhiben una segunda divergencia y la zona de sobrerrespuesta es $k > k_d$. A partir del máximo en k_M , las $\epsilon_L(k)$ de estos tres modelos decrecen hasta alcanzar su valor límite a $k \rightarrow \infty$.

Los valores de $\epsilon_L(k)$ a k 's grandes dependen únicamente de los momentos dipolares inducidos, como se desprende del análisis de las tres contribuciones de $\chi_L(k)$ en (5.7). A partir de las ecuaciones (5.8) y (5.9) se advierte fácilmente que $\chi_{qq}(\infty) = \chi_{q\mu}(\infty) = 0$, con lo que el único término que sobrevive es $\chi_{\mu\mu}(\infty)$. Teniendo en cuenta que las correlaciones entre iones distintos en (5.10) se anulan en $k \rightarrow \infty$, se llega a

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \chi_L(k) = \lim_{k \rightarrow \infty} \chi_{\mu\mu}(k) = \langle \mu^2 \rangle / \mu_D^2 \quad (\text{en PIM}), \quad (5.28)$$

donde $\langle \mu^2 \rangle = \langle \sum_i \mu_i^2 \rangle / N$ es el momento dipolar cuadrático medio inducido en el sistema y

$$\mu_D^2 = 3 / (4\pi\beta\rho_N), \quad (5.29)$$

cuyo valor en las condiciones simuladas para AgI es $\mu_D^2 = 0.047 \text{ e}^2 \text{Å}^2$ y para NaI $\mu_D^2 = 0.067 \text{ e}^2 \text{Å}^2$. Entonces, a partir de la expresión (5.3) se obtiene

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \varepsilon_L(k) = \frac{\mu_D^2}{\mu_D^2 - \langle \mu^2 \rangle}. \quad (5.30)$$

Así pues, $\varepsilon_L(\infty) > 1$ cuando $\langle \mu^2 \rangle < \mu_D^2$ como ocurre en P1a-NaI (en el que $\langle \mu^2 \rangle = 0.004 \text{ e}^2 \text{Å}^2$), y $\varepsilon_L(\infty) < 0$ si $\langle \mu^2 \rangle > \mu_D^2$ como en los otros tres PIM (los valores de $\langle \mu^2 \rangle$ calculados para P1-AgI, P2-AgI y P1b-NaI son 0.132, 0.055 y $0.121 \text{ e}^2 \text{Å}^2$ respectivamente). Es decir, incluso si la longitud de onda del campo externo es demasiado corta para que las cargas puntuales del sistema puedan responder a ella, los dipolos puntuales sí se orientan en la dirección del campo externo, originando un campo interno de sentido opuesto. Si la polarización es suficientemente intensa ($\langle \mu^2 \rangle > \mu_D^2$), el campo interno vence al externo y $\varepsilon_L(\infty) < 0$. El hecho de que al orientarse en el sentido del campo externo los momentos dipolares de los iones creen un campo de sentido opuesto puede entenderse fácilmente si se tiene en cuenta que la densidad de carga que originan los dipolos así orientados es $-\nabla \cdot \delta \bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r})$, proporcional por tanto a $-\nabla \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ y de signo opuesto a la densidad externa $\delta \rho_0(\mathbf{r}) = (1/4\pi) \nabla \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})$.

En todos los PIM simulados en esta tesis, $\varepsilon_L(0)$ es un valor positivo finito y mayor que uno, al igual que se obtiene en las simulaciones de líquidos moleculares polares [3,4]. Dado un campo externo uniforme, las cargas puntuales crean un campo interno uniforme que lo cancela, pero, a diferencia de lo que pasa en RIM, existe el campo creado por los dipolos puntuales, $\delta \mathbf{E}_\mu$, que hace que el campo total $\mathbf{E}$ sea distinto de cero. El signo positivo de $\varepsilon_L(0)$ indica que $\delta \mathbf{E}_\mu$ es paralelo al campo externo $\delta \mathbf{E}_0$, lo que implica que, a la vista de la ecuación (5.16), $\chi_{\text{qm}}(0)$ debe ser negativo y de valor absoluto $|\chi_{\text{qm}}(0)| > \chi_{\mu\mu}(0)$. La conclusión que se desprende de la primera igualdad de (5.16) es que los dipolos inducidos tienden a orientarse

en el sentido contrario al del campo externo. Esta respuesta, sobre la cual volveremos más adelante, es opuesta a la que adoptan los dipolos permanentes de las moléculas en los líquidos polares. En estos últimos el único campo interno existente es el que crean los dipolos permanentes, que tienden a orientarse paralelamente al campo externo y a originar un campo interno de sentido opuesto. En estos sistemas $\chi_L(k) = \chi_{\mu\mu}(k)$, de modo que el hecho que $\epsilon_L(0) = 1/[1 - \chi_{\mu\mu}(0)] > 0$ implica que $0 < \chi_{\mu\mu}(k) < 1$ y que por tanto el campo interno es vencido por el externo, cuyo sentido prevalece.

Contribuciones a $\chi_L(k)$ de $\chi_{qq}(k)$, $\chi_{q\mu}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$

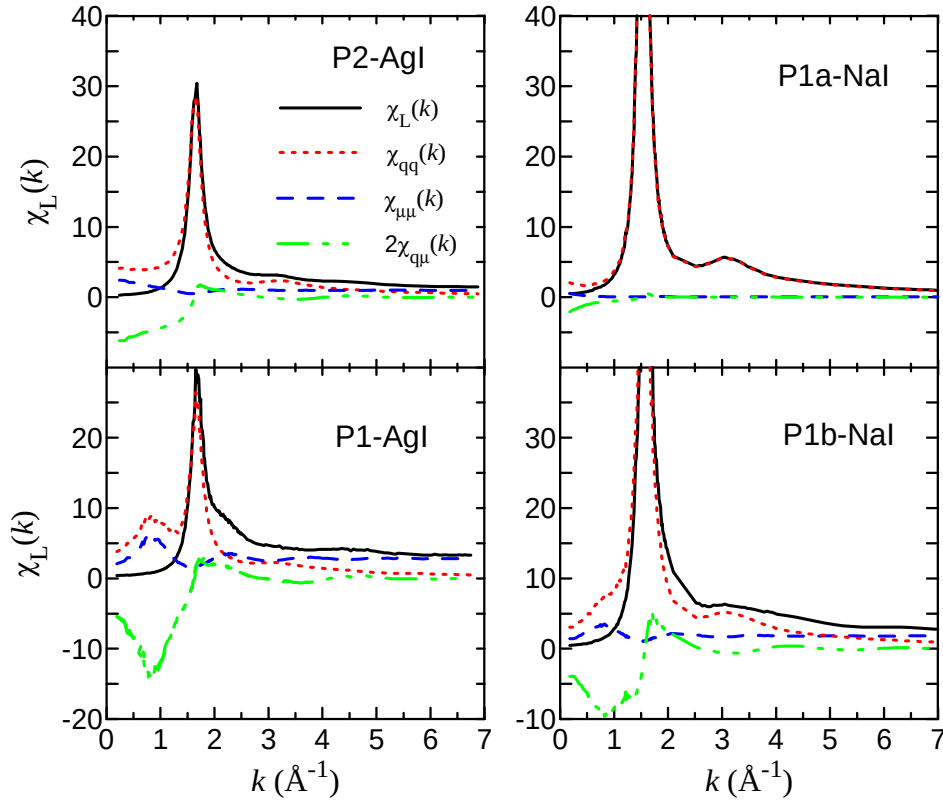


Figura 5.4: Contribuciones a la función respuesta $\chi_L(k)$ (curva negra continua) de $\chi_{qq}(k)$ (curva roja de puntos), $\chi_{\mu\mu}(k)$ (curva azul de trazos) y $2\chi_{q\mu}(k)$ (curva verde de puntos y trazos), para AgI fundido (izquierda) y NaI fundido (derecha) con los PIM indicados en cada gráfica.

En la Figura 5.4 se muestran las tres contribuciones en que se descompone $\chi_L(k)$ en los PIM: $\chi_{qq}(k)$, $\chi_{q\mu}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$. El pico de $\chi_L(k)$ en k_M es debido casi exclusivamente a $\chi_{qq}(k)$, es decir a la distribución de carga iónica. En cambio, en la región de valores altos de k el término que domina es $\chi_{\mu\mu}(k)$, que es el único que acaba sobreviviendo en $k \rightarrow \infty$, mientras que en la de valores bajos de k la contribución que predomina es $\chi_{q\mu}(k)$, cuyo valor negativo hace que $\chi_L(k)$ sea menor que en RIM en este rango de números de onda. El comportamiento de $\chi_{q\mu}(k)$ a k 's bajas y de $\chi_{\mu\mu}(k)$ a k 's altas explica las principales diferencias entre las funciones $\chi_L(k)$ y $\varepsilon_L(k)$ en los RIM y en los PIM comentadas en este apartado.

En el caso de P1a-NaI, $\chi_L(k)$ sólo se distingue de $\chi_{qq}(k)$ en $k \rightarrow 0$ ya que, debido al fuerte amortiguamiento de la polarización en este modelo, $\chi_{q\mu}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$ son casi nulas en el resto del dominio de números de onda, siendo los valores de $\chi_{\mu\mu}(k)$ del orden de $\chi_{\mu\mu}(\infty) = \langle \mu^2 \rangle / \mu_D^2 = 0.06$. En los cuatro PIM simulados $\chi_{q\mu}(k)$ muestra un máximo cerca de k_M , casi inapreciable en P1a-NaI, y toma valores negativos en la zona de k 's menores. Las correlaciones entre las densidades de carga y de momento dipolar en el equilibrio, descritas por $\chi_{q\mu}(k)$, cuantifican la tendencia de los dipolos puntuales inducidos a orientarse, en promedio, en el mismo sentido de un campo eléctrico externo de longitud de onda $2\pi/k$ o en el contrario, como consecuencia de sus correlaciones con las cargas puntuales. Un valor negativo de $\chi_{q\mu}(k)$ indica que si las cargas puntuales se sitúan en los mínimos o máximos del potencial externo, sus correlaciones con los dipolos puntuales hacen que estos sean antiparalelos al campo externo, y viceversa para un valor positivo de $\chi_{q\mu}(k)$. En los PIM estudiados se cumple el primero de los supuestos, de manera que para un $\delta\mathbf{E}_0(\mathbf{k})$ con una longitud de onda larga los momentos dipolares tienden a orientarse contra él, lo cual implica que el campo total $\mathbf{E}(\mathbf{k})$, que es el creado por los dipolos porque el creado por las cargas se cancela con el externo, es paralelo a $\delta\mathbf{E}_0(\mathbf{k})$, y $\varepsilon_L(k \rightarrow 0) > 0$ como se observa en la Figura 5.3.

En los modelos en que los efectos de la polarización son más intensos, es decir P1-AgI y P1b-NaI, $\chi_{q\mu}(k)$ presenta un mínimo y $\chi_{\mu\mu}(k)$ un máximo en un valor cercano a $1 \text{ \AA}^{-1}$. En esta misma posición $\chi_{qq}(k) = (k_D^2 / k^2) S_{zz}(k)$ exhibe un máximo en P1-AgI y un *shoulder* en P1b-NaI. Si se descompone $\chi_{qq}(k)$ en las contribuciones de los tres factores de estructura parciales

presentes en $S_{ZZ}(k)$, se comprueba que tanto el máximo de $\chi_{qq}(k)$ en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ en el caso de P1-AgI como el *shoulder* en P1b-NaI son debidos a $S_{++}(k)$. Es decir, son mayormente los cationes los que responden a un campo eléctrico externo de longitud de onda del orden de $\sim 2\pi/(1 \text{ \AA}^{-1}) \sim 6 \text{ \AA}$. En el capítulo anterior vimos que las correlaciones catión-catión son también las responsables de la aparición en una posición muy similar del prepico de $S_c(k)$ en AgI fundido, y en [7] se demuestra que lo mismo ocurre con el *shoulder* de $S_c(k)$ en NaI fundido. El mínimo de $\chi_{q\mu}(k)$ y el máximo de $\chi_{\mu\mu}(k)$ en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ indican que, además de los cationes, también los dipolos puntuales responden a campos de estas longitudes de onda, y que el orden de medio alcance responsable del prepico en AgI fundido está presente en las correlaciones entre las densidades de carga y de momento dipolar. De todas formas, los rasgos de $\chi_{qq}(k)$, $\chi_{q\mu}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$ en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ se cancelan entre sí y desaparecen en $\chi_L(k)$ en los dos modelos.

5.4 Correlaciones entre densidades parciales de iones y de momento dipolar

A partir de las ecuaciones (5.8) o (5.20) se deduce fácilmente que $\chi_{qq}(k)$ se puede expresar como una combinación lineal de los factores de estructura parciales $S_{ab}(k)$ definidos en (1.13)-(1.16),

$$\chi_{qq}(k) = \frac{4\pi\beta\rho_N e^2}{k^2} \sum_{a,b} (c_a c_b)^{1/2} z_a z_b S_{ab}(k), \quad (5.31)$$

de manera que puede separarse la contribución de la correlación entre cada par de especies a y b . Del mismo modo, $\chi_{q\mu}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$ se pueden escribir como combinación de unos nuevos factores de estructura,

$$\chi_{q\mu}(k) = \frac{4\pi\beta\rho_N e}{k} \sum_{a,b} (c_a c_b)^{1/2} z_a S_{\rho_a M_b}(k), \quad (5.32)$$

$$\chi_{\mu\mu}(k) = 4\pi\beta\rho_N \sum_{a,b} (c_a c_b)^{1/2} S_{M_a M_b}(k), \quad (5.33)$$

que, para $k \neq 0$, se definen como sigue

$$S_{\rho_a M_b}(k) = \frac{i}{\sqrt{c_a c_b}} \frac{\langle \rho_a(\mathbf{k}) [\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{M}_b(-\mathbf{k})] \rangle}{N}, \quad (5.34)$$

$$S_{M_a M_b}(k) = \frac{1}{\sqrt{c_a c_b}} \frac{\langle [\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{M}_a(\mathbf{k})][\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{M}_b(-\mathbf{k})] \rangle}{N}. \quad (5.35)$$

A diferencia de los $S_{ab}(k)$, en ellos no aparecen sólo las densidades parciales de iones $\rho_a(\mathbf{k}) = \sum_{ia} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ia})$, sino también las de momento dipolar $\mathbf{M}_a(\mathbf{k}) = \sum_{ia} \boldsymbol{\mu}_{ia} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ia})$. Conviene subrayar que las correlaciones en (5.34) y (5.35) se calculan en el equilibrio, como indican los corchetes $\langle \rangle$, y que los $S_{\rho_a M_b}(k)$ son reales a pesar de la unidad imaginaria que aparece en (5.34). En el espacio real, las mismas correlaciones pueden describirse mediante sendas funciones de distribución,

$$g_{\rho_a M_b}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N_a N_b} \left\langle \sum_{ia} \sum_{jb \neq ia}^{N_b} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{jb}) \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_{jb} - \mathbf{r}_{ia})] \right\rangle, \quad (5.36)$$

$$g_{M_a M_b}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N_a N_b} \left\langle \sum_{ia} \sum_{jb \neq ia}^{N_b} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ia})(\hat{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{jb}) \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_{jb} - \mathbf{r}_{ia})] \right\rangle. \quad (5.37)$$

La relación entre los factores de estructura (5.34) y (5.35) y las funciones de distribución (5.36) y (5.37) es parecida a la que cumplen $S_{ab}(k)$ y $g_{ab}(r)$ en (1.15),

$$S_{\rho_a M_b}(k) = -i \rho_N (c_a c_b)^{1/2} F[g_{\rho_a M_b}(\mathbf{r})] \quad (5.38)$$

$$y \quad S_{M_a M_b}(k) = \frac{\delta_{ab}}{3N_a} \left\langle \sum_{ia}^{N_a} \boldsymbol{\mu}_{ia}^2 \right\rangle + \rho_N (c_a c_b)^{1/2} F[g_{M_a M_b}(\mathbf{r})], \quad (5.39)$$

donde F indica la transformada de Fourier. A diferencia de $g_{ab}(r)$, las funciones (5.36)-(5.37) no son radiales, ya que dependen de la dirección y sentido de $\mathbf{r}$, y no sólo de su módulo r . Esto es así porque su definición implica la elección de un vector $\hat{\mathbf{k}}$, y, por tanto, de una dirección privilegiada. Como es más conveniente trabajar con funciones de correlación radiales, resulta útil expresar (5.36) y (5.37) como

$$g_{\rho_a M_b}(\mathbf{r}) = h_{\rho_a M_b}(r) \cos \theta, \quad (5.40)$$

$$y \quad g_{M_a M_b}(\mathbf{r}) = h_{M_a M_b}^R(r) \cos^2 \theta + h_{M_a M_b}^T(r) \sin^2 \theta, \quad (5.41)$$

donde θ es el ángulo entre $\mathbf{r}$ y $\hat{\mathbf{k}}$, y $h_{\rho_a M_b}(r)$, $h_{\rho_a M_b}^R(r)$ y $h_{\rho_a M_b}^T(r)$ son las siguientes funciones de correlación radiales

$$h_{\rho_a M_b}(r) = \frac{V}{N_a N_b} \left\langle \sum_{ia}^{N_a} \sum_{jb \neq ia}^{N_b} (\hat{\mathbf{r}}_{ji} \cdot \boldsymbol{\mu}_{jb}) \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_{jb} - \mathbf{r}_{ia})] \right\rangle, \quad (5.42)$$

$$h_{M_a M_b}^R(r) = \frac{V}{N_a N_b} \left\langle \sum_{ia}^{N_a} \sum_{jb \neq ia}^{N_b} (\hat{\mathbf{r}}_{ji} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ia}) (\hat{\mathbf{r}}_{ji} \cdot \boldsymbol{\mu}_{jb}) \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_{jb} - \mathbf{r}_{ia})] \right\rangle, \quad (5.43)$$

$$h_{M_a M_b}^T(r) = \frac{V}{2N_a N_b} \left\langle \sum_{ia}^{N_a} \sum_{jb \neq ia}^{N_b} [\boldsymbol{\mu}_{ia} - \hat{\mathbf{r}}_{ji} (\hat{\mathbf{r}}_{ji} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ia})] [\boldsymbol{\mu}_{jb} - \hat{\mathbf{r}}_{ji} (\hat{\mathbf{r}}_{ji} \cdot \boldsymbol{\mu}_{jb})] \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_{jb} - \mathbf{r}_{ia})] \right\rangle, \quad (5.44)$$

donde $\hat{\mathbf{r}}_{ji}$ es el vector unitario en la dirección de $\mathbf{r}_{jb} - \mathbf{r}_{ia}$, y define la dirección que llamamos *radial*. $h_{\rho_a M_b}(r)$ da información sobre el valor medio de la componente radial (paralela a $\hat{\mathbf{r}}_{ji}$) del momento dipolar de un ión de la especie b si hay un ión a a una distancia r , $h_{M_a M_b}^R(r)$ describe la correlación entre las componentes radiales de los momentos dipolares de dos iones a y b a una distancia r , y $h_{M_a M_b}^T(r)$ la correlación entre las componentes transversales (ortogonales a la línea que une los dos iones). A partir de las ecuaciones (5.38)-(5.41) puede deducirse que las relaciones que existen entre los nuevos factores de estructura y las nuevas funciones de correlación radiales son

$$S_{\rho_a M_b}(k) = \rho_N (c_a c_b)^{1/2} 4\pi \int_0^\infty dr r^2 h_{\rho_a M_b}(r) \left[\frac{\cos(kr)}{kr} - \frac{\sin(kr)}{(kr)^2} \right] \quad (5.45)$$

$$\begin{aligned} S_{M_a M_b}(k) = & \frac{\delta_{ab}}{3N_a} \left\langle \sum_{ia}^{N_a} \boldsymbol{\mu}_{ia}^2 \right\rangle + \\ & + \rho_N (c_a c_b)^{1/2} 4\pi \int_0^\infty dr r^2 h_{M_a M_b}^R(r) \left[\left(1 - \frac{2}{(kr)^2} \right) \frac{\sin(kr)}{kr} + \frac{2 \cos(kr)}{(kr)^2} \right] - \\ & - \rho_N (c_a c_b)^{1/2} 4\pi \int_0^\infty dr r^2 h_{M_a M_b}^T(r) \left[\frac{2 \cos(kr)}{(kr)^2} - \frac{2 \sin(kr)}{(kr)^3} \right] \end{aligned} \quad (5.46)$$

Estas relaciones tienen una apariencia distinta a la (1.16) entre $S_{ab}(k)$ y $g_{ab}(r)$ debido a que $g_{\rho_a M_b}(\mathbf{r})$ y $g_{M_a M_b}(\mathbf{r})$ no son radiales.

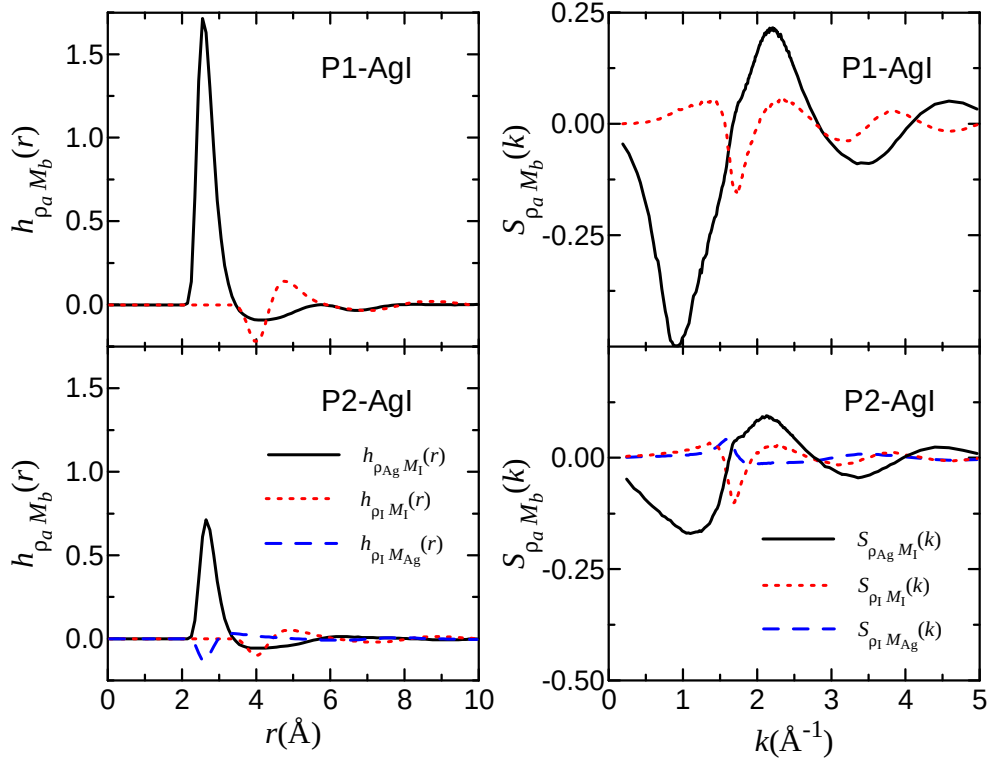


Figura 5.5: Izquierda: funciones de correlación radiales $h_{\rho_{Ag} M_I}(r)$ (curvas negras continuas), $h_{\rho_I M_I}(r)$ (curvas rojas de puntos) y $h_{\rho_I M_{Ag}}(r)$ (curvas azules de trazos) obtenidas en las simulaciones MD con P1-AgI y P2-AgI. Derecha: factores de estructura $S_{\rho_{Ag} M_I}(k)$ (curvas negras continuas), $S_{\rho_I M_I}(k)$ (curvas rojas de puntos) y $S_{\rho_I M_{Ag}}(k)$ (curvas azules de trazos). Las unidades de todas las funciones representadas son $10^{-19} \text{ C } \text{Å}$.

A continuación analizamos los resultados que se obtienen en las simulaciones MD para las funciones de correlación radiales y los factores de estructura que acabamos de definir. Hasta donde conocemos, es la primera vez que estas propiedades se han definido y calculado. En la Figura 5.5

representamos las funciones $h_{\rho_a M_b}(r)$ y $S_{\rho_a M_b}(k)$ para AgI fundido. No mostramos las mismas gráficas para NaI porque no añaden nueva información, ya que los resultados de P1a-NaI son prácticamente nulos y los de P1b-NaI son muy parecidos a los de P1-AgI. En P1-AgI, las funciones distintas de cero son $h_{\rho_{Ag} M_I}(r)$ y $h_{\rho_I M_I}(r)$ así como sus factores de estructura correspondientes. En P2-AgI, dado que $\alpha_{Ag} \neq 0$ también tenemos $h_{\rho_I M_{Ag}}(r)$ y $h_{\rho_{Ag} M_{Ag}}(r)$, y sus factores de estructura. Sin embargo, no incluimos las correlaciones $\rho_{Ag} M_{Ag}$ en la figura porque son prácticamente nulas.

La función de correlación $h_{\rho_{Ag} M_I}(r)$ tiene un pronunciado pico en $2.6 \text{ \AA}$ (aproximadamente la distancia entre primeros vecinos), que indica que los momentos dipolares de los iones de iodo se orientan, en promedio, en el sentido del campo eléctrico creado por los cationes más cercanos. Las oscilaciones posteriores a este pico son muy débiles, lo cual pone de manifiesto que la influencia de la posición de un catión en la orientación del dipolo inducido en un anión se reduce a sus vecinos más próximos. Este último resultado es común a todas las funciones $h_{\rho_a M_b}(r)$ y $h_{M_a M_b}(r)$, cuyas oscilaciones alrededor de cero son más suaves y se extinguen mucho más rápidamente que las de las $g_{ab}(r)$. En P2-AgI, $h_{\rho_I M_{Ag}}(r)$ presenta un mínimo porque el campo creado por un anión en la posición de un ión de plata apunta hacia el primero (el producto escalar en (5.42) es negativo). La diferencia de polarizabilidades, $\alpha_I > \alpha_{Ag}$, explica que este mínimo sea menos marcado que el pico de $h_{\rho_{Ag} M_I}(r)$. Por otro lado, $h_{\rho_I M_I}(r)$ exhibe en los dos modelos un mínimo seguido por un máximo, a distancias ligeramente menores y mayores, respectivamente, que el primer pico de $g_{II}(r)$. Esto implica que, en la capa de primeros aniones vecinos de un anión, hay algunos dipolos apuntando hacia el anión central y otros en sentido opuesto. Los primeros tienden a estar más cerca del anión central porque la orientación de sus dipolos contribuye a reducir la fuerza repulsiva entre aniones.

En los factores de estructura a la derecha de la Figura 5.5 se aprecia que, de acuerdo con la ecuación (5.32), los valores negativos de $\chi_{qu}(k)$ a valores bajos de k , y su mínimo en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ en el caso de P1-AgI, son debidos a la contribución de $S_{\rho_{Ag} M_I}(k)$. Es decir, es la interacción con los cationes la que

hace que los momentos dipolares de los iones de yodo respondan a campos externos de longitud de onda larga orientándose en contra de dichos campos. De hecho, $\chi_{\text{qu}}(k)$ es debida principalmente a la contribución de $S_{\rho_{\text{Ag}}M_{\text{I}}}(k)$ en todo el rango de k excepto alrededor de k_{M} , donde el pequeño máximo que presenta (ver Figura 5.4) es causado por el mínimo de $S_{\rho_{\text{I}}M_{\text{I}}}(k)$, pues la aportación de este último factor en (5.32) está cambiada de signo porque está multiplicada por $z_{\text{I}} < 0$.

Las funciones $h_{\rho_{\text{a}}M_{\text{b}}}(r)$ y $S_{\rho_{\text{a}}M_{\text{b}}}(k)$ tienen la misma forma en P1-AgI y en P2-AgI, aunque las de este último son menores por el amortiguamiento de los efectos de la polarización. A pesar de ello, cuando $S_{\rho_{\text{Ag}}M_{\text{I}}}(k)$ se divide por k para obtener su contribución a $\chi_{\text{qu}}(k)$ en (5.32), el mínimo que el factor de estructura tiene en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ desaparece en P2-AgI, lo que no ocurre en P1-AgI.

El hecho de que las funciones $h_{\rho_{\text{a}}M_{\text{b}}}(r)$ se extingan con rapidez conlleva el efecto contrario en sus transformadas de Fourier. Así, en los factores de estructura $S_{\rho_{\text{a}}M_{\text{b}}}(k)$ las oscilaciones posteriores al primer máximo o mínimo son más visibles y tardan más en amortiguarse que las típicas de los $S_{\text{ab}}(k)$. Si nos fijamos por ejemplo en $S_{\rho_{\text{Ag}}M_{\text{I}}}(k)$, su forma es determinada casi exclusivamente por el pico de $h_{\rho_{\text{Ag}}M_{\text{I}}}(r)$ en la distancia $d_{\text{AgI}} = 2.6 \text{ \AA}$ entre cationes y aniones primeros vecinos. A k 's grandes, el término del coseno es el dominante en la integral de (5.45), de modo que $S_{\rho_{\text{Ag}}M_{\text{I}}}(k)$ exhibe máximos y mínimos en números de onda cercanos a $k \sim n\pi/d_{\text{AgI}}$, con n un número entero.

Las funciones de correlación entre densidades parciales de momento dipolar están representadas a la izquierda de la Figura 5.6. El resultado más interesante es el pico negativo de $h_{M_{\text{I}}M_{\text{I}}}^{\text{R}}(r)$ en la posición del primer pico de $g_{\text{II}}(r)$. Este mínimo revela que los momentos dipolares de iones de yodo vecinos tienden a orientarse en sentidos opuestos. Esta disposición antiparalela de los dipolos de dos aniones es debida a la presencia de cationes entre ellos, que crean un campo eléctrico que va desde los cationes hacia los aniones e inducen en estos últimos momentos dipolares dirigidos en este mismo sentido. Una representación esquemática de esta situación es

la que se obtiene si se añade otro anión polarizable en la Figura 3.2, en la posición simétrica a la del ya presente en la figura. Por otro lado, en P2-AgI también los cationes son polarizables, y del pico positivo de $h_{M_{Ag}M_I}^R(r)$ se puede deducir que tienden a orientar sus momentos dipolares en el mismo sentido que el de los aniones vecinos, para disminuir la energía y crear una contribución atractiva a la fuerza entre ellos. Finalmente las funciones $h_{M_aM_b}^T(r)$, que muestran un pico positivo, son considerablemente más bajas que $h_{M_aM_b}^R(r)$ en ambos modelos. De nuevo no incluimos las correlaciones $M_{Ag}M_{Ag}$ obtenidas con P2-AgI en la Figura 5.6 porque son casi nulas.

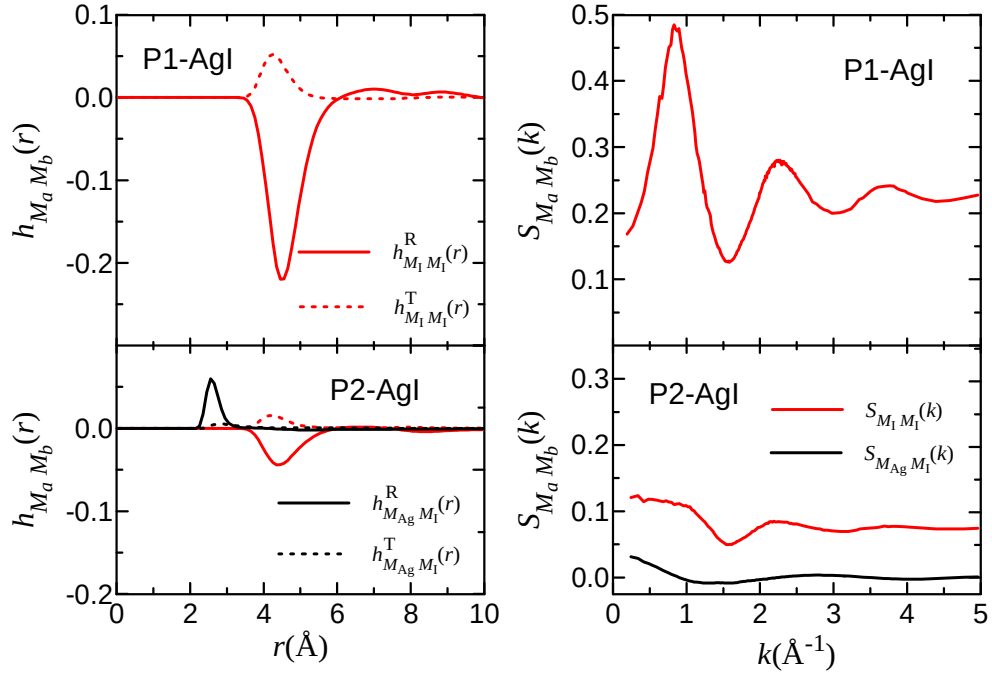


Figura 5.6: Izquierda: funciones de correlación radiales $h_{M_aM_b}^R(r)$ (curvas continuas) y $h_{M_aM_b}^T(r)$ (curvas de puntos), para las correlaciones $M_{Ag}M_I$ (curvas negras) y $M_I M_I$ (curvas rojas), obtenidas para AgI fundido con P1-AgI y P2-AgI. Derecha: factores de estructura $S_{M_{Ag}M_I}(k)$ (curvas negras) y $S_{M_I M_I}(k)$ (curvas rojas) con los mismos modelos. Las unidades de todas las funciones representadas son $10^{-38} \text{ C}^2 \text{ Å}^2$.

A la derecha de la Figura 5.6 representamos el factor de estructura $S_{M_i M_i}(k)$ para P1-AgI, que en este modelo coincide con $\chi_{\mu\mu}(k)$ al ser la única contribución en (5.33), y cuya forma viene dada casi exclusivamente por el valle de $h_{M_i M_i}(r)$. Al ampliar la escala vertical respecto a la de la Figura 5.4, se observan mejor las oscilaciones posteriores al primer pico, que, como ya destacamos en el caso de $S_{\rho_a M_b}(k)$, se extinguen más lentamente que las de los factores de estructura parciales $S_{ab}(k)$. En la expresión (5.46), el término que determina principalmente la forma del factor de estructura a k grandes es el término del seno de la primera integral. Por lo tanto, a valores de k altos los máximos y mínimos de $S_{M_i M_i}(k)$ se encuentran en $3\pi/(2d_{II})$, $5\pi/(2d_{II})$, $7\pi/(2d_{II})$, etc., donde d_{II} es la distancia entre aniones primeros vecinos. El marcado primer pico de $S_{M_i M_i}(k)$ en P1-AgI, en una posición similar a la del prepico de $S_{AgAg}(k)$, puede indicar una relación entre la distribución espacial de iones de plata y la distribución de los dipolos de los iones de yodo, ya que, como hemos visto, es la presencia de cationes cercanos la que propicia la orientación antiparalela de los dipolos de dos aniones vecinos. Por lo que respecta a P2-AgI, la aportación a $\chi_{\mu\mu}(k)$ que domina es la de $S_{M_i M_i}(k)$, que coincide prácticamente con $\chi_{\mu\mu}(k)$ en todo el rango de k excepto para $k < 1 \text{ \AA}^{-1}$, donde $S_{M_{Ag} M_I}(k)$ cobra cierta importancia. A diferencia de P1-AgI, ni $S_{M_i M_i}(k)$ ni su contribución a $\chi_{\mu\mu}(k)$ muestran en P2-AgI un máximo en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$.

5.5 Conclusiones

En este capítulo hemos presentado el teorema de fluctuación-disipación para la función de respuesta dieléctrica estática $\chi_L(k)$ en modelos de iones con cargas puntuales y dipolos puntuales inducibles. Hemos mostrado que $\chi_L(k)$, y por tanto la función dieléctrica longitudinal estática $\epsilon_L(k) = 1/[1 - \chi_L(k)]$, son determinadas por las correlaciones espaciales en equilibrio tanto de la densidad de carga (q) como de la de momento dipolar (μ), $\chi_L(k) = \chi_{qq}(k) + 2\chi_{q\mu}(k) + \chi_{\mu\mu}(k)$. Así pues, la expresión ampliamente usada de $\epsilon_L(k)$ en términos únicamente de $\chi_{qq}(k)$ debe ser utilizada con cautela en aquellos sistemas en los que la polarización inducida en los iones pueda ser importante. Además hemos deducido que el comportamiento a longitudes de onda largas de $S_{ZZ}(k) = (k^2/k_D^2)\chi_{qq}(k)$, donde $k_D = (4\pi\beta\rho_N z^2 e^2)^{1/2}$, es distinto

en PIM que en RIM. El apantallamiento perfecto que se produce en los fluidos conductores hace que en los modelos de ión rígido $\chi_{qq}(k \rightarrow 0) = 1$, lo que conlleva que $S_{zz}^{\text{RIM}}(k \rightarrow 0) = k^2 / k_D^2$. En cambio la asunción del apantallamiento perfecto en los PIM lleva a $\chi_{qq}(k \rightarrow 0) = 1 - \chi_{\mu\mu}(k \rightarrow 0)$ y por tanto a $S_{zz}^{\text{PIM}}(k \rightarrow 0) = k^2 / k_D^2 [1 - \chi_{\mu\mu}(k \rightarrow 0)]$. En todos los PIM estudiados $\chi_{\mu\mu}(k \rightarrow 0)$ toma valores negativos, lo que explica que $S_{zz}^{\text{PIM}}(k \rightarrow 0)$ sea mayor que $S_{zz}^{\text{RIM}}(k \rightarrow 0)$ como se observa en las simulaciones.

Para valorar la influencia de la polarización en las funciones dieléctricas $\chi_L(k)$ y $\epsilon_L(k)$, hemos hecho simulaciones MD de AgI y NaI fundidos con diversos RIM y PIM. Hemos llamado R-AgI y R-NaI al RIM simulado en cada sal, y considerado dos PIM para cada una de ellas. Por lo que respecta a AgI, en P1-AgI se considera sólo la polarización inducida en los aniones, mientras que en P2-AgI también los cationes son polarizables. En este último modelo se tiene en cuenta además la polarización de corto alcance. Por su parte, en los dos PIM de NaI sólo los iones de yodo son polarizables, con el amortiguamiento de la polarización a cortas distancias más intenso en uno, P1a-NaI, que en el otro, P1b-NaI. Las diferencias fundamentales entre el comportamiento de $\chi_L(k)$ y $\epsilon_L(k)$ en los PIM y en los RIM se dan en los límites de longitudes de onda largas ($k \rightarrow 0$) y cortas ($k \rightarrow \infty$).

Mientras que en los RIM $\chi_L(0) = \chi_{qq}(0) = 1$ y $\epsilon_L(k)$ diverge en $k=0$, ya que un campo eléctrico externo uniforme es contrarrestado exactamente por el campo interno creado por los iones rígidos, en los PIM $\chi_L(0) = 1 + [\chi_{\mu\mu}(0) + \chi_{\mu\mu}(0)]$. En los PIM estudiados en esta tesis $\chi_{\mu\mu}(0)$ cumple, además de ser negativo, $|\chi_{\mu\mu}(0)| > \chi_{\mu\mu}(0)$, de modo que en ellos $\chi_L(0) < 1$ y $\epsilon_L(0) > 1$. Este resultado indica que, dado un campo eléctrico externo uniforme, los dipolos puntuales inducidos en PIM tienden a orientarse en el sentido opuesto del campo externo, respuesta contraria a la característica de los dipolos permanentes en modelos de fluidos moleculares polares. Desde su valor inicial, la $\epsilon_L(k)$ de los PIM crece hasta divergir en un valor $k_d < 1 \text{ \AA}^{-1}$. A partir de su primera divergencia, en $k=0$ o en k_d según el modelo, $\epsilon_L(k)$ toma tanto en los RIM como en los PIM valores negativos y alcanza su máximo en la posición k_M del pico de $S_{zz}(k)$. Esta región de k en la que $\epsilon_L(k) < 0$ es la llamada de sobrerrespuesta porque comprende los números de

onda del campo externo para los cuales el sistema es capaz de crear un campo interno opuesto que sobrepasa al externo.

El comportamiento de $\varepsilon_L(k)$ a valores altos de k vuelve a ser distinto en los diversos modelos. En los RIM, la región de sobrerespuesta termina en $k \sim k_D$, donde $\varepsilon_L(k)$ exhibe una segunda divergencia, y para k 's mayores decrece desde el infinito hasta $\varepsilon_L(\infty) = 1$. Este valor límite indica que $\chi_L(\infty) = \chi_{qq}(\infty) = 0$, es decir que la estructura iónica no puede responder a una perturbación de longitud de onda demasiado corta. En cambio, en los PIM los dipolos inducidos sí pueden orientarse paralelamente a este tipo de campos externos y $\chi_L(\infty) = \chi_{\mu\mu}(\infty) = \langle \mu^2 \rangle / \mu_D^2$, donde $\langle \mu^2 \rangle$ es el valor cuadrático medio del momento dipolar inducido del sistema en equilibrio y $\mu_D^2 = 3/(4\pi\beta\rho_N)$. Así pues, $\varepsilon_L(\infty) > 1$ si $\langle \mu^2 \rangle < \mu_D^2$, y $\varepsilon_L(\infty) < 0$ en el caso de que $\langle \mu^2 \rangle > \mu_D^2$. En los modelos en los que los efectos de la polarización inducida son más apreciables, P1-AgI, P2-AgI y P1b-NaI, $\varepsilon_L(k)$ no presenta una segunda divergencia y decrece lentamente desde el máximo hasta un valor límite $\varepsilon_L(\infty) < 0$. En cambio, en P1a-NaI $\langle \mu^2 \rangle < \mu_D^2$, y su $\varepsilon_L(k)$ exhibe una segunda divergencia cerca de k_D y un valor muy cercano a uno en el límite de longitudes de onda cortas. Por ello, en $k > 1 \text{ \AA}^{-1}$ la $\varepsilon_L(k)$ de P1a-NaI tiene una forma muy similar a la de R-NaI.

Las diferencias entre $\varepsilon_L(k)$ en RIM y en PIM ilustran la importancia de los efectos de la polarización inducida en estos últimos modelos. A este respecto, el modelo P1a-NaI es un caso interesante. En él el amortiguamiento de la polarización es tan intenso que prácticamente cancela los efectos de los dipolos inducidos eléctricamente, y muchas de sus propiedades estructurales y de transporte son casi idénticas a las de R-NaI. Sin embargo, los efectos de la polarización son claramente apreciables en el comportamiento de $\varepsilon_L(k \rightarrow 0)$ y $S_{ZZ}(k \rightarrow 0)$, así como en la dinámica de las fluctuaciones de la densidad de carga a longitudes de onda largas [7], es decir en el comportamiento a bajas k 's del factor de estructura dinámico carga-carga, $S_{ZZ}(k, \omega)$. El estudio de la función de respuesta dinámica $\chi_L(k, \omega)$, que en vista de los resultados obtenidos al final del Apéndice F puede ser expresada como la suma de las generalizaciones dinámicas de $\chi_{qq}(k)$, $\chi_{qm}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$, podría proporcionar un entendimiento mayor de la respuesta dieléctrica de las sales fundidas.

Las simulaciones nos han permitido estudiar también el comportamiento de las contribuciones de $\chi_{qq}(k)$, $\chi_{q\mu}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$ a $\chi_L(k)$. El pico de $\chi_L(k)$ en k_M es debido casi exclusivamente a $\chi_{qq}(k)$, mientras que en $k \rightarrow \infty$ la única contribución no nula es $\chi_{\mu\mu}(k)$. Por lo que respecta a $k \rightarrow 0$, a diferencia del valor $\chi_L(k \rightarrow 0) = 1$ de los RIM, en los PIM los valores negativos de $\chi_{q\mu}(k \rightarrow 0)$ hacen que $\chi_L(k \rightarrow 0) < 1$. En P1-AgI $\chi_{q\mu}(k)$ tiene un mínimo, y $\chi_{qq}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$ un máximo, en un número de onda cercano a $1 \text{ \AA}^{-1}$, la misma posición del prepico en el factor de estructura $S_c(k)$ de AgI fundido. Lo mismo ocurre en P1b-NaI, excepto que en ese caso $\chi_{qq}(k)$ presenta un *shoulder* y no un máximo. De todas formas, estos máximos y mínimos se cancelan entre sí y desaparecen en $\chi_L(k)$ en ambos modelos.

Hemos definido y calculado unas nuevas funciones de correlación radiales, $h_{\rho_a M_b}(r)$ y $h_{M_a M_b}(r)$, y unos nuevos factores de estructura directamente relacionados con ellas, $S_{\rho_a M_b}(k)$ y $S_{M_a M_b}(k)$, que describen las correlaciones entre las densidades parciales de iones (ρ_a) y de momento dipolar (M_a). Estos factores de estructura nos permiten separar las aportaciones de los diferentes pares de especies iónicas a y b a $\chi_{q\mu}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$, de manera análoga a como los $S_{ab}(k)$ permiten separar las aportaciones de $\chi_{qq}(k)$. En el espacio real, el alcance de las correlaciones entre densidades parciales de momento dipolar es significativamente más corto que el de las correlaciones entre densidades parciales de iones, de modo que $h_{\rho_a M_b}(r)$ y $h_{M_a M_b}(r)$ se extinguen a valores de r bastante más cortos que las $g_{ab}(r)$. Por el contrario, el alcance de las oscilaciones de $S_{\rho_a M_b}(k)$ y $S_{M_a M_b}(k)$ es mayor que en los $S_{ab}(k)$. De las contribuciones a $\chi_{q\mu}(k)$, la más importante es la de $S_{\rho_a M_1}(k)$, que es la responsable de los valores negativos de $\chi_{q\mu}(k)$ a k 's pequeñas y del mínimo que muestra cerca de $1 \text{ \AA}^{-1}$ en los casos de P1-AgI y P1b-NaI. Así pues, es la interacción de los dipolos puntuales con los cationes la que provoca que los primeros respondan en PIM oponiéndose a campos eléctricos externos de longitud de onda larga. Por lo que respecta a las correlaciones $M_1 M_1$, las simulaciones revelan que los momentos dipolares de los iones de yodo vecinos en los PIM estudiados tienden a orientarse en sentidos opuestos, debido a la presencia de cationes entre ellos. Esta tendencia se refleja en $h_{M_1 M_1}(r)$ en forma de un valle a la distancia entre primeros vecinos, que da lugar en el caso de P1-

AgI y P1b-NaI a un pronunciado pico en $S_{M_i M_i}(k)$ cerca de $1 \text{ \AA}^{-1}$, que provoca el máximo de $\chi_{\mu\mu}(k)$ en esta misma posición.

Referencias

- [1] V. Bitrián, O. Alcaraz and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **130**, 234504 (2009).
- [2] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd edition, Academic, London (1986).
- [3] F. O. Raineri, H. Resat and H. L. Friedman *J. Chem. Phys.* **96**, 3068 (1992).
- [4] P. A. Bopp, A. A. Kornyshev and G. Sutmann *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1280 (1996).
- [5] A. Chandra and B. Bagchi *J. Chem. Phys.* **90**, 1832 (1989).
- [6] M. Dixon *Phil. Mag. B* **47**, 531 (1983).
- [7] O. Alcaraz, V. Bitrián and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **127**, 154508 (2007).
- [8] M. Dixon and M. J. L. Sangster *J. Phys. C* **9**, 909 (1976).
- [9] O. V. Dolgov, D. A. Kirzhnits and E. G. Maksimov *Rev. Mod. Phys.* **53**, 81 (1981).
- [10] A. Fasolino, M. Parrinello and M. P. Tosi *Phys. Lett.* **66A**, 119 (1978).
- [11] J. P. Hansen and I. R. McDonald *Phys. Rev. A* **11**, 2111 (1975).
- [12] C. Tasseven, M. Silbert and J. Trullàs *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 8877 (1995).
- [13] L. E. González, M. Silbert, D. J. González and S. Dalgıç *Z. Phys. B: Condens. Matter* **103**, 13 (1997).

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

En este capítulo final resumimos las principales conclusiones de esta tesis. Primero repasamos muy brevemente los modelos de ión polarizable estudiados, y después enumeramos los resultados más relevantes que hemos obtenido a partir de las simulaciones de AgBr, AgI y NaI fundidos. Para finalizar, también comentamos las perspectivas de posibles estudios a realizar que surgen a partir de esta tesis. En algunos de ellos ya hemos empezado a trabajar durante la redacción de esta memoria, como el análisis de la influencia de la polarización en los haluros de cobre, en particular el CuI [1], o la simulación de mezclas de dos sales fundidas con un ión común [2,3,4,5].

6.1 Conclusiones

En esta tesis hemos propuesto diversos modelos para sistemas de iones con un dipolo puntual inducido, a los que denominamos de forma genérica modelos de ión polarizable (PIM), y hemos implementado los correspondientes programas de simulación de dinámica molecular para estudiar las propiedades de sales fundidas con iones polarizables. En este apartado de conclusiones, después de describir brevemente las características de los PIM estudiados, resumimos los principales efectos de la polarización inducida en las propiedades estructurales y de transporte iónico de AgBr y AgI, así como en las dieléctricas de AgI y NaI.

6.1.1 Modelos de ión polarizable

Los PIM se basan en un modelo de ión rígido (RIM), en el que los iones interactúan mediante un potencial efectivo a parejas, al cual se añaden las interacciones de muchos cuerpos debidas a los dipolos puntuales inducidos. Los potenciales de ión rígido en los que nos hemos basado son del tipo VR propuesto por Vashishta y Rahman para los haluros de plata y cobre, que se caracterizan por asumir cargas efectivas inferiores a la carga fundamental ($z < 1$) y un tamaño de los cationes bastante más pequeño que el de los aniones. Mientras que en los RIM el potencial VR incluye un término a parejas $-P_{ab}/r^4$ que pretende dar cuenta de forma promediada de las interacciones debidas a la polarización, el de los PIM (que llamamos VR0) omite este término ya que en estos modelos los efectos de la polarización se incluyen a través de interacciones de muchos cuerpos. Los PIM que hemos estudiado pueden clasificarse en dos tipos, los PIMe y los PIMs.

PIMe

En estos modelos cada ión se polariza únicamente por el campo eléctrico local creado por los demás iones. Si las dos especies de una sal 1:1 son polarizables (PIM2e) se produce la polarización catastrófica, es decir, parejas de iones de signo distinto se aproximan a distancias demasiado cercanas en las que la energía diverge a valores infinitos. Incluso si sólo son polarizables los aniones (PIM1e), en algunos modelos de haluros alcalinos también puede producirse la polarización catastrófica. En este caso son dos aniones los que se acercan a distancias demasiado cortas si la atracción debida a sus momentos dipolares llega a vencer a la repulsión entre ellos. La

polarización catastrófica no tiene lugar en las simulaciones que hemos realizado de haluros de plata con PIM1e, presumiblemente porque la carga efectiva $z < 1$ en los potenciales a parejas hace que los momentos dipolares de los aniones tomen valores menores que no permiten la superación de la barrera repulsiva entre ellos.

PIMs

En estos modelos, además de la polarización debida al campo eléctrico, también se tiene en cuenta la polarización de corto alcance debida a la deformación de las capas electrónicas de un ión causada por su solapamiento con las capas electrónicas de los iones vecinos más próximos, que amortigua la inducida eléctricamente de modo que puede evitarse la polarización catastrófica. Esta corrección de los PIMe, que se puede llevar a cabo de diversas formas, la hemos aplicado en dos tipos de modelos que denominamos PIMsq y PIMsqu.

En los PIMsq, siguiendo la prescripción de Madden y Wilson, se amortigua el dipolo inducido por el campo eléctrico creado por la carga de los vecinos más cercanos. Si sólo son polarizables los aniones (PIM1sq) la influencia de la polarización se ve disminuida respecto a los PIMe, de modo que sus resultados son intermedios a los obtenidos con RIM y PIM1e. Los PIM1sq son especialmente útiles en el caso de los haluros alcalinos cuyas simulaciones con PIM1e llevan a la polarización catastrófica, ya que permiten disponer de resultados que incluyen la polarización inducida que de otra forma serían inaccesibles. Sin embargo, este tipo de modelos no evita la polarización catastrófica de los PIM2e cuando ambas especies son polarizables (PIM2sq). A pesar de que los PIM2sq pueden mantenerse estables durante un gran número de pasos de simulación, la polarización catastrófica se acaba produciendo inevitablemente en configuraciones críticas poco probables.

En los PIMsqu propuestos en esta tesis la amortiguación del dipolo inducido en los PIMsq se extiende a la contribución debida al campo eléctrico creado por los demás dipolos. Hemos comprobado que los PIMsqu con ambas especies polarizables (PIM2squ) permiten evitar la polarización catastrófica que tiene lugar en los PIM2e, aunque son muy costosos desde el punto de vista del tiempo de computación. Igual que en los PIM1sq, los PIM2squ arrojan resultados intermedios a los obtenidos con RIM y PIM1e.

6.1.2 Efectos de la polarización inducida

Los modelos que permiten obtener unos resultados más acordes con los experimentales para los haluros de plata son los PIM1e, lo cual indica que la polarización inducida no puede ser omitida al describir estas sales. En ellas, dado que la polarizabilidad de los iones de mayor tamaño (aniones) es mucho mayor que la de los menores (cationes), está justificada la descripción mediante modelos en los que sólo los primeros son polarizables. A continuación resumimos los principales efectos de la polarización inducida en las propiedades estructurales y de transporte iónico de AgBr y AgI fundidos, así como en las dieléctricas de AgI y NaI fundidos, cuando se simulan con PIM1e en lugar de RIM.

Propiedades estructurales de AgBr y AgI

- A pesar de que los aniones son los únicos iones polarizables en PIM1e, su estructura se mantiene prácticamente inalterada respecto a la que exhiben en RIM, pues se trata de iones de gran tamaño que prácticamente no disponen de espacio libre en el que situarse, y cuya disposición en el espacio viene determinada en gran medida por la alta densidad de la sal.
- En cambio la estructura de los iones de plata cambia drásticamente. El efecto más destacado de la polarización inducida en los aniones es el apantallamiento de la repulsión coulombiana entre cationes primeros vecinos. La fuerza que el dipolo de un anión ejerce sobre un catión tiene una componente que se dirige hacia otro catión (ver Figura 3.2), de forma que dos iones de plata atraídos por el mismo dipolo aniónico se pueden acercar más entre sí de lo que lo harían en un RIM.
- El acercamiento entre cationes primeros vecinos provoca que el primer pico de $g_{++}(r)$ esté desplazado a distancias menores en PIM1e respecto a RIM, y que su penetración en el primer pico de $g_{+-}(r)$ sea mayor. En cierta medida, la ordenación de la carga alrededor de un catión se rompe en PIM1e ya que $g_{++}(r)$ deja de estar en fase con $g_{--}(r)$ y en oposición de fase con $g_{+-}(r)$.
- El hecho de que un ión de plata se aproxime a algunos de sus cationes vecinos implica a su vez que se aleja del resto. Así, los cationes de la primera capa alrededor de un catión central se separan en dos subcapas. Este

desdoblamiento queda reflejado en la aparición de un pequeño segundo máximo en $g_{++}(r)$, entre el primer y el segundo pico de $g_{+-}(r)$. El segundo máximo es menos apreciable en AgI que en AgBr, y en general en sales en las que los efectos de la polarización son más intensos, ya que en ellas la correlación entre cationes es menos marcada y $g_{++}(r)$ muestra una forma menos oscilante tras el primer pico.

- Mientras $g_{+-}(r)$ y $g_{--}(r)$ oscilan con una periodicidad λ que se traduce en el espacio recíproco en el valle de $S_{+-}(k)$ y el pico de $S_{--}(k)$ en $k_M \sim 2\pi/\lambda$, en la $g_{++}(r)$ de PIM1e esta periodicidad sólo se observa en las oscilaciones a partir del tercer pico. Por consiguiente los picos principales de $S_{++}(k)$ y $S_{ZZ}(k)$ en k_M son más bajos y más anchos que en RIM.
- Las distancias entre el primer pico de $g_{++}(r)$ y su segundo máximo, o entre estos y el tercer pico, son menores que λ , lo que explica que en $S_{++}(k)$ aparezca un máximo a números de onda ligeramente mayores que k_M , que no se observa ni en $S_{+-}(k)$ ni en $S_{--}(k)$, y que en el caso de AgBr es responsable de la aparición en $S_c(k)$ del triple rizado del ancho pico principal. En los haluros de plata estudiados la posición de este máximo está directamente relacionada con la distancia entre el segundo máximo y el tercer pico de $g_{++}(r)$.
- Los $S_c(k)$ obtenidos con PIM1e son los que mejor reproducen los datos de difracción de neutrones. En AgBr presenta un ancho pico principal que muestra un triple rizado similar al experimental, aunque ligeramente exagerado. En AgI es el único que logra reproducir el prepico que el $S_c(k)$ experimental exhibe en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, y que es uno de sus rasgos más característicos. Este prepico revela la existencia de una longitud característica de medio alcance en la ordenación de los cationes, puesto que también está presente en $S_{AgAg}(k)$. Sin embargo, deducir su origen es muy difícil a partir de la forma de $g_{AgAg}(r)$, como demuestra el hecho de que las $g_{AgAg}(r)$ obtenidas en las simulaciones de AgCl y AgI con PIM1e son similares pero sólo la segunda sal presenta el prepico.
- La hipótesis que hemos defendido en esta tesis es que la aparición del prepico está directamente relacionada con la ocupación inhomogénea del espacio por parte de los cationes. El acercamiento entre cationes vecinos propiciado por la polarización hace que se creen zonas de alta densidad de

iones de plata, y que a su vez se abran zonas de baja densidad, o *voids*. El método de Voronoi-Delaunay utilizado para estudiar estos *voids* confirma que su tamaño promedio es mayor en PIM1e que en RIM, y que en el primer caso se da una mayor diversidad de tamaños. El factor de estructura de los *voids*, $S_{VV}(k)$, simulado con PIM1e tiene un pico muy intenso situado en un número de onda $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, lo que parece confirmar que es la ordenación de medio alcance de los *voids* la que provoca la aparición del prepico. En cambio, el pico de $S_{VV}(k)$ en RIM está en una k cercana a la del pico principal de $S_{AgAg}(k)$ en RIM, con lo que no se traduce en un prepico.

- Tanto los modelos RIM como los PIM reproducen el comportamiento superiónico de la fase α -AgI. En las simulaciones los aniones se mantienen ligados a sus posiciones en la red cristalina bcc, mientras que los cationes se difunden, ocupando mayormente las posiciones tetraédricas de las caras de la celda unidad y saltando entre ellas a través preferentemente de las trigonales (ver Figura 4.1), igual que se ha comprobado de forma experimental. Sin embargo, los resultados obtenidos con PIM1e acerca de los sitios tetraédricos que dos iones de plata vecinos ocupan simultáneamente parecen estar en mayor acuerdo con los resultados *ab initio* y los de *Reverse Monte Carlo* (RMC) que los obtenidos con RIM y PIM2squ.

Propiedades de transporte iónico de AgBr y AgI fundidos

- Como consecuencia de la diferencia de tamaño entre los iones de plata y de bromo o yodo, en todos los modelos de AgBr y AgI analizados se observa un gran contraste entre los coeficientes de autodifusión de cationes y aniones, de modo que D_{Ag}/D_{-} va desde ~ 2 hasta ~ 5 en función del modelo y de la sal. Los aniones vibran en la doble capa formada por sus primeros vecinos cationes y por sus primeros vecinos aniones, por lo que su función de autocorrelación de velocidades $C_{-}(t)$ presenta un comportamiento oscilatorio. En cambio los cationes, al ser más pequeños, se difunden más fácilmente a través de los intersticios entre aniones, como demuestra el hecho de que $C_{Ag}(t)$ decae lentamente y prácticamente no oscila.
- La polarización inducida favorece la difusión de los cationes. Por una parte, a diferencia de lo que ocurre en los RIM, la fuerza resultante que un anión ejerce sobre un catión no es radial, lo cual facilita que un ión de plata

se difunda a través del intersticio entre dos aniones. Además, los cationes pueden acercarse más a otros cationes vecinos. Por tanto, los momentos dipolares inducidos en los aniones extienden en cierto modo el espacio libre del que disponen los cationes para moverse.

- Por su parte, D_- disminuye al pasar de RIM a PIM. Sin embargo, si comparamos la difusividad de los aniones en PIM1e con la que tienen en el modelo de ión rígido construido con el potencial VR0, vemos que D_- es mayor en PIM1e. Es decir, que la polarización aniónica también favorece la difusividad de los propios aniones, aunque en mucha menor medida que la de los cationes. La razón es que la fuerza que el dipolo de un anión ejerce sobre un catión tiene una componente radial atractiva que permite a las parejas de iones de distinto signo acercarse ligeramente. Lo que ocurre es que el término atractivo $-P_{+-}/r^4$ del potencial VR utilizado en RIM genera todavía más espacio libre para los aniones, con lo que en definitiva D_- acaba siendo mayor en RIM que en PIM.
- El resultado neto de añadir la polarización a un potencial de ión rígido es el aumento del cociente D_{Ag}/D_- , es decir del carácter “superiónico” de la sal fundida. Este aumento es más pronunciado en AgI que en AgBr porque la polarizabilidad del yodo es mayor que la del bromo.
- La conductividad iónica σ es menor en los modelos de ión polarizable, a pesar de que la aproximación de Nernst-Einstein σ_{NE} (que es proporcional a la suma de los coeficientes de difusión) sea más elevada. Este resultado es debido a la contribución de las correlaciones entre iones distintos, que se pueden cuantificar por el parámetro Δ , $\sigma = \sigma_{NE}(1 - \Delta)$. Así, Δ es negativo en los RIM y positivo en los modelos en los que los efectos de la polarización son más patentes (PIM1e). Este último resultado parece ser característico de todos los PIM1e, ya que se repite en las simulaciones de AgCl, AgBr y AgI.
- Los valores de σ obtenidos con PIM1e están más cerca de los experimentales, aunque conviene tomar este resultado con prudencia ya que depende en mayor medida del potencial de ión rígido propuesto que de la polarización inducida.

Propiedades dieléctricas de AgI y NaI fundidos

- La expresión del teorema de fluctuación-disipación para la función de respuesta dieléctrica $\chi_L(k)$ en PIM, deducida de forma teórica en esta tesis, demuestra que en estos modelos la respuesta de una sal a un campo eléctrico externo débil depende de las correlaciones en equilibrio entre las densidades de carga (q) y de momento dipolar (μ): $\chi_L(k) = \chi_{qq}(k) + 2\chi_{q\mu}(k) + \chi_{\mu\mu}(k)$, donde $\chi_{qq}(k)$ es proporcional a $S_{ZZ}(k)$. La principal implicación de esta expresión es que la respuesta no depende sólo de las posiciones iónicas, como ocurre en RIM donde $\chi_L(k) = \chi_{qq}(k)$, sino también de los momentos dipolares de los iones.
- Como consecuencia del apantallamiento perfecto de los líquidos iónicos, es posible demostrar teóricamente que el comportamiento de $S_{ZZ}(k)$ a k 's bajas es $S_{ZZ}(k \rightarrow 0) = (k/k_D)^2 [1 - \chi_{q\mu}(k \rightarrow 0)]$. El término $\chi_{q\mu}(k \rightarrow 0)$ es negativo en los PIM y nulo en los RIM, lo que explica que los $S_{ZZ}(k)$ obtenidos en las simulaciones con los primeros modelos presenten valores más elevados a k 's bajas que con los segundos.
- Las simulaciones de varios RIM y PIM para AgI y NaI fundidos muestran que la polarización inducida en los aniones provoca cambios significativos en $\chi_L(k)$ y en la función dieléctrica longitudinal estática $\epsilon_L(k) = [1 - \chi_L(k)]^{-1}$, especialmente en las regiones $k \rightarrow 0$ y $k \rightarrow \infty$.
- Si el campo eléctrico externo tiene una longitud de onda larga ($k \rightarrow 0$), los iones de un RIM se reordenan de tal forma que crean un campo interno que lo cancela, por lo que $\chi_L(0) = 1$ y $\epsilon_L(0)$ diverge. En un PIM el campo creado por las cargas de los iones también cancela al externo, pero en este caso existe también el creado por los dipolos. Las simulaciones permiten concluir que los dipolos de los aniones se orientan en sentido opuesto al de un campo externo de longitud de onda larga, lo que implica que $\chi_L(0) < 1$ y $\epsilon_L(0) > 1$.
- En el límite $k \rightarrow \infty$, los valores $\chi_L(\infty) = 0$ y $\epsilon_L(\infty) = 1$ en un RIM revelan que su estructura iónica no se puede adaptar a una perturbación externa de longitud de onda demasiado corta. Por el contrario, los momentos dipolares de los iones sí pueden responder a un campo externo de este tipo, orientándose en su mismo sentido. Por eso en un PIM la única contribución que sobrevive a $k \rightarrow \infty$ es $\chi_L(\infty) = \chi_{\mu\mu}(\infty)$. En los modelos en que los efectos

de la polarización son más intensos $\chi_L(\infty) > 1$ y $\epsilon_L(\infty) < 0$, y en los que no son tan importantes $\chi_L(\infty) < 1$ y $\epsilon_L(\infty) > 1$.

- En la región de k 's intermedias, llamada de sobrerrespuesta porque en ella el sistema opone al campo eléctrico externo uno interno de mayor intensidad que lo sobrepasa, las funciones dieléctricas de los diversos modelos se comportan de manera muy similar. En este dominio de k 's $\epsilon_L(k)$ toma valores negativos y presenta el máximo en k_M , número de onda en el cual $\chi_L(k)$ exhibe un pico muy pronunciado debido a $\chi_{qq}(k)$ que pone de manifiesto la ordenación de carga.
- En este trabajo han sido definidas unas nuevas funciones de correlación radiales $h_{\rho_a M_b}(r)$ y $h_{M_a M_b}(r)$, y unos nuevos factores de estructura $S_{\rho_a M_b}(k)$ y $S_{M_a M_b}(k)$, que proporcionan información muy útil acerca de la estructura de los momentos dipolares en una sal fundida. Además nos permiten separar las contribuciones de los diferentes pares de especies iónicas a $\chi_{q\mu}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$, y concluir que la interacción que fuerza a los momentos dipolares a orientarse contra los campos eléctricos externos de longitud de onda larga es la de los dipolos de los aniones con las cargas de los cationes.

6.2. Perspectivas

Algunas de las perspectivas de continuación de esta tesis ya han sido esbozadas en los apartados de conclusiones de cada capítulo. Por ejemplo sería interesante explorar variantes distintas de modelos PIMs, como la que proponen Madden y colaboradores de un PIMsq con la amortiguación de los dipolos intensificada respecto a la que nosotros usamos (ver página 69), que es de esperar que reduzca el largo tiempo de cálculo que suponen los PIMsq. También sería interesante estudiar las correlaciones espacio-temporales en los haluros de plata fundidos, y la importancia en ellas de la polarización inducida, lo que implicaría simular las generalizaciones dinámicas de las propiedades estructurales analizadas en este trabajo, como por ejemplo los factores de estructura dinámicos $S(k, \omega)$ o la función de respuesta dieléctrica dinámica $\chi_L(k, \omega)$. En nuestro grupo, Alcaraz y Trullàs ya han estudiado los $S(k, \omega)$ de NaI fundido mediante simulaciones de los correspondientes RIM [6,7], prestando especial atención a los modos ópticos longitudinales que se observan en $S_{ZZ}(k, \omega)$. De hecho, en [8] ya hemos estudiado los efectos de la polarización en estas funciones para NaI.

Sin embargo los objetivos que nos planteamos a más corto plazo son dos, sobre los que ya hemos comenzado a trabajar. En primer lugar, extender a los haluros de cobre, que también son superiónicos antes de fundir, el estudio de los efectos de la polarización inducida. Durante el periodo final de redacción de esta memoria hemos realizado simulaciones de CuI fundido con PIM1e, que reproducen el $S_c(k)$ experimental [1]. En segundo lugar, pretendemos continuar con nuestros trabajos sobre mezclas de dos sales fundidas con un ión común [2,3,5]. A continuación detallamos un poco más estas dos vías de trabajo.

6.2.1 Efectos de la polarización inducida en CuI fundido

El PIM1e de CuI estudiado en [1] se basa en el potencial de ión rígido CuI-VR7 (ver Apéndice C), al cual se añade la polarización de los iones de yodo con $\alpha_I = 6.12 \text{ \AA}^3$, la misma polarizabilidad que la utilizada para AgI en el Capítulo 4. Si se asume el valor $\alpha_I = 6.52 \text{ \AA}^3$ propuesto originalmente en [9] se produce la polarización catastrófica. La inclusión de la polarización inducida de los aniones es decisiva para reproducir la estructura experimental de CuI fundido. En la Figura 1 se comparan los $S_c(k)$ obtenidos en las simulaciones de RIM (usando el potencial CuI-VR7) y PIM1e con el

determinado recientemente mediante difracción de neutrones por Drewitt *et al.* [10]. El $S_c(k)$ experimental presenta una forma muy característica, con un prepico en $k \sim 0.9 \text{ \AA}^{-1}$, un pequeño pico en $1.7 \text{ \AA}^{-1}$ y el máximo absoluto en $3.0 \text{ \AA}^{-1}$. Como ya vimos en la Figura 1.9, el $S_c(k)$ del modelo de ión rígido sólo presenta dos picos en $k \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ y $k \sim 3.0 \text{ \AA}^{-1}$. La polarización inducida resuelve esta discrepancia, y el $S_c(k)$ obtenido con PIM1e exhibe un prepico en $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, muy similar al experimental y ligeramente más marcado que el de AgI. Además, las posiciones de sus tres picos son muy parecidas a las experimentales, aunque existen ligeras discrepancias en sus alturas.

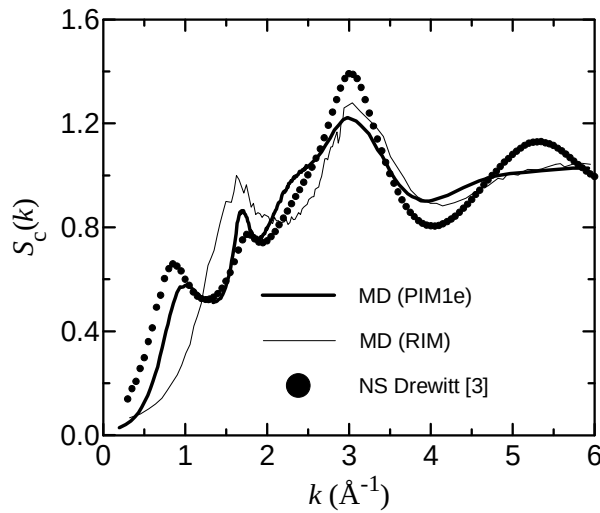


Figura 1: Factor de estructura coherente estático $S_c(k)$ de CuI a 938 K obtenido en simulaciones MD con PIM1e (curva continua gruesa) y RIM (curva continua fina), y mediante los experimentos de difracción de neutrones de Drewitt *et al.* [10] (círculos negros).

Como ocurre en las simulaciones de haluros de plata, la estructura de los aniones en RIM y PIM1e es muy similar, y a grandes rasgos coincide con la descrita por los factores de estructura $S_{\text{CuI}}(k)$ y $S_{\text{II}}(k)$ determinados mediante simulaciones RMC [11] y *ab initio* [12]. La influencia de la polarización se deja notar sobre todo en la estructura de los cationes. La forma del $S_{\text{CuCu}}(k)$ de PIM1e es similar a la del $S_{\text{AgAg}}(k)$ de AgI simulado con PIM1e (ver la Figura 4.7) aunque el prepico está más claramente definido en este caso, y es mucho más acorde con los resultados RMC y *ab initio* que la obtenida con RIM. Debido al mayor valor de la longitud de scattering coherente de los iones de cobre respecto a los de yodo ($b_{\text{Cu}} = 7.72 \text{ fm}$ y $b_{\text{I}} = 5.28 \text{ fm}$), la contribución de $S_{\text{CuCu}}(k)$ a $S_c(k)$ es la más importante de los tres factores de estructura parciales, y de hecho la forma de $S_{\text{CuCu}}(k)$ recuerda a la de $S_c(k)$.

Así, el prepico de $S_{\text{CuCu}}(k)$ es responsable del de $S_c(k)$, y su pequeño pico en $k \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ contribuye, junto con el pico principal de $S_{\text{II}}(k)$ y el valle de $S_{\text{CuI}}(k)$, al pequeño pico puntiagudo de $S_c(k)$ en este mismo número de onda.

Para completar este trabajo acerca de CuI fundido, nuestro propósito es llevar a cabo estudios similares para CuCl y CuBr. El objetivo es publicar un artículo más extenso que [1] en el que hagamos un compendio de las propiedades estructurales y de transporte iónico de los haluros de cobre, y establezcamos la importancia que la polarización de los haluros tiene en ellas.

6.2.2 Mezclas fundidas de dos sales binarias con un ión común

Durante el periodo de realización de esta tesis llevamos a cabo varios trabajos acerca de mezclas de dos sales binarias con un ión común. No los hemos incluido en esta memoria porque, o bien se alejan del objeto central de la misma (no incluyen PIM), o bien no aportan resultados novedosos respecto a lo ya dicho en los demás capítulos. Las mezclas de dos sales son interesantes desde el punto de vista teórico porque permiten observar en un mismo sistema el comportamiento diverso de iones del mismo signo pero especie distinta, y desde el punto de vista industrial porque su temperatura de fusión alcanza, a una determinada composición denominada eutéctica, un valor mínimo menor que el de las sales puras que las componen.

El primero de los trabajos [2] fue completado antes de comenzar los estudios de PIM que conforman esta tesis. En él simulamos la mezcla fundida de AgBr y AgI, que denotamos por $\text{Ag}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})$ donde x indica la fracción de iones de bromo respecto al total de aniones, a una composición $x = 0.7$ muy cercana a la eutéctica. Trabajamos en colaboración con el grupo del profesor Shinichi Takeda, de la universidad de Kyushu, que aportó los datos de sus experimentos de difracción de neutrones en $\text{Ag}(\text{Br}_{0.7}\text{I}_{0.3})$ fundido a diversas temperaturas. A partir de ellos comprobamos que el factor de estructura coherente estático $S_c(k)$ de la mezcla es prácticamente idéntico al que resulta de la combinación lineal de los de las sales puras pesados por su composición, lo que nos llevó a sugerir la utilización en las simulaciones de un potencial de ión rígido construido como combinación lineal de los potenciales de AgBr y AgI. Los resultados de $S_c(k)$ así obtenidos no son del todo satisfactorios cuando se comparan con los experimentales, y muestran un grado de acuerdo similar al de los RIM de

AgBr y AgI. La estructura iónica de la mezcla simulada es similar a la de un RIM de una sal binaria en la que los cationes son más pequeños que los aniones, y las propiedades de transporte remiten en cierto sentido al comportamiento superiónico, ya que la difusividad de los iones de plata es mucho mayor que la de los de bromo y yodo.

El hecho de que el $S_c(k)$ de la mezcla simulada en [2] tome en la región de bajas k 's valores claramente superiores que los $S_c(k)$ de las sales puras nos llevó a determinar teóricamente el límite a $k=0$ de los factores de estructura de las mezclas de sales binarias con un ión común [3]. Como hemos visto en el Capítulo 1, la estructura de las sales binarias puede describirse en términos de los factores de estructura de Bhatia-Thornton $S_{NN}(k)$, $S_{NZ}(k)$ y $S_{ZZ}(k)$, definidos a partir de las fluctuaciones de las densidades locales del número de iones, $\delta\rho_N$, y de carga, $\delta\rho_Z$. En las sales binarias $S_{NN}(0)=\rho_N k_B T \kappa_T$ donde κ_T es la compresibilidad, y debido a la condición de neutralidad eléctrica $S_{NZ}(0)=S_{ZZ}(0)=0$ [13]. A partir de estos límites se pueden deducir los de los tres parciales $S_{ab}(0)=(c_a c_b)^{1/2} S_{NN}(0)$. La extensión de estos resultados a sales ternarias (con tres especies iónicas distintas) no es trivial por dos razones. En primer lugar, para describirlas se necesita una tercera variable independiente además de $\delta\rho_N$ y $\delta\rho_Z$. En [3] propusimos usar las fluctuaciones de la densidad local de la concentración x , $\delta\rho_x$, con lo que el conjunto de seis factores de estructura independientes lo forman, además de $S_{NN}(k)$, $S_{NZ}(k)$ y $S_{ZZ}(k)$, tres nuevos factores $S_{NX}(k)$, $S_{ZX}(k)$ y $S_{XX}(k)$, definidos de manera análoga a (1.24) pero substituyendo $\delta\rho_N(k)$ o $\delta\rho_Z(k)$ por $\delta\rho_x(k)$. Estas seis funciones constituyen la generalización a sales ternarias de los factores de estructura de Bhatia-Thornton. En segundo lugar, las relaciones de Kirkwood y Buff [14] que permiten obtener los límites a $k=0$ de los factores de estructura de sistemas multicomponentes fueron derivadas para partículas no cargadas y no pueden ser aplicadas directamente en el caso de sales, porque han de cumplir la restricción de la neutralidad de carga. Nuestra aportación consistió en retocar estas relaciones para adecuarlas a los sistemas iónicos, tras lo cual obtuvimos que en las sales ternarias $S_{XX}(0)$ es inversamente proporcional a la derivada segunda de la energía de Gibbs respecto a x , y que tanto $S_{NN}(0)$ y $S_{NX}(0)$ como los seis $S_{ab}(0)$ dependen de $S_{XX}(0)$, κ_T y el factor de dilatación $\delta_x=(\partial V/\partial x)$. A partir de estos límites dedujimos la expresión teórica de $S_c(k \rightarrow 0)$ para mezclas de dos sales binarias con un ión común, que puede ser de utilidad para los experimentalistas a la hora de analizar los resultados

de la difracción de neutrones a bajas k 's.

Para ilustrar los resultados teóricos que acabamos de resumir, en [3] llevamos a cabo simulaciones MD de $\text{Ag}(\text{Br}_{0.7}\text{I}_{0.3})$ con dos modelos de ión rígido. Mientras que la apariencia de $S_{\text{NN}}(k)$, $S_{\text{NZ}}(k)$ y $S_{\text{ZZ}}(k)$ es la misma en la mezcla que en una sal binaria (excepto el límite de $S_{\text{NN}}(k \rightarrow 0)$, mayor en el primer caso), $S_{\text{XX}}(k)$, $S_{\text{NX}}(k)$ y $S_{\text{ZX}}(k)$ cuantifican las diferencias entre las estructuras de las dos especies iónicas no comunes, los aniones en nuestro caso. $S_{\text{XX}}(k)$ es constante si la mezcla es ideal (es decir, si las especies de iones no comunes son idénticas), y su valor $S_{\text{XX}}(0)$ depende del grado de homocoordinación o heterocoordinación de los iones no comunes (es decir, de si los aniones muestran una mayor preferencia a estar rodeados de aniones de su misma especie o de la especie distinta).

El trabajo más reciente que hemos llevado a cabo ha consistido en introducir la polarización inducida en las simulaciones de la mezcla fundida eutéctica de AgCl y AgI , $\text{Ag}(\text{Cl}_{0.43}\text{I}_{0.57})$ [5], y en las de $\text{Ag}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})$ a las composiciones $x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 (los resultados de esta última mezcla no se han publicado). Los $S_c(k)$ simulados exhiben un comportamiento intermedio entre los de las sales puras simuladas con PIM1e, con rasgos como el prepico característico de AgI fundido a $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$. En general, la comparación con los datos de difracción de neutrones es más favorable que en el caso de la simulación de $\text{Ag}(\text{Br}_{0.7}\text{I}_{0.3})$ con RIM [2]. Los efectos de la polarización son muy similares a los observados en los capítulos 3 y 4 de la tesis y no añaden ningún aspecto significativamente distinto. $S_{\text{AgAg}}(k)$ es muy similar a las de AgBr y AgI fundido, mientras que los factores de estructura de los aniones son parecidos a los obtenidos para $\text{Ag}(\text{Br}_{0.7}\text{I}_{0.3})$ con RIM.

La conclusión principal que se extrae del estudio de un PIM1e en mezclas como las que nos ocupan es que, dado que los cationes son los iones comunes, los efectos de la polarización aniónica en ellos son muy parecidos a los estudiados en las sales binarias. Un caso probablemente más interesante, que esperamos explorar en un futuro, es el de mezclas de dos haluros alcalinos con un anión común como $(\text{Li}_x\text{K}_{1-x})\text{Cl}$. En ellas los efectos de la polarización se percibirán en las dos especies de cationes, y se podrá investigar si estos efectos se ven influenciados por sus diferencias de tamaño. Además, es de esperar que los factores $S_{\text{XX}}(k)$, $S_{\text{NX}}(k)$ y $S_{\text{ZX}}(k)$ presenten cambios interesantes al pasar de RIM a PIM, ya que en este caso

dependerán de las especies de cationes, que previsiblemente se verán más afectadas por la polarización que los aniones en $\text{Ag}(\text{Cl}_x\text{I}_{1-x})$ y $\text{Ag}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})$.

Referencias

- [1] V. Bitrián, O. Alcaraz and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **134**, 044501 (2011).
- [2] V. Bitrián, J. Trullàs, M. Silbert, T. Enosaki, Y. Kawakita and S. Takeda *J. Chem. Phys.* **125**, 184510 (2006).
- [3] J. Trullàs, V. Bitrián, Y. Kawakita, S. Takeda, T. Enosaki and M. Silbert *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 2993 (2007).
- [4] V. Bitrián, J. Trullàs and M. Silbert *Physica B* **403**, 4249 (2008).
- [5] O. Alcaraz, V. Bitrián and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **134**, 014505 (2011).
- [6] O. Alcaraz and J. Trullàs *J. Mol. Liq.* **136**, 227 (2007).
- [7] O. Alcaraz and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **132**, 054503 (2010).
- [8] O. Alcaraz, V. Bitrián and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **127**, 154508 (2007).
- [9] P. Vashishta and A. Rahman *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1337 (1978).
- [10] J. W. E. Drewitt, P. S. Salmon, S. Takeda and Y. Kawakita *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 075104 (2009).
- [11] Y. Kawakita, S. Tahara, H. Fujii, S. Kohara and S. Takeda *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 335201 (2007).
- [12] F. Shimojo, M. Aniya and K. Hoshino *J. Phys. Soc. Japan* **73**, 2148 (2004).
- [13] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd edition, Academic, London (1986).
- [14] J. G. Kirkwood and F. P. Buff *J. Chem. Phys.* **19**, 774 (1951).

Apéndice A

Acrónimos y símbolos

A.1 Acrónimos

BHM	(potenciales de) Born-Huggins-Mayer
MD	Dinámica molecular (<i>Molecular Dynamics</i>)
NS	Difracción de neutrones (<i>Neutron Scattering</i>)
PIM	Modelo de ión polarizable (<i>Polarizable Ion Model</i>)
PIMe	PIM en el cual los momentos dipolares son inducidos sólo por el campo eléctrico local (en PIM1e sólo son polarizables los aniones y en PIM2e también lo son los cationes)
PIMs	PIM en el cual se tiene en cuenta la polarización de corto alcance que amortigua la inducida por el campo eléctrico.
PIMsq	PIMs en el que la polarización de corto alcance amortigua la inducida por el campo de las cargas puntuales (en PIM1sq sólo son polarizables los aniones y en PIM2sq también lo son los cationes)
PIMsqμ	PIMs en el que la polarización de corto alcance amortigua la inducida por el campo tanto de las cargas como de los dipolos (en PIM1sqμ sólo son polarizables los aniones y en PIM2sqμ también lo son los cationes)
RIM	Modelo de ión rígido (<i>Rigid Ion Model</i>)
VR	(potenciales de) Vashishta-Rahman
VR0	(potenciales de) Vashishta-Rahman sin el término $-P_{ab}/r^4$

A.2 Símbolos

Símbolos generales

e	Carga eléctrica fundamental ($e = 1.602 \times 10^{-19}$ C)
k_B	Constante de Boltzmann ($k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K)
T	Temperatura
T_f	Temperatura de fusión
T_c	Temperatura crítica de una transición de fase superiónica
V	Volumen ocupado por un sistema
β	Inversa de T en la escala de energías, $\beta = 1/(k_B T)$
κ_T	Compresibilidad isotérmica
$F[]$	Transformada espacial de Fourier
$A(\mathbf{k})$	Transformada de Fourier de una función $A(\mathbf{r})$, $A(\mathbf{k}) = F[A(\mathbf{r})] = \int A(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$
δ_{ab}	Delta de Kronecker
$\delta(\mathbf{r})$	Delta de Dirac

Símbolos de especies y partículas

s	Número de especies químicas en un sistema
a, b	Índice asociado a las diferentes especies químicas (varía de 1 a s)
b_a	Longitud de scattering coherente de la especie a
b^2	Suma cuadrática media de las longitudes de scattering, $b^2 = \sum (c_a b_a^2)$
m_a	Masa de una partícula de la especie a
q_a	Carga de un ión de la especie a
z_a	Carga de un ión de la especie a en unidades de e ($q_a = z_a e$)
z	Raíz cuadrada de la carga cuadrática media, $z^2 = \sum_a c_a z_a^2$ [en sales 1:1 $z = z_+ = -z_-$]

α_a	Polarizabilidad electrónica de un ión de la especie a
N_a	Número de partículas de la especie a
N	Número total de partículas, $N = \sum_a N_a$
c_a	Concentración de partículas de la especie a , $c_a = N_a/N$
ρ_a	Densidad media de partículas de la especie a , $\rho_a = N_a/V$
ρ_N	Densidad media total de partículas, $\rho_N = N/V = \sum_a \rho_a$
i, j	Índice asociado a las partículas, independientemente de su especie (varía de 1 a N)
i_a, j_b	Índice asociado a las partículas de la especie a o b (de 1 a N_a o N_b)
$\mathbf{r}_i$	Posición de la partícula i
r_{ij}	Distancia entre dos partículas i y j , $r_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j $
$\mathbf{v}_i$	Velocidad de la partícula i
$\boldsymbol{\mu}_i$	Momento dipolar inducido en el ión i
$\boldsymbol{\mu}_i^s$	Contribución a $\boldsymbol{\mu}_i$ debida a las interacciones de corto alcance en un PIMs
λ^X	Longitud característica de la polarización de corto alcance que amortigua la inducida por el campo creado por las cargas ($X = q$) o dipolos ($X = \mu$) puntuales

Símbolos de las propiedades estructurales

$\rho_a(\mathbf{r})$	Densidad local de partículas de la especie a , $\rho_a(\mathbf{r}) = \sum_{ia} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ia})$
$\delta\rho_a(\mathbf{r})$	Fluctuación de la densidad local $\rho_a(\mathbf{r})$, $\delta\rho_a(\mathbf{r}) = \rho_a(\mathbf{r}) - \rho_a$
$\rho_N(\mathbf{r})$	Densidad local total de partículas, $\rho_N(\mathbf{r}) = \sum_a \rho_a(\mathbf{r})$
$\rho_q(\mathbf{r})$	Densidad local de cargas puntuales, $\rho_q(\mathbf{r}) = \sum_i q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$
$\rho_Z(\mathbf{r})$	Densidad local de carga en unidades de e , $\rho_Z(\mathbf{r}) = \sum_a z_a \rho_a(\mathbf{r})$ [en sales 1:1, $\rho_Z(\mathbf{r}) = \rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})$]

$g_{ab}(r)$	Funciones de distribución radial
$g_{AB}(r)$	Funciones de distribución de Bhatia-Thornton (A,B = {N,Z})
$S_{ab}(k)$	Factores de estructura parciales de Ashcroft-Langreth, $S_{ab}(k) = \delta_{ab} + \rho_N (c_a c_b)^{1/2} \int [g_{ab}(r) - 1] [\sin(kr)/kr] 4\pi r^2 dr$
$S_{AB}(k)$	Factores de estructura de Bhatia-Thornton (A,B = {N,Z})
$S_c(k)$	Factor de estructura coherente, $S_c(k) = (1/b^2) \sum_{a,b} b_a b_b \sqrt{c_a c_b} S_{ab}(k)$
k_M	Número de onda donde se encuentra el pico o valle principal de los $S_{ab}(k)$
k_D	Número de onda de Debye, $k_D = (4\pi\beta\rho_N z^2 e^2)^{1/2}$
$\mathbf{M}(\mathbf{r})$	Densidad local de dipolos puntuales, $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$
$\epsilon_L(k)$	Función dieléctrica longitudinal estática
$\chi_L(k)$	Función de respuesta dieléctrica longitudinal, $\epsilon_L(k) = [1 - \chi_L(k)]^{-1}$

Símbolos de las propiedades dinámicas

$Q_a(t)$	Desplazamiento cuadrático medio de la especie a , $Q_a(t) = (1/3) \langle [\mathbf{r}_{ia}(t) - \mathbf{r}_{ia}(0)]^2 \rangle$
$\Lambda_a(t)$	Función de autocorrelación de velocidades de la especie a $\Lambda_a(t) = (1/3) \langle \mathbf{v}_{ia}(t) \cdot \mathbf{v}_{ia}(0) \rangle$
$C_a(t)$	Función $\Lambda_a(t)$ normalizada, $C_a(t) = \Lambda_a(t)/\Lambda_a(0)$
D_a	Coeficiente de autodifusión, $D_a = \lim_{t \rightarrow \infty} [Q_a(t)/2t] = \int_0^\infty \Lambda_a(t) dt$
$\mathbf{r}_Z$	Centro de carga, $\mathbf{r}_Z = \sum_i z_i \mathbf{r}_i$
$\mathbf{j}_Z$	Corriente de carga, $\mathbf{j}_Z = \sum_i z_i \mathbf{v}_i$
$Q_{ZZ}(t)$	Desplazamiento cuadrático medio del centro de carga, $Q_{ZZ}(t) = (1/3N) \langle [\mathbf{r}_Z(t) - \mathbf{r}_Z(0)]^2 \rangle$
$\Lambda_{ZZ}(t)$	Función de autocorrelación de la corriente de carga, $\Lambda_{ZZ}(t) = (1/3N) \langle \mathbf{j}_Z(t) \cdot \mathbf{j}_Z(0) \rangle$
$C_{ZZ}(t)$	Función $\Lambda_{ZZ}(t)$ normalizada, $C_{ZZ}(t) = \Lambda_{ZZ}(t)/\Lambda_{ZZ}(0)$

$\delta_{ZZ}(t)$	Contribución <i>distinct</i> a $C_{ZZ}(t)$ [en sales 1:1, $\delta_{ZZ}(t) = \{\Lambda_{ZZ}(t) - (1/2)[\Lambda_+(t) + \Lambda_-(t)]\}/\Lambda_{ZZ}(0)$]
σ	Conductividad iónica, $\sigma = \beta \rho_N e^2 \int_0^\infty \Lambda_{ZZ}(t) dt$
σ_{NE}	Aproximación de Nernst-Einstein a la conductividad iónica [en sales 1:1, $\sigma_{NE} = \beta \rho_N e^2 (D_+ + D_-)/2$]
Δ	Factor de corrección de σ respecto a σ_{NE} , $\sigma = \sigma_{NE}(1-\Delta)$

Símbolos de campos eléctricos

E_i	Campo eléctrico local en la posición del ión i
E_i^q	Campo eléctrico local de i debido a las cargas de los demás iones
E_{ij}^q	Campo eléctrico local de i debido a la carga del ión j
E_i^μ	Campo eléctrico local de i debido a los dipolos de los demás iones
E_{ij}^μ	Campo eléctrico local de i debido al dipolo del ión j

Símbolos de potenciales, energías y fuerzas

v_{ij}^{shr}	Potencial de interacción de corto alcance
v_{ij}^{RIM}	Potencial de interacción efectivo a parejas en un modelo RIM
U^{RIM}	Energía potencial de un sistema de N iones en un modelo RIM
U^{PIMe}	Energía potencial de un sistema de N iones en un modelo PIMe
U^{PIMs}	Energía potencial de un sistema de N iones en un modelo PIMs
$U^{ind(e)}$	Energía potencial debida a la polarización inducida en un PIMe, $U^{PIMe} = U^{RIM} + U^{ind(e)}$
$U^{ind(s)}$	Energía potencial debida a la polarización inducida en un PIMs, $U^{PIMs} = U^{RIM} + U^{ind(s)}$
U^s	Energía potencial debida a la polarización inducida de corto alcance en un PIMs, $U^{PIMs} = U^{PIMe} + U^s$
F_i^{RIM}	Fuerza experimentada por el ión i en un modelo RIM

$\mathbf{F}_i^{\text{PIMe}}$	Fuerza experimentada por el ión i en un modelo PIMe
$\mathbf{F}_i^{\text{PIMs}}$	Fuerza experimentada por el ión i en un modelo PIMs
$\mathbf{F}_i^{\text{ind(e)}}$	Fuerza sobre el ión i debida a la polarización inducida en un PIMe, $\mathbf{F}_i^{\text{PIMe}} = \mathbf{F}_i^{\text{RIM}} + \mathbf{F}_i^{\text{ind(e)}}$
$\mathbf{F}_i^{\text{ind(s)}}$	Fuerza sobre el ión i debida a la polarización inducida en un PIMs, $\mathbf{F}_i^{\text{PIMs}} = \mathbf{F}_i^{\text{RIM}} + \mathbf{F}_i^{\text{ind(s)}}$
$\mathbf{F}_i^{\text{s}}$	Fuerza sobre el ión i debida a la polarización de corto alcance inducida en un PIMs, $\mathbf{F}_i^{\text{PIMs}} = \mathbf{F}_i^{\text{PIMe}} + \mathbf{F}_i^{\text{s}}$

Apéndice B

Unidades CGS y SI

En esta tesis hemos utilizado el sistema de unidades cegesimal (CGS) para escribir las expresiones electrostáticas. Su denominación hace referencia a las unidades (centímetro, gramo y segundo) de las tres magnitudes mecánicas fundamentales (longitud, masa y tiempo) a partir de las cuales se definen todas las demás. La transformación de cualquier unidad mecánica del sistema CGS al internacional (SI, en el que se emplean el metro, el kilogramo y el segundo) es muy sencilla, y todas las fórmulas que involucran sólo a magnitudes mecánicas se escriben igual en ambos sistemas. No ocurre lo mismo con las ecuaciones electromagnéticas, cuya forma depende del sistema de unidades utilizado. Por ejemplo, la ley de Coulomb para la fuerza entre dos cargas puntuales q_i y q_j se describe de forma general mediante

$$F_{ij}^{qq} = K_C \frac{q_i q_j}{r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij} , \quad (\text{B.1})$$

donde K_C es una constante. Existen diferentes versiones, o subsistemas, del sistema CGS que difieren ligeramente entre sí, como el subsistema de unidades electrostáticas (ESU), el gaussiano o el de unidades electromagnéticas (EMU). Nosotros hemos utilizado el subsistema ESU o el gaussiano, que son idénticos en lo que respecta a la electrostática y sólo se distinguen cuando se consideran las leyes del magnetismo, y es a estos casos particulares a los que nos referimos en este apéndice cuando usamos la denominación general CGS. En ellos $K_C = 1$, mientras que $K_C = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$ en el SI, de modo que

$$F_{ij}^{qq} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij} \quad (\text{CGS}) \quad \rightarrow \quad F_{ij}^{qq} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)} \frac{q_i q_j}{r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij} \quad (\text{SI}) \quad (\text{B.2})$$

Históricamente, el sistema CGS ha sido preferido al SI en el campo del electromagnetismo, debido a que a menudo conlleva ecuaciones más compactas, que no incluyen constantes como la permitividad del vacío ϵ_0 o la permeabilidad μ_0 . Las ecuaciones (B.2) pueden considerarse como la definición de la unidad de la carga en ambos sistemas. La unidad CGS (el statCoulomb o statC, $1\text{statC} = 3.336 \times 10^{-10} \text{ C}$) se define de tal forma que dos cargas de 1 statC se ejercen una fuerza de 1 dyn (unidad CGS de la fuerza) cuando están separadas 1 cm. Así, si en la primera ecuación de (B.2) se introduce el valor de las cargas y de la distancia entre ellas en unidades CGS, la fuerza de Coulomb se obtiene en dyn. En la Tabla B.1 se hace un breve listado de las unidades CGS de las magnitudes que aparecen en la tesis, así como de su equivalencia con las correspondientes unidades SI.

Tabla B.1: Unidades CGS de las magnitudes que aparecen en la tesis, junto con su equivalencia con las correspondientes unidades SI. El valor del parámetro c presente en la tercera columna es el de la velocidad de la luz en cm/s, $c = 2.998 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{10}$.

Magnitud	Unidad CGS	Unidad SI
fuerza	1 dyn	$= (10^{-5}) \text{ N}$
energía	1 erg	$= (10^{-7}) \text{ J}$
carga eléctrica	1 statC	$= (10 \text{ c}^{-1}) \text{ C}$
potencial eléctrico	1 statV	$= (10^{-8} \text{ c}) \text{ V}$
campo eléctrico	1 statC/cm^2	$= (10^{-6} \text{ c}) \text{ N/C}$
momento dipolar eléctrico	$1 \text{ statC} \cdot \text{cm}^*$	$= (10^{-1} \text{ c}^{-1}) \text{ C} \cdot \text{m}$

* Cuando se trabaja en sistemas microscópicos es mucho más frecuente utilizar el debye ($1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ statC} \cdot \text{cm} = (10^{-19} \text{ c}^{-1}) \text{ C} \cdot \text{m}$).

Del mismo modo que en (B.2), en todas las ecuaciones en que se definen potenciales o campos eléctricos, energías potenciales o fuerzas en función de la posición de los iones, su carga y/o su momento dipolar (ver Capítulo 2 y Apéndice D), hay que multiplicar los miembros a la derecha por $(4\pi\epsilon_0)^{-1}$ para pasar del sistema CGS al SI. A modo simplemente de ejemplo, el campo eléctrico local en la posición de un ión i creado por el momento dipolar de otro ión j , dado por la ecuación (2.3), pasa a ser

$$\mathbf{E}_{ij}^\mu = 3 \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \mathbf{r}_{ij} - \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} \quad (\text{CGS}) \rightarrow \mathbf{E}_{ij}^\mu = \frac{3}{(4\pi\epsilon_0)} \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \mathbf{r}_{ij} - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)} \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} \quad (\text{SI}) \quad (\text{B.3})$$

Sin embargo, no ocurre lo mismo con aquellas expresiones en las que las fuerzas o las energías se dan directamente en función de potenciales o campos eléctricos, como por ejemplo las ecuaciones (D.34), (D.39) o (D.51),

$$\mathbf{F}_k^{\text{qq}} = q_k \mathbf{E}_k^{\text{q}} \quad , \quad U^{\text{qq}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V_i^{\text{q}} \quad , \quad U^{\mu\mu} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^\mu \quad (\text{CGS y SI}) \quad (\text{B.4})$$

que tienen la misma forma en el sistema CGS y en el SI. La razón es que la definición SI de los campos y potenciales presentes en (B.4) ya incluye el factor $(4\pi\epsilon_0)^{-1}$, y por tanto no debe añadirse de nuevo.

Otro tipo de expresiones que requieren ser reformuladas para pasar de CGS a SI son las ecuaciones constitutivas que relacionan el momento dipolar inducido con el campo eléctrico inductor. En el sistema CGS las dimensiones del campo eléctrico son carga/longitud², por lo que la polarizabilidad α que relaciona linealmente $\boldsymbol{\mu}$ y $\mathbf{E}$ tiene dimensiones de volumen. Así, una polarizabilidad de 1 cm^3 se define como aquella para la cual un campo eléctrico de 1 statC/cm^2 induce un momento dipolar de $1 \text{ statC}\cdot\text{cm}$. Para que α siga teniendo dimensiones de volumen en el sistema SI, la ecuación constitutiva deber ser modificada como sigue

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i \quad (\text{CGS}) \rightarrow \boldsymbol{\mu}_i = (4\pi\epsilon_0) \alpha_i \mathbf{E}_i \quad (\text{SI}) \quad (\text{B.5})$$

Esta regla es general, de modo que en todas las relaciones en que aparece la polarizabilidad, como por ejemplo la de U^{self} en (D.48), hay que substituir α por $(4\pi\epsilon_0)\alpha$ para pasar de la expresión CGS a la SI. Otra opción sería definir una polarizabilidad SI equivalente $\alpha_i' = (4\pi\epsilon_0)\alpha_i$, cuyas dimensiones ya no serían de volumen, de modo que $\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i' \mathbf{E}_i$.

Las leyes de Maxwell tienen también una apariencia distinta en los dos sistemas de unidades. En concreto la ley de Gauss, que hemos utilizado frecuentemente en el Capítulo 5, se escribe de forma general como $\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi K_C \rho$, donde ρ es la densidad de carga y K_C la constante que aparece en (B.1), es decir

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi \rho \quad (\text{CGS}) \quad \rightarrow \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho / \epsilon_0 \quad (\text{SI}) \quad (\text{B.6})$$

A resultas de esta diferencia, en prácticamente todas las expresiones referentes a la respuesta dieléctrica (Capítulo 5) que incluyen el factor 4π hay que dividir este factor por $(4\pi\epsilon_0)$ para expresarlas en el sistema SI. Por ejemplo, la definición generalizada del número de onda de Debye es $k_D = (4\pi K_C \beta \rho_N z^2 e^2)^{1/2}$, y por tanto

$$k_D = (4\pi \beta \rho_N z^2 e^2)^{1/2} \quad (\text{CGS}) \quad \rightarrow \quad k_D = (\beta \rho_N z^2 e^2 / \epsilon_0)^{1/2} \quad (\text{SI}) \quad (\text{B.7})$$

El mismo cambio permite por ejemplo expresar en unidades SI las contribuciones $\chi_{qq}(k)$, $\chi_{qm}(k)$ y $\chi_{mm}(k)$ a la función de respuesta dieléctrica longitudinal $\chi_L(k)$, definidas en (5.8)-(5.10). La única ecuación de la tesis que supone una excepción a esta regla es la definición del desplazamiento eléctrico en un medio distinto del vacío, cuya relación general con el campo eléctrico se escribe $\mathbf{D} = \lambda(\mathbf{E}/4\pi K_C + \mathbf{P})$, donde λ es lo que se denomina una constante de racionalización. En el SI $\lambda = 1$ (y debido a ello se dice que se trata de un sistema de unidades racionalizado), mientras que en el CGS $\lambda = 4\pi$. Así pues,

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (\text{CGS}) \quad \rightarrow \quad \mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (\text{SI}) \quad (\text{B.8})$$

La consecuencia de esta ecuación es que en el sistema de unidades CGS el desplazamiento y el campo eléctricos tienen las mismas dimensiones, con lo que la función dieléctrica longitudinal estática $\epsilon_L(k)$ es adimensional. En cambio, en el SI las unidades de $\epsilon_L(k)$ son C^2/Nm^2 , las mismas de ϵ_0 .

Por último cabe remarcar que, a pesar de que todas las ecuaciones de este trabajo estén expresadas en el sistema CGS, los valores numéricos de las magnitudes proporcionados a lo largo de la tesis no están en estas unidades. Por ejemplo, los valores de los parámetros en los potenciales efectivos a parejas del Apéndice C han sido dados en eV y no en erg, y los valores de los momentos dipolares están en eÅ y no en D (debye).

Apéndice C

Potenciales interiónicos

Las dos formas funcionales de los potenciales interiónicos efectivos a parejas que se usan más a menudo para estudiar las sales 1:1 son la de Born-Mayer-Huggins (BMH)

$$v_{ab}^{\text{BMH}}(r) = \frac{z_a z_b e^2}{r} + B_{ab} \exp[-\gamma r] - \frac{C_{ab}}{r^6} - \frac{D_{ab}}{r^8} \quad (\text{C.1})$$

con $B_{ab} = b\beta_{ab} \exp[\gamma(\sigma_a + \sigma_b)], \quad (\text{C.2})$

y la de Vashishta-Rahman (VR)

$$v_{ab}^{\text{VR}}(r) = \frac{z_a z_b e^2}{r} + \frac{H_{ab}}{r^{n_{ab}}} - \frac{P_{ab}}{r^4} - \frac{C_{ab}}{r^6} \quad (\text{C.3})$$

con $H_{ab} = A(\sigma_a + \sigma_b)^{n_{ab}} \quad \text{y} \quad P_{ab} = \frac{e^2}{2}(\alpha_a z_b^2 + \alpha_b z_a^2), \quad (\text{C.4})$

donde los subíndices a y b indican las especies iónicas (+ o -), y el significado de cada término se explica en el apartado 1.2 del Capítulo 1.

Dado que para una misma sal los valores de los parámetros propuestos por diferentes autores no coinciden, cuando hablamos de un potencial nos referimos a su forma funcional con unos valores concretos de los parámetros. Así, por ejemplo, en el caso de AgI disponemos de tres potenciales VR con diferentes valores para cada uno de los parámetros que aparecen en (C.3). En este apéndice recopilamos los diferentes potenciales estudiados o citados a lo largo de la tesis.

C.1 Potenciales BMH para los haluros alcalinos

C.1.1 Potenciales de Fumi-Tosi (FT)

Los potenciales FT son de la forma BMH con la parametrización que Fumi y Tosi [1] propusieron para los haluros alcalinos que cristalizan en la estructura de sal gema, es decir todos excepto CsCl, CsBr y CsI.

En todos los casos

$$z_+ = |z_-| = 1,$$

$$b = 0.211 \text{ eV},$$

$$\beta_{++} = 1.25, \beta_{+-} = 1 \text{ y } \beta_{--} = 0.75,$$

excepto para los haluros de Li, en los que

$$\beta_{++} = 2, \beta_{+-} = 1.375 \text{ y } \beta_{--} = 0.75.$$

Los valores del resto de parámetros de los potenciales FT están recogidos en las siguientes Tablas C.1, C.2 y C.3.

Tabla C.1: Valores del parámetro γ en los potenciales FT.

$\gamma(\text{\AA}^{-1})$	F	Cl	Br	I
Li	3.344	2.924	2.833	2.326
Na	3.030	3.155	2.941	2.591
K	2.959	2.967	2.985	2.817
Rb	3.049	3.145	2.985	2.967
Cs	3.546	-	-	-

Tabla C.2: Radios iónicos σ_a en los potenciales FT.

	σ_+ (Å)		σ_- (Å)
Li	0.816	F	1.179
Na	1.170	Cl	1.585
K	1.463	Br	1.716
Rb	1.587	I	1.907
Cs	1.720		

Tabla C.3: Coeficientes de van der Waals estimados por Mayer [2] y utilizados por Fumi y Tosi.

	C_{ab} (eVÅ ⁶)			D_{ab} (eVÅ ⁸)		
	C_{++}	C_{+-}	C_{--}	D_{++}	D_{+-}	D_{--}
LiF	0.046	0.50	9.05	0.019	0.37	10.61
LiCl		1.25	69.28		1.50	139.19
LiBr		1.56	115.47		2.06	264.02
LiI		2.06	235.93		3.31	661.60
NaF	1.05	2.81	10.30	0.50	2.37	12.48
NaCl		6.99	72.40		8.68	145.43
NaBr		8.74	122.33		11.86	280.87
NaI		11.92	244.67		19.35	686.57
KF	15.17	12.17	11.61	14.98	13.11	13.73
KCl		29.96	77.71		45.56	156.04
KBr		37.45	128.58		61.79	293.35
KI		51.18	251.53		97.37	705.29
RbF	37.07	18.72	11.80	51.18	24.97	14.36
RbCl		49.31	81.14		83.64	162.28
RbBr		61.79	134.19		112.35	305.83
RbI		84.26	267.14		174.76	748.98
CsF	94.87	11.92	32.46	173.51	48.68	14.36

C.1.2 Potencial de Dixon y Sangster para NaI

Este potencial (NaI-DS) corresponde al modelo III propuesto por Dixon y Sangster [3] y ha sido utilizado también por Alcaraz *et al.* en las Referencias [4] y [5], con los nombres RIM-A y RIM-1 respectivamente.

Como en los potenciales FT,

$$\begin{aligned} z_{\text{Na}} &= |z_{\text{I}}| = 1, \\ b &= 0.211 \text{ eV}, \\ \beta_{++} &= 1.25, \beta_{+-} = 1 \text{ y } \beta_{--} = 0.75, \end{aligned}$$

y los coeficientes C_{ab} y D_{ab} toman los valores de la Tabla C.3.

En cambio,

$$\begin{aligned} \gamma &= 3.685 \text{ \AA}^{-1}, \\ \sigma_{\text{Na}} &= 0.94 \text{ \AA} \text{ y } \sigma_{\text{I}} = 2.03 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

C.2 Potenciales VR para los haluros de plata y cobre

Los potenciales de la forma VR utilizados para estudiar los haluros de plata y cobre se caracterizan por asumir cargas efectivas menores a la unidad, $z = z_+ = |z_-| < 1$, y por una gran diferencia de tamaños iónicos, mayor que la considerada en los potenciales BMH para los haluros alcalinos.

Como se indica en el Capítulo 1, en estos potenciales se asume que la polarizabilidad de los cationes es $\alpha_+ = 0$, de modo que

$$P_{++} = 0 \quad \text{y} \quad C_{++} = C_{+-} = 0. \quad (\text{C.5})$$

La Tabla C.4 de la siguiente página proporciona los valores de z , A , n_{ab} , σ_a , α_- y E_- para los diversos potenciales estudiados o citados en la tesis.

En la Figura C.1 al final de este Apéndice se compara la forma de un potencial BMH (el FT para NaCl, NaCl-FT) y uno VR (AgBr-VR7), para ilustrar las diferencias más significativas entre ambos tipos. Nótese la menor profundidad del pozo de la interacción catión-anión en el potencial VR, y la mayor diferencia entre los tamaños catiónico y aniónico respecto al FT.

Tabla C.4: Valores de los parámetros de los potenciales VR para diversos haluros de plata y cobre. En la cuarta columna (*) indica los dos potenciales que no cumplen $n_{++} = n_{+-} = n_{--}$. En ellos $n_{++} = 11$, $n_{+-} = 9$ y $n_{--} = 7$.

	z	A (eV)	n_{ab}	σ_+ (Å)	σ_- (Å)	α_- (Å ³)	C_{--} (eVÅ ⁶)
AgCl-VR6 ^a	0.68	0.1936	6	0.810	1.961	3.45	87.0
AgBr-VR6 ^a	0.66	0.1847	6	0.846	2.042	4.16	112.1
AgBr-VR7 ^b	0.66	0.1289	7	0.846	2.042	4.16	112.1
AgI-VR7 ^c	0.6	0.1781	7	0.630	2.200	6.52	99.8
AgI-PRV ^d	0.6	0.1476	(*)	0.517	2.300	6.52	99.8
AgI-SK ^e	0.5815	0.1418	(*)	0.506	2.252	6.12	84.5
CuCl-VR7 ^f	0.501	0.1603	7	0.430	1.911	3.45	83.1
CuBr-VR7 ^f	0.483	0.1563	7	0.452	2.012	4.47	130.0
CuI-VR7 ^g	0.6	0.2220	7	0.482	2.135	6.52	99.8

^a Tasseven *et al.* (Ref. [6])

^b Bitrián y Trullàs (Ref. [7])

^c Vashishta y Rahman (Ref. [8])

^d Parrinelo, Rahman y Vashishta (Ref. [9])

^e Shimojo y Kobayashi (Ref. [10])

^f Stafford *et al.* (Ref. [11])

^g Vashishta y Rahman (Ref. [12])

Potenciales VR0

Un modelo de ión polarizable se basa en un potencial efectivo a parejas, al que se le añaden las interacciones debidas a la inducción de momentos dipolares en los iones. Este potencial suele ser o bien BMH o bien VR0, cuya forma funcional

$$v_{ab}^{\text{VR0}}(r) = \frac{z_a z_b e^2}{r} + \frac{H_{ab}}{r^{n_{ab}}} - \frac{C_{ab}}{r^6} \quad (\text{C.6})$$

es idéntica a la VR excepto en que no contiene el término $-P_{ab}/r^4$. Los valores de los parámetros que aparecen en (C.6) son los mismos que los del correspondiente potencial VR, incluidos en la Tabla C.4.

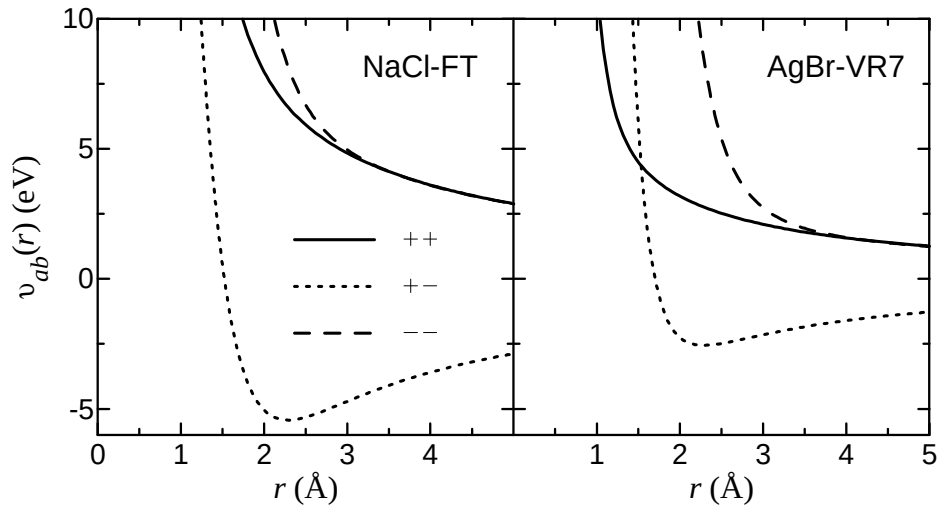


Figura C.1: Potenciales interiónicos efectivos a parejas NaCl-FT (izquierda) y AgBr-VR7 (derecha), para las interacciones ++ (curvas continuas), +- (curvas de puntos) y -- (curvas de trazos).

Referencias

- [1] M. P. Tosi and F. G. Fumi *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 45 (1964).
- [2] J. E. Mayer *J. Chem. Phys.* **1**, 270 (1933).
- [3] M. Dixon and M. J. L. Sangster *J. Phys. C* **9**, 909 (1976).
- [4] O. Alcaraz and J. Trullàs *J. Mol. Liq.* **136**, 227 (2007).
- [5] O. Alcaraz, V. Bitrián and J. Trullàs *J. Chem. Phys.* **127**, 154508 (2007).

- [6] Ç. Tasseven, J. Trullàs, O. Alcaraz, M. Silbert and A. Giró *J. Chem. Phys.* **106**, 7286 (1997).
- [7] V. Bitrián and J. Trullàs *J. Phys. Chem. B* **110**, 7490 (2006).
- [8] P. Vashishta and A. Rahman *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1337 (1978).
- [9] M. Parrinello, A. Rahman and P. Vashishta *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1073 (1983).
- [10] F. Shimojo and M. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3725 (1991).
- [11] A. J. Stafford, M. Silbert, J. Trullàs and A. Giró *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6631 (1990). Las Figuras 2 y 3 en esta referencia deben ser intercambiadas para coincidir con los pies de figura. Además, en la Tabla 1 el valor de α_x para AgI debería ser $6.52 \text{ \AA}^3$ y el de H_{xx} para CuI debería ser 399 en unidades de $e^2\text{\AA}^6 = 14.4 \text{ eV}\text{\AA}^7$.
- [12] P. Vashishta and A. Rahman, in *Fast Ion Transport in Solids* (p. 527), edited by P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdam (1979).

Apéndice D

Desarrollo de los modelos de ión polarizable

En este apéndice desarrollamos detalladamente el formalismo básico que permite incluir los efectos de la polarización inducida en los modelos de sales fundidas estudiados en esta tesis. La inclusión de momentos dipolares inducidos en la descripción de las interacciones entre iones da cuenta del hecho de que las capas electrónicas externas de un ión se deforman como consecuencia de las interacciones con los iones que lo rodean.

En primer lugar presentamos las expresiones del potencial y el campo eléctricos creados por cargas y dipolos puntuales, así como de su energía. Para ello, previamente introducimos los tensores multipolares. A continuación desarrollamos la aproximación dipolar, que se basa en la descripción de las interacciones electrostáticas entre densidades no puntuales de carga a partir de su carga neta y su momento dipolar, descartando los momentos de orden superior de la densidad. La aproximación dipolar aplicada a un conjunto de iones no puntuales resulta ser equivalente a reducir cada uno de los iones a una carga y a un dipolo puntuales, iguales a la carga neta y al momento dipolar de la distribución de carga iónica respectivamente.

Los modelos de sales fundidas utilizados en este trabajo se dividen en dos grupos: los modelos de ión rígido (RIM), y los modelos de ión polarizable (PIM). En los primeros se supone implícitamente que cada ión tiene una distribución finita de carga que siempre es esféricamente simétrica y que no se superpone con las de los otros iones, de modo que desde un punto de vista electrostático pueden ser descritos como cargas puntuales.

Además, se tiene en cuenta que los iones experimentan interacciones de corto alcance como la repulsión debida al solapamiento de sus capas electrónicas externas y la atracción de van der Waals. En los PIM, por el contrario, se considera que la densidad de carga iónica se deforma en función de su entorno. En la tesis nos limitamos a estudiar los PIM en los que, a las interacciones presentes en los RIM, hay que añadir aquellas debidas a los momentos dipolares inducidos en los iones. En particular, en este apéndice nos centramos en los modelos en los que se aplica la aproximación dipolar y se asume que el momento dipolar de cada ión es inducido únicamente por el campo eléctrico local creado por el resto de iones. Utilizamos la denominación PIME (la letra *e* es la inicial de *electric field*) para referirnos a tales modelos. A lo largo de la tesis nos ocupamos de otros tipos de modelos en los que los momentos dipolares son inducidos, además de por el campo eléctrico, por las interacciones repulsivas de corto alcance entre capas electrónicas.

D.1 Tensores multipolares y productos diádico y triádico

El desarrollo de Taylor de $1/|\mathbf{r}+\delta\mathbf{r}|$ alrededor de $\mathbf{r}$, siendo $\delta\mathbf{r}$ un vector de módulo significativamente menor que $r = |\mathbf{r}|$, puede escribirse como

$$\frac{1}{|\mathbf{r}+\delta\mathbf{r}|} = T^0(r) + \mathbf{T}^1(\mathbf{r}) \cdot \delta\mathbf{r} + \frac{1}{2!} \delta\mathbf{r} \cdot \mathbf{T}^2(\mathbf{r}) \delta\mathbf{r} + \frac{1}{3!} \delta\mathbf{r} \cdot \mathbf{T}^3(\mathbf{r}) \delta\mathbf{r} \delta\mathbf{r} + \dots \quad (\text{D.1})$$

Los operadores T^0 , $\mathbf{T}^1$, $\mathbf{T}^2$ y $\mathbf{T}^3$ son los tensores multipolares, que dependen únicamente del vector $\mathbf{r}$ y actúan sobre $\delta\mathbf{r}$. Su rango viene indicado por el superíndice, de manera que T^0 es un escalar, $\mathbf{T}^1$ un vector, $\mathbf{T}^2$ una matriz cuadrada 3×3 y $\mathbf{T}^3$ una matriz cúbica $3 \times 3 \times 3$. Estos tensores son

$$T^0(r) = \frac{1}{r} \quad (\text{D.2})$$

$$\mathbf{T}^1(\mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}} \left(\frac{1}{r} \right) = -\frac{\mathbf{r}}{r^3} \quad ; \quad T^1_{\alpha}(\mathbf{r}) = -\frac{r_{\alpha}}{r^3} \quad (\text{D.3})$$

$$\mathbf{T}^2(\mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}} \left(\frac{1}{r} \right) = 3 \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{I}}{r^3} \quad ; \quad T^2_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = 3 \frac{r_{\alpha}r_{\beta}}{r^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r^3} \quad (\text{D.4})$$

$$\mathbf{T}^3(\mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}} \left(\frac{1}{r} \right) \quad ; \quad T^3_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{r}) = -15 \frac{r_{\alpha}r_{\beta}r_{\gamma}}{r^7} + \frac{3}{r^5} (\delta_{\alpha\beta}r_{\gamma} + \delta_{\alpha\gamma}r_{\beta} + \delta_{\beta\gamma}r_{\alpha}), \quad (\text{D.5})$$

donde los subíndices α, β y γ indican las componentes del vector $\mathbf{r}$ o de los tensores multipolares, $\mathbf{I}$ es la matriz identidad, $\delta_{\alpha\beta}$ la delta de Kronecker, y $\nabla_{\mathbf{r}}$ el gradiente respecto a $\mathbf{r}$. En estas expresiones aparecen los productos diádicos $\mathbf{rr}$ y $\nabla\nabla$ (que son tensores de orden 2) y el triádico $\nabla\nabla\nabla$ (tensor de orden 3). No hay que confundir estos productos con los denotados mediante puntos en la ecuación (D.1). El punto entre un tensor de orden n y un vector indica la contracción de un índice, de modo que el resultado de tal operación es un tensor de orden $n-1$. Así, el caso más sencillo ($n=1$) corresponde al producto escalar de dos vectores, $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}$. A partir de (D.2)-(D.5) se deduce fácilmente que el tensor multipolar de grado n se obtiene derivando el de grado $n-1$,

$$\nabla_{\mathbf{r}}T^0(r)=\mathbf{T}^1(\mathbf{r}) \quad ; \quad \nabla_{\mathbf{r}}\mathbf{T}^1(\mathbf{r})=\mathbf{T}^2(\mathbf{r}) \quad ; \quad \nabla_{\mathbf{r}}\mathbf{T}^2(\mathbf{r})=\mathbf{T}^3(\mathbf{r}) \quad \dots \quad (\text{D.6})$$

Las componentes del producto diádico de dos vectores cualesquiera $\mathbf{a}$ y $\mathbf{b}$, o del producto triádico de $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ y $\mathbf{c}$, vienen dadas por el producto de las componentes de dichos vectores,

$$(\mathbf{ab})_{\alpha\beta} = a_{\alpha}b_{\beta} \quad ; \quad (\mathbf{abc})_{\alpha\beta\gamma} = a_{\alpha}b_{\beta}c_{\gamma}. \quad (\text{D.7})$$

Cuando una díada o una tríada se contraen con un vector $\mathbf{x}$, este se multiplica escalarmente con el último vector de la díada o tríada,

$$(\mathbf{ab})\cdot\mathbf{x} = \mathbf{a}(\mathbf{b}\cdot\mathbf{x}) \quad ; \quad (\mathbf{abc})\cdot\mathbf{x} = (\mathbf{ab})(\mathbf{c}\cdot\mathbf{x}), \quad (\text{D.8})$$

mientras que cuando un vector se contrae con un producto diádico o triádico, se multiplica escalarmente con el primero,

$$\mathbf{x}\cdot(\mathbf{ab}) = (\mathbf{x}\cdot\mathbf{a})\mathbf{b} \quad ; \quad \mathbf{x}\cdot(\mathbf{abc}) = (\mathbf{x}\cdot\mathbf{a})\mathbf{bc}. \quad (\text{D.9})$$

Así pues, el producto de una díada por un vector (o viceversa) es otro vector, como por ejemplo en

$$\mathbf{T}^2(\mathbf{r})\cdot\delta\mathbf{r} = 3\frac{\mathbf{r}\cdot\delta\mathbf{r}}{r^5}\mathbf{r} - \frac{\delta\mathbf{r}}{r^3}, \quad (\text{D.10})$$

y el producto de una tríada por un vector (o viceversa) es una díada, como en

$$\delta\mathbf{r}\cdot\mathbf{T}^3(\mathbf{r}) = -15\frac{\mathbf{r}\cdot\delta\mathbf{r}}{r^7}\mathbf{rr} + \frac{3}{r^5}[\delta\mathbf{r}\mathbf{r} + \mathbf{r}\delta\mathbf{r} + (\mathbf{r}\cdot\delta\mathbf{r})\mathbf{I}]. \quad (\text{D.11})$$

D.2 Cargas y dipolos puntuales

Una carga puntual de valor q_j , situada en el punto $\mathbf{r}_j$, origina en $\mathbf{r}_0$ un potencial eléctrico

$$V^{qj}(\mathbf{r}_0) = q_j T^0(r_{0j}) = \frac{q_j}{r_{0j}}, \quad (\text{D.12})$$

y un campo eléctrico igual al gradiente negativo respecto a $\mathbf{r}_0$ del potencial,

$$\mathbf{E}^{qj}(\mathbf{r}_0) = -\nabla_{\mathbf{r}_0} V^{qj}(\mathbf{r}_0) = -q_j \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{0j}) = \frac{q_j}{r_{0j}^3} \mathbf{r}_{0j}, \quad (\text{D.13})$$

donde $\mathbf{r}_{0j} = \mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_j$ es el vector de módulo r_{0j} que va de la carga al punto en cuestión. De acuerdo con la definición de potencial eléctrico, la energía potencial electrostática de una carga puntual q_i , situada en $\mathbf{r}_i$, en presencia de un campo eléctrico $\mathbf{E}$ es proporcional al potencial V asociado al campo,

$$U_{qi}^E = q_i V(\mathbf{r}_i). \quad (\text{D.14})$$

En particular, la energía de interacción entre dos cargas puntuales q_i y q_j se obtiene substituyendo el potencial en (D.14) por el creado por q_j en $\mathbf{r}_i$,

$$U_{qi}^{qj} = q_i V^{qj}(\mathbf{r}_i) = q_i T^0(r_{ij}) q_j = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (\text{D.15})$$

con $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Un dipolo está formado por dos cargas puntuales de signo opuesto Q_j y $-Q_j$, separadas una distancia d_j , y su momento dipolar es $\boldsymbol{\mu}_j = Q_j \mathbf{d}_j$, siendo $\mathbf{d}_j$ el vector que va desde la carga negativa a la positiva. Eligiendo como centro del dipolo el punto medio $\mathbf{r}_j$ situado en la línea que une las dos cargas, el potencial eléctrico en $\mathbf{r}_0$ es $V^{\mu j}(\mathbf{r}_0) = Q_j/|\mathbf{r}_{0j} - \mathbf{d}_j/2| - Q_j/|\mathbf{r}_{0j} + \mathbf{d}_j/2|$. Un dipolo puntual, por su parte, es aquel tal que la distancia se reduce al límite $d_j \rightarrow 0$, y la carga se aumenta al límite $Q_j \rightarrow \infty$ de manera que su momento dipolar sigue siendo $Q_j \mathbf{d}_j$. En este límite, a partir de (D.1) se deduce que $V^{\mu j}(\mathbf{r}_0) = Q_j[T^0(r_{0j}) - \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{0j}) \cdot \mathbf{d}_j/2] - Q_j[T^0(r_{0j}) + \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{0j}) \cdot \mathbf{d}_j/2]$, por lo que el potencial creado en $\mathbf{r}_0$ por un dipolo puntual $\boldsymbol{\mu}_j$ resulta ser

$$V^{\mu_j}(\mathbf{r}_0) = -\mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{0j}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j = \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{0j}}{r_{0j}^3}, \quad (\text{D.16})$$

y el campo eléctrico es

$$\mathbf{E}^{\mu_j}(\mathbf{r}_0) = -\nabla_{\mathbf{r}_0} V^{\mu_j}(\mathbf{r}_0) = \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{0j}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j = 3 \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{0j}}{r_{0j}^5} \mathbf{r}_{0j} - \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{r_{0j}^3}. \quad (\text{D.17})$$

La energía potencial electrostática de un dipolo de momento $\boldsymbol{\mu}_i$ situado en $\mathbf{r}_i$ en presencia de un campo eléctrico $\mathbf{E} = -\nabla V$ es la suma de las energías (D.14) de sus cargas, $Q_i[V(\mathbf{r}_i + \mathbf{d}_i/2)] - Q_i[V(\mathbf{r}_i - \mathbf{d}_i/2)]$, cuyo resultado en el límite de dipolo puntual es $Q_i[V(\mathbf{r}_i) + \nabla V(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{d}_i/2] - Q_i[V(\mathbf{r}_i) - \nabla V(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{d}_i/2]$, que es igual a

$$U_{\mu i}^E = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_i). \quad (\text{D.18})$$

Por tanto, la energía de interacción entre un dipolo puntual $\boldsymbol{\mu}_i$ y una carga puntual q_j es igual a

$$U_{\mu i}^{qj} = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}^{qj}(\mathbf{r}_i) = q_j \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}_i = -q_j \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3}. \quad (\text{D.19})$$

Obviamente, se llega al mismo resultado si se considera la carga q_j en presencia del campo creado por $\boldsymbol{\mu}_i$, y se aplica la ecuación (D.14):

$$U_{qj}^{\mu i} = q_j V^{\mu i}(\mathbf{r}_j) = -q_j \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} = U_{\mu i}^{qj}. \quad (\text{D.20})$$

Por último, si tenemos dos dipolos puntuales de momentos $\boldsymbol{\mu}_i$ y $\boldsymbol{\mu}_j$, su energía potencial de interacción es, a partir de (D.18) y (D.17),

$$U_{\mu i}^{\mu j} = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}^{\mu j}(\mathbf{r}_i) = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j = -3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} + \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3}. \quad (\text{D.21})$$

D.3 Aproximación dipolar

El potencial eléctrico creado en un punto del espacio por un cuerpo cargado no puntual, como por ejemplo un ión, se puede expresar en forma de serie infinita cuyos términos contienen los sucesivos momentos de la densidad de carga. Si la densidad de carga del cuerpo en un punto $\mathbf{r}'$ es $\rho_f(\mathbf{r}')$ y su

volumen es v_j , los dos primeros momentos de la densidad son la carga neta, q_j , y el momento dipolar, μ_j , definidos a partir de las siguientes integrales de volumen

$$q_j = \int_{v_j} \rho_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (\text{D.22})$$

$$\mu_j = \int_{v_j} \rho_j(\mathbf{r}')(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}'. \quad (\text{D.23})$$

El momento dipolar en (D.23) se define respecto a un punto $\mathbf{r}_j$ en el interior del cuerpo, que se escoge como centro. La elección de un punto u otro como centro no es relevante cuando las dimensiones del cuerpo son significativamente más pequeñas que la distancia a la cual se estudian sus efectos electrostáticos. En lo que sigue, cuando hablemos de la posición del ión j estaremos refiriéndonos a este centro $\mathbf{r}_j$.

El potencial eléctrico originado por la densidad de carga $\rho_j(\mathbf{r}')$ en un punto $\mathbf{r}_0$ es

$$V^{pj}(\mathbf{r}_0) = \int_{v_j} \rho_j(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (\text{D.24})$$

Si definimos $\delta\mathbf{r}' = \mathbf{r}' - \mathbf{r}_j$ como la separación de cualquier punto $\mathbf{r}'$ en el interior de v_j respecto a $\mathbf{r}_j$, $1/|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'|$ se escribe $1/|\mathbf{r}_{0j} - \delta\mathbf{r}'|$ y, de acuerdo con (D.1), su expansión alrededor de $\mathbf{r}_{0j}$ es

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'|} &= T^0(r_{0j}) - \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{0j}) \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) + \frac{1}{2!} (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{0j}) \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) - \\ &\quad - \frac{1}{3!} (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \cdot [\mathbf{T}^3(\mathbf{r}_{0j}) \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j)] \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) + \dots \end{aligned} \quad (\text{D.25})$$

Si asumimos que las dimensiones del cuerpo cargado son considerablemente menores que la distancia al punto $\mathbf{r}_0$ ($|\delta\mathbf{r}'| \ll r_{0j}$), la serie que resulta de substituir (D.25) en (D.24) puede ser truncada en sus primeros términos. En concreto, la aproximación dipolar consiste en tomar únicamente los términos en los que aparecen la carga neta y el momento dipolar, desechando aquellos que contienen momentos de orden superior de la densidad de carga como el momento cuadripolar. En esta aproximación, la

expresión del potencial creado por $\rho_j(\mathbf{r}')$ se obtiene substituyendo los dos primeros términos de (D.25) en (D.24), y el resultado es

$$V^{\rho j}(\mathbf{r}_0) = q_j T^0(r_{0j}) - \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{0j}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j = V^{qj}(\mathbf{r}_0) + V^{\mu j}(\mathbf{r}_0), \quad (\text{D.26})$$

con V^{qj} y $V^{\mu j}$ definidos en (D.12) y (D.16). El campo eléctrico correspondiente es el gradiente negativo respecto a $\mathbf{r}_0$ de (D.26),

$$\mathbf{E}^{\rho j}(\mathbf{r}_0) = -q_j \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{0j}) + \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{0j}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j = \mathbf{E}^{qj}(\mathbf{r}_0) + \mathbf{E}^{\mu j}(\mathbf{r}_0), \quad (\text{D.27})$$

donde $\mathbf{E}^{qj}$ y $\mathbf{E}^{\mu j}$ son los campos definidos en (D.13) y (D.17). De estas dos expresiones se desprende que la aproximación dipolar equivale, desde un punto de vista electrostático, a reducir la densidad de carga ρ_j a una carga puntual de valor igual a la carga neta (D.22) y a un dipolo puntual de momento dipolar igual a (D.23), situados en $\mathbf{r}_j$.

Consideremos ahora dos cuerpos centrados en $\mathbf{r}_i$ y $\mathbf{r}_j$, cargados con densidades de carga $\rho_i(\mathbf{r}')$ y $\rho_j(\mathbf{r}'')$ localizadas en los volúmenes disjuntos v_i y v_j . Su energía potencial de interacción electrostática, $U_{\rho i}^{\rho j}$, se obtiene integrando las contribuciones debidas a la interacción coulombiana entre cada uno de los elementos infinitesimales de carga de v_i y cada uno de los de v_j ,

$$U_{\rho i}^{\rho j} = \int_{v_i} \int_{v_j} \rho_i(\mathbf{r}') \rho_j(\mathbf{r}'') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' . \quad (\text{D.28})$$

Definiendo $\delta \mathbf{r}' = \mathbf{r}' - \mathbf{r}_i$ y $\delta \mathbf{r}'' = \mathbf{r}'' - \mathbf{r}_j$, $1/|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|$ se escribe $1/|\mathbf{r}_{ij} + (\delta \mathbf{r}' - \delta \mathbf{r}'')|$ y se puede desarrollar alrededor de $\mathbf{r}_{ij}$ utilizando la ecuación (D.1). Introduciendo este desarrollo en (D.28) se obtiene que, en la aproximación dipolar, la energía de interacción electrostática entre los dos cuerpos se expresa como

$$U_{\rho i}^{\rho j} = q_i T^0(r_{ij}) q_j - q_i \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j + q_j \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}_i - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j, \quad (\text{D.29})$$

que es equivalente a

$$U_{\rho i}^{\rho j} = q_i V^{\rho j}(\mathbf{r}_i) - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}^{\rho j}(\mathbf{r}_i), \quad (\text{D.30})$$

con $V^{\rho j}$ y $\mathbf{E}^{\rho j}$ definidos en (D.26) y (D.27). Los términos a la derecha de la ecuación (D.29) son, por este orden, la energía potencial de interacción entre dos cargas puntuales q_i y q_j , entre una carga puntual q_i y un dipolo

puntual μ_j , entre una carga puntual q_j y un dipolo puntual μ_i , y entre dos dipolos puntuales μ_i y μ_j , situados en $\mathbf{r}_i$ y $\mathbf{r}_j$. Por tanto, (D.29) se puede escribir en términos de las energías (D.15) y (D.19)-(D.21).

$$U_{\rho i}^{\rho j} = U_{qi}^{qj} + U_{qi}^{\mu j} + U_{\mu i}^{qj} + U_{\mu i}^{\mu j}. \quad (\text{D.31})$$

D.4 Modelos de ión rígido

En los modelos de ión rígido (RIM) se supone que la distribución de carga de los iones siempre es esféricamente simétrica, independientemente de sus interacciones con otros iones. Por tanto, el campo eléctrico que crean en puntos exteriores a su volumen es igual al que crearían cargas puntuales situadas en sus centros, y la energía potencial de interacción electrostática es equivalente a la energía de un sistema de cargas puntuales localizadas en las posiciones iónicas. También se tienen en cuenta las interacciones interiónicas de corto alcance, como la repulsión causada por el solapamiento de las capas electrónicas externas o las fuerzas atractivas de dispersión (o de van der Waals). Así pues, en un RIM la energía potencial total de un sistema de N iones se expresa

$$U^{\text{RIM}} = U^{\text{shr}} + U^{\text{qq}}, \quad (\text{D.32})$$

donde U^{shr} es la energía debida a las interacciones de corto alcance (*short range*) y U^{qq} es la energía de interacción electrostática entre iones rígidos. Si $v_{ij}^{\text{shr}}(r_{ij})$ es el potencial efectivo de interacción de corto alcance entre dos iones i y j separados una distancia r_{ij} , U^{shr} es la suma de las contribuciones de todas las parejas de iones,

$$U^{\text{shr}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N v_{ij}^{\text{shr}}(r_{ij}). \quad (\text{D.33})$$

Por su parte, U^{qq} coincide formalmente con la suma de las energías de interacción coulombiana entre parejas de cargas puntuales,

$$U^{\text{qq}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N U_{qi}^{qj} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V_i^q, \quad (\text{D.34})$$

donde V_i^q es el potencial eléctrico local en $\mathbf{r}_i$, es decir el potencial creado en la posición del ión i por el resto de iones,

$$V_i^q = \sum_{j \neq i}^N V^{qj}(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i}^N q_j T^0(r_{ij}) = \sum_{j \neq i}^N \frac{q_j}{r_{ij}}. \quad (\text{D.35})$$

En resumen, la energía potencial total de un RIM puede escribirse en función de un potencial efectivo aditivo a parejas $v_{ij}^{\text{RIM}}(r_{ij})$,

$$U^{\text{RIM}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N v_{ij}^{\text{RIM}}(r_{ij}) \quad \text{con} \quad v_{ij}^{\text{RIM}}(r_{ij}) = v_{ij}^{\text{shr}}(r_{ij}) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{D.36})$$

El gradiente negativo de la energía potencial con respecto a la posición $\mathbf{r}_k$ de un ión k cualquiera es la fuerza que actúa sobre éste, y se puede descomponer en dos contribuciones,

$$\mathbf{F}_k^{\text{RIM}} = -\nabla_{\mathbf{r}_k} U^{\text{RIM}} = \mathbf{F}_k^{\text{shr}} + \mathbf{F}_k^{\text{qq}}, \quad (\text{D.37})$$

con

$$\mathbf{F}_k^{\text{shr}} = -\sum_{j \neq k}^N \left(\frac{\partial v_{kj}^{\text{shr}}(r_{kj})}{\partial r_{kj}} \right) \frac{\mathbf{r}_{kj}}{r_{kj}}, \quad (\text{D.38})$$

$$\mathbf{F}_k^{\text{qq}} = -\sum_{j \neq k}^N q_k \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{kj}) q_j = q_k \mathbf{E}_k^q, \quad (\text{D.39})$$

donde $\mathbf{E}_i^q$ es el campo eléctrico local en la posición de un ión i , definido de manera análoga al potencial eléctrico local,

$$\mathbf{E}_i^q = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{E}^{qj}(\mathbf{r}_i) = -\sum_{j \neq i}^N q_j \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_{j \neq i}^N \frac{q_j}{r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij}. \quad (\text{D.40})$$

La expresión (D.36) corresponde a la energía potencial de interacción entre iones rígidos y no incluye su energía interna. Como en los RIM se asume que los iones no se deforman, sus energías internas son constantes. Puesto que el origen de energías es arbitrario, y dado que las contribuciones constantes no afectan al cálculo de las fuerzas presentes en el sistema, las energías internas pueden omitirse. Este también es el caso de los modelos en los que los iones o moléculas, a pesar de tener un momento dipolar no nulo, se consideran rígidos (en tales casos se suele hablar de momentos dipolares

permanentes porque su módulo es constante). Sin embargo, no ocurre lo mismo en los modelos de ión polarizable.

D.5 Modelos de ión polarizable

En los modelos de ión polarizable (PIM) se considera que la distribución electrónica de los iones se puede deformar (polarizarse) y que, por tanto, su densidad de carga no tiene porqué ser esféricamente simétrica como en los RIM. En esta sección vamos a ocuparnos de aquellos PIM en los que, en primer lugar, se aplica la aproximación dipolar para distribuciones de carga disjuntas (y por tanto las interacciones electrostáticas entre iones serán formalmente iguales a las de un sistema de cargas y dipolos puntuales) y, además, los momentos dipolares iónicos dependen sólo del campo eléctrico local. Denominaremos PIMe a este subconjunto de modelos.

D.5.1 Momentos dipolares inducidos por el campo eléctrico (PIMe)

En los PIMe se adopta la más sencilla de las relaciones constitutivas entre el campo eléctrico inductor y el momento dipolar inducido en el ión i , la dependencia lineal

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i. \quad (\text{D.41})$$

La constante de proporcionalidad α_i es la polarizabilidad electrónica y $\mathbf{E}_i$ es el campo eléctrico local en la posición del ión i , es decir la suma de los campos creados en $\mathbf{r}_i$ por todos los iones excepto i . En el marco de la aproximación dipolar, y teniendo en cuenta la ecuación (D.27),

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i^q + \mathbf{E}_i^\mu, \quad (\text{D.42})$$

donde, además del campo local $\mathbf{E}_i^q$ debido a las cargas definido en (D.40), aparece el campo local debido a los momentos dipolares inducidos,

$$\mathbf{E}_i^\mu = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{E}^{\mu j}(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j = \sum_{j \neq i}^N 3 \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \mathbf{r}_{ij} - \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3}. \quad (\text{D.43})$$

Análogamente, el potencial eléctrico local en $\mathbf{r}_i$ es

$$V_i = V_i^q + V_i^\mu, \quad (\text{D.44})$$

donde V_i^q es el potencial local definido en (D.35) y

$$V_i^\mu = \sum_{j \neq i}^N V^{\mu j}(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i}^N -\mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j = \sum_{j \neq i}^N \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3}. \quad (\text{D.45})$$

D.5.2 Energía interna de un ión polarizable

La energía interna (*self*) de un ión no es la misma cuando está polarizado que cuando no lo está. La variación de energía entre estos dos estados, que llamamos U_i^{self} , corresponde a la energía necesaria para polarizarlo. En los PIME la existencia de un campo eléctrico provoca la inducción de un momento dipolar en el ión, que tiende a alinearse con el campo y, de acuerdo con (D.18), a disminuir la energía potencial. Sin embargo, esta disminución de la energía entra en competición con el aumento de la energía interna debido a la deformación del ión. El momento dipolar inducido que adquiere el ión es el resultado del compromiso entre estas dos tendencias, de modo que su valor final es aquel para el cual su estructura interna está en equilibrio con el entorno que lo polariza. En un modelo simplificado de dos cargas de signo opuesto unidas por un muelle, la elongación del muelle, y por tanto el momento dipolar, serían aquellos para los cuales la fuerza elástica interna contrarresta la fuerza externa, eléctrica o de cualquier otro tipo, que lo deforma. De hecho, al considerar una determinada relación constitutiva para la polarización, como por ejemplo la lineal (D.41), estamos diciendo cómo su estructura interna responde a perturbaciones externas que no tienen porque ser necesariamente de origen eléctrico.

Para determinar la energía interna U_i^{self} de un ión polarizable linealmente por el campo eléctrico, supongamos que este ión se encuentra en presencia de un campo eléctrico variable $\lambda \mathbf{E}_i$. Su momento dipolar es, según (D.41), $\alpha_i \lambda \mathbf{E}_i$, valor para el cual, de acuerdo con lo discutido en el párrafo anterior, su estructura interna se encuentra en equilibrio y, por tanto, su energía potencial total es mínima. Si aumentamos progresivamente el campo, empezando con $\lambda = 0$ y hasta $\lambda = 1$, el ión se irá polarizando hasta llegar al valor $\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i$. Podemos imaginar que este proceso de polarización es cuasiestático, es decir que se lleva a cabo de manera suficientemente lenta para poder considerar que cada aumento sucesivo $(d\lambda)\mathbf{E}_i$ del campo, cuando el parámetro variable pasa de λ a $(\lambda + d\lambda)$, representa una desviación infinitesimal respecto al estado anterior. La distribución electrónica del ión

responde a este aumento del campo con un aumento $(d\lambda)\mu_i$ de su momento dipolar y, por tanto, la correspondiente variación de energía potencial de interacción con el campo, de acuerdo con (D.18), es $-(d\lambda)\mu_i(\lambda+d\lambda)\mathbf{E}_i$. Si a esta cantidad le sumamos dU_i^{self} para obtener la variación de energía total asociada al cambio $\lambda \rightarrow (\lambda+d\lambda)$, debemos obtener un resultado igual a cero, puesto que nos estamos moviendo alrededor de un mínimo. De este razonamiento, y despreciando la contribución de $(d\lambda)^2$ ya que $d\lambda$ es una cantidad infinitesimal, se deduce que

$$dU_i^{\text{self}} = \lambda(\mu_i \cdot \mathbf{E}_i) d\lambda. \quad (\text{D.46})$$

Entonces, para calcular U_i^{self} es suficiente con integrar las variaciones de energía interna a lo largo del proceso $\lambda = 0 \rightarrow \lambda = 1$,

$$U_i^{\text{self}} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} dU_i^{\text{self}} = \int_0^1 \lambda(\mu_i \cdot \mathbf{E}_i) d\lambda = \frac{1}{2} (\mu_i \cdot \mathbf{E}_i) = \frac{\mu_i^2}{2\alpha_i}, \quad (\text{D.47})$$

con $\mu_i = |\mu_i|$. Este resultado sólo depende del valor final μ_i que adquiere el ión, con independencia de que el proceso de polarización sea o no cuasiestático, y sigue siendo válido cuando el ión se polariza, además de por el campo eléctrico, por la acción de otro tipo de interacciones que no sean eléctricas. Finalmente, en un sistema de N iones polarizables la energía interna total será la suma de las de todos los iones,

$$U^{\text{self}} = \sum_{i=1}^N U_i^{\text{self}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i^2}{2\alpha_i}. \quad (\text{D.48})$$

D.5.3 Energía potencial en un PIMe

La energía potencial de interacción electrostática entre iones polarizables en la aproximación dipolar para distribuciones de carga disjuntas se obtiene sumando para todos los pares de iones los términos U_{qi}^{qj} , $U_{qi}^{\mu j}$, $U_{\mu i}^{qj}$ y $U_{\mu i}^{\mu j}$ presentes en (D.31), y puede escribirse como

$$U^{\text{ele}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N U_{\rho i}^{\rho j} = U^{\text{qq}} + U^{\text{q}\mu} + U^{\mu\mu}, \quad (\text{D.49})$$

donde U^{qq} se ha definido en (D.34), y

$$U^{qm} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N (U_{qi}^{\mu j} + U_{\mu i}^{qj}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V_i^{\mu} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q, \quad (D.50)$$

$$U^{\mu\mu} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N U_{\mu i}^{\mu j} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^{\mu}. \quad (D.51)$$

Las contribuciones U^{qm} y $U^{\mu\mu}$ son formalmente idénticas a las energías de interacción entre cargas y dipolos puntuales, y entre dipolos puntuales, respectivamente. La igualdad $U_{qi}^{\mu j} = U_{\mu j}^{qi}$ obtenida en (D.20) implica que $\Sigma_i (q_i V_i^{\mu}) = -\Sigma_i (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q)$, de modo que U^{qm} también puede escribirse como

$$U^{qm} = \sum_{i=1}^N q_i V_i^{\mu} = -\sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q. \quad (D.52)$$

Conviene subrayar que el resultado (D.52) deja de ser válido si se omiten los sumatorios, es decir que $(q_i V_i^{\mu}) \neq -(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q)$, debido a que $U_{qi}^{\mu j} \neq U_{\mu i}^{qj}$. Substituyendo las expresiones (D.34), (D.50) y (D.51) en el último miembro de (D.49), U^{ele} se puede expresar de manera compacta como

$$U^{\text{ele}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i, \quad (D.53)$$

resultado que puede derivarse también substituyendo (D.30) en el segundo miembro de (D.49). Esta expresión coincide con la energía potencial electrostática de un conjunto de N cargas y dipolos puntuales con momentos dipolares permanentes, y corresponde al trabajo que se tiene que hacer contra las fuerzas eléctricas para llevar los iones ya polarizados desde el infinito hasta sus posiciones. A este trabajo hay que añadir el necesario para polarizarlos, lo que podemos suponer que hemos hecho en el infinito. Por tanto también hay que considerar la contribución U^{self} de las energías internas de polarización dada por (D.48). Entonces, la energía debida a la inducción de polarización en un PIME es

$$U^{\text{ind(e)}} = U^{qm} + U^{\mu\mu} + U^{\text{self}} = -\sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i^2}{\alpha_i}, \quad (D.54)$$

que al hacer explícita la dependencia de los campos locales con las posiciones y los momentos dipolares iónicos queda

$$U^{\text{ind(e)}} = -\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N q_j \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} - \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left[3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{2r_{ij}^5} - \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j)}{2r_{ij}^3} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i^2}{\alpha_i}. \quad (\text{D.55})$$

Además, de (D.41) se desprende la relación $\mu_i^2 / \alpha_i = \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i$, que permite simplificar la expresión (D.54),

$$U^{\text{ind(e)}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V_i^\mu. \quad (\text{D.56})$$

Para obtener la energía potencial total en un PIMe, U^{PIMe} , a los términos anteriores hay que añadir también la energía potencial debida a las interacciones de corto alcance U^{shr} definida en (D.33), con lo que

$$U^{\text{PIMe}} = U^{\text{shr}} + U^{\text{qq}} + U^{\text{qm}} + U^{\text{mm}} + U^{\text{self}}. \quad (\text{D.57})$$

Una expresión equivalente se obtiene reuniendo (D.32) y (D.54),

$$U^{\text{PIMe}} = U^{\text{RIM}} + U^{\text{ind(e)}} = U^{\text{RIM}} - \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^\mu + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i^2}{\alpha_i} \quad (\text{D.58})$$

D.5.4 Hipótesis de adiabaticidad

La energía interna de un ión polarizable linealmente por el campo eléctrico, $U_i^{\text{self}} = \mu_i^2 / 2\alpha_i$, la hemos obtenido considerando un único ión e imponiendo que su estructura interna esté en equilibrio con la fuerza eléctrica que lo polariza cuando su momento dipolar cumple la relación constitutiva $\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i$. Así pues, el valor de U_i^{self} es tal que la energía potencial total del sistema en que se encuentra el ión es mínima respecto a $\boldsymbol{\mu}_i$. Por tanto, en un sistema de N iones polarizables linealmente por el campo eléctrico debe cumplirse que los momentos dipolares inducidos dados por (D.41) minimicen U^{PIMe} , lo que implica que su gradiente respecto a cualquier $\boldsymbol{\mu}_i$ debe ser nulo,

$$\nabla_{\boldsymbol{\mu}_i} U^{\text{PIMe}} = \nabla_{\boldsymbol{\mu}_i} U^{\text{ind(e)}} = 0 \quad (\forall i) \quad (\text{D.59})$$

Puede comprobarse fácilmente que U^{PIMe} cumple esta condición calculando el gradiente de la expresión (D.55), y viendo que se puede reescribir como $\nabla_{\boldsymbol{\mu}_i} U^{\text{ind(e)}} = -\mathbf{E}_i + \boldsymbol{\mu}_i / \alpha_i$, que en virtud de (D.41) es efectivamente 0.

Conviene advertir que el mismo gradiente calculado en la expresión alternativa de $U^{\text{ind(e)}}$ (D.56) no se anula, puesto que esta ecuación es una particularización de (D.55) en la que ya se ha utilizado (D.41).

Del párrafo anterior, y del hecho de que en un PIMe los momentos dipolares cumplen en todo instante la relación constitutiva (D.41), se concluye que en estos modelos se asume la hipótesis de adiabaticidad. Es decir, que los momentos $\{\boldsymbol{\mu}_i\}$ toman en todo instante y en cada configuración sus valores de equilibrio. En otras palabras, siempre se cumple (D.59). Esta es una hipótesis razonable si tenemos en cuenta que la escala temporal característica de la deformación de las capas electrónicas es mucho menor que la de los desplazamientos de iónicos, de modo que la polarización de los iones responde de forma prácticamente inmediata a los cambios de sus posiciones. Formalmente podríamos haber definido directamente un PIMe a partir de un hamiltoniano cuya energía potencial es U^{PIMe} e, imponiendo la condición de adiabaticidad (D.59), deducir la relación constitutiva (D.41).

D.5.5 Fuerzas en un PIMe

La adiabaticidad implica que los momentos dipolares son funciones de las posiciones iónicas, y por tanto que el conocimiento de las posiciones $\{\mathbf{r}_i\}$ permite determinar de forma única los momentos $\{\boldsymbol{\mu}_i\}$. Por tanto, en principio el gradiente de la energía respecto a la posición del ión k debería incluir un término que contuviera el gradiente de las componentes de los momentos respecto a $\mathbf{r}_k$,

$$\sum_j^N \sum_{\beta=1}^3 (\partial U^{\text{PIMe}} / \partial \mu_{j\beta}) (\nabla_{\mathbf{r}_k} \mu_{j\beta}), \quad (\text{D.60})$$

donde $\mu_{j\beta}$ denota la componente β de $\boldsymbol{\mu}_j$. Esta contribución a la fuerza existiría si la hipótesis de adiabaticidad no se cumpliera, y tendería a acelerar los iones hacia aquellas posiciones en las que los momentos dipolares adquiriesen sus valores de equilibrio. Sin embargo, debido a la condición de adiabaticidad (D.59) esta dependencia implícita se anula, y la fuerza ejercida sobre el ión k en una configuración cualquiera se obtiene calculando sencillamente las derivadas de los términos en (D.58) que contienen explícitamente $\mathbf{r}_k$,

$$\mathbf{F}_k^{\text{PIMe}} = -\nabla_{\mathbf{r}_k} U^{\text{PIMe}} = \mathbf{F}_k^{\text{RIM}} + \mathbf{F}_k^{\text{ind(e)}}, \quad (\text{D.61})$$

con $\mathbf{F}_k^{\text{RIM}}$ definida en (D.37)-(D.39) y

$$\mathbf{F}_k^{\text{ind(e)}} = -\nabla_{\mathbf{r}_k} U^{\text{ind(e)}} = \mathbf{F}_k^{\text{q}\mu} + \mathbf{F}_k^{\mu\mu}, \quad (\text{D.62})$$

que, teniendo en cuenta (D.55), se expresan como

$$\mathbf{F}_k^{\text{q}\mu} = q_k \mathbf{E}_k^{\mu} - \sum_{j \neq k}^N q_j \left(3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{r}_{kj}) \mathbf{r}_{kj}}{r_{kj}^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}_k}{r_{kj}^3} \right), \quad (\text{D.63})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_k^{\mu\mu} = \sum_{j \neq k}^N & \left[-15 \frac{(\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{r}_{kj})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{kj})}{r_{kj}^7} \mathbf{r}_{kj} + \right. \\ & \left. + \frac{3}{r_{kj}^5} [(\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{r}_{kj}) \boldsymbol{\mu}_j + (\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{kj}) \boldsymbol{\mu}_k + (\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{\mu}_k) \mathbf{r}_{kj}] \right] \end{aligned} \quad (\text{D.64})$$

Como los términos *self* de la energía no contienen explícitamente las posiciones iónicas, no dan lugar a ningún término de la fuerza.

Para obtener las expresiones de las fuerzas (D.63) y (D.64), así como de $\mathbf{F}_k^{\text{q}\mu}$ en (D.39), se puede proceder como sigue. En primer lugar, escribimos las diversas contribuciones de la energía potencial electrostática en términos de los tensores multipolares, de igual manera que hemos hecho con los potenciales y campos eléctricos locales en (D.35), (D.40), (D.43) y (D.45),

$$U^{\text{qq}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N q_i T^0(r_{ij}) q_j, \quad (\text{D.65})$$

$$U^{\text{q}\mu} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N q_i \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j, \quad (\text{D.66})$$

$$U^{\mu\mu} = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{ij}) \boldsymbol{\mu}_j. \quad (\text{D.67})$$

Teniendo en cuenta la relación (D.6), los gradientes de las energías (D.65)-(D.67) respecto a una posición cualquiera $\mathbf{r}_k$ se calculan de manera inmediata,

$$\mathbf{F}_k^{\text{qq}} = -\nabla_{\mathbf{r}_k} U^{\text{qq}} = -\nabla_{\mathbf{r}_k} \left(\sum_{j \neq k}^N q_k T^0(\mathbf{r}_{kj}) q_j \right) = -\sum_{j \neq k}^N q_k \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{kj}) q_j \quad (\text{D.68})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_k^{\text{q}\mu} &= -\nabla_{\mathbf{r}_k} U^{\text{q}\mu} = \nabla_{\mathbf{r}_k} \left(\sum_{j \neq k}^N q_k \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{kj}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j + q_j \mathbf{T}^1(\mathbf{r}_{jk}) \cdot \boldsymbol{\mu}_k \right) = \\ &= \sum_{j \neq k}^N q_k \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{kj}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j - \sum_{j \neq k}^N q_j \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{kj}) \cdot \boldsymbol{\mu}_k \end{aligned} \quad (\text{D.69})$$

$$\mathbf{F}_k^{\mu\mu} = -\nabla_{\mathbf{r}_k} U^{\mu\mu} = \nabla_{\mathbf{r}_k} \left(\sum_{j \neq k}^N \boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{T}^2(\mathbf{r}_{kj}) \boldsymbol{\mu}_j \right) = \sum_{j \neq k}^N \boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{T}^3(\mathbf{r}_{kj}) \boldsymbol{\mu}_j \quad (\text{D.70})$$

Para pasar del penúltimo al último miembro de las igualdades (D.69) hay que tener en cuenta la siguiente propiedad de los tensores multipolares

$$\mathbf{T}^n(\mathbf{r}_{jk}) = (-1)^n \mathbf{T}^n(\mathbf{r}_{kj}), \quad (\text{D.71})$$

que se comprueba fácilmente advirtiendo que $\nabla_{\mathbf{r}_{jk}} = -\nabla_{\mathbf{r}_{kj}}$ y que por tanto

$$\mathbf{T}^n(\mathbf{r}_{jk}) = \nabla_{\mathbf{r}_{jk}}^n \left(\frac{1}{r_{jk}} \right) = (-\nabla_{\mathbf{r}_{kj}})^n \left(\frac{1}{r_{jk}} \right) = (-1)^n \mathbf{T}^n(\mathbf{r}_{kj}). \quad (\text{D.72})$$

Finalmente, si en las ecuaciones (D.68), (D.69) y (D.70) se introducen las expresiones (D.3), (D.4) y (D.5) de los tensores multipolares, y se tienen en cuenta las propiedades de los productos diádicos y triádicos ilustradas en (D.8)-(D.11), se obtienen las fuerzas (D.39), (D.63) y (D.64) respectivamente.

Apéndice E

Modelos de Thole

Como hemos visto en el Capítulo 2, los PIME dejan de ser realistas cuando los iones se encuentran a distancias típicas del solapamiento entre sus capas electrónicas porque puede producirse la polarización catastrófica. Una forma de corregir esta anomalía, alternativa a los PIMs descritos en el Capítulo 2, es la sugerida originalmente por Thole [1] y utilizada con ligeras variantes desde entonces.

En los modelos de Thole, a los que nos referiremos con la abreviatura PIM', a cada ión se le asocia, desde un punto de vista electrostático, en lugar de una carga puntual (como en los RIM), una distribución extensa de carga con simetría esférica, y en lugar de un dipolo puntual (como en los PIME o PIMs), otras dos distribuciones esféricas de signo opuesto, de modo que las distribuciones de cada ión pueden intersecar con las de los otros. Cuando la separación entre dos iones es grande, su interacción se describe igual que en un PIME. Sin embargo, cuando se encuentran a cortas distancias se produce una intersección entre sus distribuciones de carga que provoca un apantallamiento de los campos eléctricos y las energías de interacción que evita la polarización catastrófica.

E.1 Interacciones entre cargas y dipolos no puntuales

En los modelos de Thole se asume que cada uno de los iones puede ser representado por un monopolo y un dipolo no puntuales. El monopolo es una distribución de carga con simetría esférica y centrada en $\mathbf{r}_i$, cuya densidad de carga en un punto cualquiera $\mathbf{r}_0$ viene dada por la función radial $q_i \rho_i^n(r_{0i})$, donde $r_{0i} = |\mathbf{r}_{0i}| = |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i|$ es la distancia al centro y $\rho_i^n(r_{0i})$ está normalizada,

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_i^n(r) dr = 1. \quad (\text{E.1})$$

La energía de interacción entre dos monopolos no puntuales i y j es

$$U_{qi}^{qj} = q_i q_j \iint \frac{\rho_i^n(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i|) \rho_j^n(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'', \quad (\text{E.2})$$

donde la prima distingue U_{qi}^{qj} de la expresión (D.15) del Apéndice D para cargas puntuales, que se recupera si las dos densidades de carga en (E.2) son deltas de Dirac. De hecho (E.2) corresponde a la expresión (D.28) para el caso de dos distribuciones con simetría esférica. Si uno de los dos monopolos fuera puntual, por ejemplo el del ión i , (E.2) se convertiría en

$$\rho_i^n(r_{0i}) = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i) \rightarrow U_{qi}^{qj} = q_i q_j \int \frac{\rho_j^n(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}''|} d\mathbf{r}''. \quad (\text{E.3})$$

Los modelos de Thole se basan en la observación de que la energía (E.2) se puede describir de forma análoga a (E.3) tal como sigue

$$U_{qi}^{qj} = q_i q_j \int \frac{\rho_{ij}^n(|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} d\mathbf{R}, \quad (\text{E.4})$$

$$\text{donde} \quad \rho_{ij}^n(r) = \int \rho_i^n(|\mathbf{R}' - \mathbf{r}|) \rho_j^n(|\mathbf{R}'|) d\mathbf{R}' \quad (\text{E.5})$$

es la convolución de ρ_i^n y ρ_j^n , que es independiente de r_{ij} . Para ver cómo se pasa de (E.2) a (E.4) hay que hacer la integral de (E.2) en dos pasos. Primero se integran los pares de puntos para los que $\mathbf{r}' - \mathbf{r}'' = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}$ (con $\mathbf{R}$ fijo), de modo que el denominador es un factor común de la integral

$$\int \rho_i^n(|\mathbf{r}'' - \mathbf{R}|) \rho_j^n(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}_j|) d\mathbf{r}'' = \int \rho_i^n(|\mathbf{R}' - (\mathbf{R} - \mathbf{r}_j)|) \rho_j^n(|\mathbf{R}'|) d\mathbf{R}'$$

que da lugar a la definición de $\rho_{ij}^n(r)$ en (E.5) para el caso $r = |\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|$. Y el segundo paso consiste en integrar sobre $\mathbf{R}$ como se hace en (E.4).

De (E.4) se desprende que, a efectos de la energía potencial, la interacción entre dos monopolos no puntuales i y j es equivalente a la interacción entre una carga puntual q_i situada en $\mathbf{r}_i$ y una distribución de carga $q_j \rho_{ij}^n(r_{0j})$ esféricamente simétrica y centrada en $\mathbf{r}_j$, cuya energía es

$$U^{ij}_{qi} = q_i V^{ij}(r_{ij}), \quad (\text{E.6})$$

$$\text{donde} \quad V^{ij}(r_{0j}) = q_j \phi_{ij}(r_{0j}) = q_j \int \frac{\rho_{ij}^n(|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}|} d\mathbf{R} \quad (\text{E.7})$$

es el potencial eléctrico que la distribución crea en un punto $\mathbf{r}_0$ cualquiera, con $\phi_{ij}(r_{0j})$ igual al potencial por unidad de carga, cuyo campo es

$$\mathbf{E}^{ij}(\mathbf{r}_{0j}) = -\nabla_{\mathbf{r}_{0j}} V^{ij}(r_{0j}) = -q_j \nabla_{\mathbf{r}_{0j}} \phi_{ij}(r_{0j}). \quad (\text{E.8})$$

Dado que ρ_{ij}^n tiene simetría esférica, y teniendo en cuenta la ley de Gauss, la componente radial del campo eléctrico cumple las relaciones

$$E^{ij}(r_{0j}) = \frac{4\pi}{r_{0j}^2} \int_0^{r_{0j}} q_j \rho_{ij}^n(r) r^2 dr \quad (\text{E.9})$$

$$\text{y} \quad \phi_{ij}(r_{0j}) = -\frac{1}{q_j} \int_{\infty}^{r_{0j}} E^{ij}(r) dr. \quad (\text{E.10})$$

Es importante tener en cuenta que el potencial y el campo eléctricos en (E.7) y (E.8), a pesar del superíndice, no son los originados por el monopolo j , sino por la densidad $q_j \rho_{ij}^n$ que resulta de la convolución (E.5).

Consideremos ahora la interacción entre el monopolo del ión i y el dipolo del j , que está formado por dos distribuciones de carga opuestas $Q_j \rho_j^n(r_{0j+})$ y $-Q_j \rho_j^n(r_{0j-})$, con $r_{0j+} = |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{j+}|$ y $r_{0j-} = |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{j-}|$ las distancias a sus centros, que se encuentran en $\mathbf{r}_{j+} = \mathbf{r}_j + \mathbf{d}_j/2$ y $\mathbf{r}_{j-} = \mathbf{r}_j - \mathbf{d}_j/2$ respectivamente. La energía

de interacción es, en virtud de las ecuaciones (E.6) y (E.7),

$$U_{qi}^{\mu j} = q_i Q_j [\varphi_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{j+}) - \varphi_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{j-})]. \quad (\text{E.11})$$

Llevando a cabo el desarrollo de Taylor de los dos sumandos de (E.11), y suponiendo que $|\mathbf{d}_j| \ll r_{ij}$,

$$U_{qi}^{\mu j} = q_i V^{\mu j}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (\text{E.12})$$

donde

$$V^{\mu j}(\mathbf{r}_{0j}) = -\boldsymbol{\mu}_j \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{0j}} \varphi_{ij}(r_{0j}) \quad (\text{E.13})$$

y $\boldsymbol{\mu}_j = Q_j \mathbf{d}_j$ es el momento dipolar del ión j . La energía (E.12) es equivalente a la de la interacción entre una carga puntual y un dipolo no puntual. Si, alternativamente, suponemos que la interacción se produce entre un monopolo de densidad de carga $q_i \rho_{ij}^n(r_{0i})$ centrada en $\mathbf{r}_i$ y un dipolo puntual en $\mathbf{r}_j$, llegamos al mismo resultado pero expresado esta vez en términos del campo $\mathbf{E}^{qi}$ definido en (E.8),

$$U_{\mu j}^{qi} = -\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{E}^{qi}(\mathbf{r}_{ji}) = U_{qi}^{\mu j}. \quad (\text{E.14})$$

Por último, la energía de interacción entre los dipolos no puntuales de i y j , formados ambos por dos monopolos, con densidades de carga $Q_i \rho_i^n(r_{0i+})$ y $-Q_i \rho_i^n(r_{0i-})$, y $-Q_j \rho_j^n(r_{0j+})$ y $-Q_j \rho_j^n(r_{0j-})$, se puede llegar a expresar como

$$U_{\mu i}^{\mu j} = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}^{\mu j}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (\text{E.15})$$

$$\text{con } \mathbf{E}^{\mu j}(\mathbf{r}_{0j}) = -\nabla_{\mathbf{r}_{0j}} V^{\mu j}(\mathbf{r}_{0j}) = \boldsymbol{\mu}_j \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{0j}} \nabla_{\mathbf{r}_{0j}} \varphi_{ij}(r_{0j}). \quad (\text{E.16})$$

Como antes, conviene subrayar que $V^{\mu j}$ y $\mathbf{E}^{\mu j}$ no son el potencial y el campo eléctricos creados por el dipolo del ión j , sino por el dipolo que formarían las distribuciones $Q_j \rho_{ij}^n(r_{0j+})$ y $-Q_j \rho_{ij}^n(r_{0j-})$.

En la práctica, cuando se define un PIM' no se parte de las densidades de carga individuales $\rho_i^n(r_{0i})$ de los monopolos, sino directamente de $\rho_{ij}^n(r)$, sea posible o no establecer de qué densidades individuales se deriva esta última. Entonces, a partir de las relaciones (E.9) y (E.10) se obtiene $\varphi_{ij}(r)$. Una de las funciones $\rho_{ij}^n(r)$ más comúnmente utilizadas es la densidad gaussiana [2], que se puede demostrar que se obtiene mediante (E.5) al considerar sendas densidades monopolaes también gaussianas.

E.2 Tensores multipolares corregidos y funciones amortiguadoras

En analogía con el potencial y el campo eléctricos locales en la posición de un ión i definidos para un PIME en el Apéndice D, para un PIM' definimos

$$V_i^{\text{q}} = \sum_{j \neq i}^N V^{\text{q}j}(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_{j \neq i}^N q_j T_{ij}^{\text{'0}}(r_{ij}), \quad (\text{E.17})$$

$$\mathbf{E}_i^{\text{q}} = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{E}^{\text{q}j}(\mathbf{r}_{ij}) = - \sum_{j \neq i}^N q_j \mathbf{T}_{ij}^{\text{'1}}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (\text{E.18})$$

$$V_i^{\text{u}} = \sum_{j \neq i}^N V^{\text{u}j}(\mathbf{r}_{ij}) = - \sum_{j \neq i}^N \mathbf{T}_{ij}^{\text{'1}}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j, \quad (\text{E.19})$$

$$\mathbf{E}_i^{\text{u}} = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{E}^{\text{u}j}(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{T}_{ij}^{\text{'2}}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j, \quad (\text{E.20})$$

donde los nuevos tensores multipolares, que incluyen el subíndice ij , son

$$T_{ij}^{\text{'0}}(r) = \varphi_{ij}(r), \quad (\text{E.21})$$

$$\mathbf{T}_{ij}^{\text{'1}}(\mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}} \varphi_{ij}(r), \quad (\text{E.22})$$

$$\mathbf{T}_{ij}^{\text{'2}}(\mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}} \varphi_{ij}(r), \quad (\text{E.23})$$

$$\mathbf{T}_{ij}^{\text{'3}}(\mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}} \varphi_{ij}(r), \quad (\text{E.24})$$

cuyas componentes están corregidas respecto a las de los PIME como sigue

$$T_{ij}^{\text{'0}}(r) = [1 - f_{ij}^0(r)] T^0(r) = [1 - f_{ij}^0(r)] \frac{1}{r}, \quad (\text{E.25})$$

$$T_{ij,\alpha}^{\text{'1}}(\mathbf{r}) = [1 - f_{ij}^1(r)] T_{\alpha}^1(\mathbf{r}) = -[1 - f_{ij}^1(r)] \frac{r_{\alpha}}{r^3}, \quad (\text{E.26})$$

$$T_{ij,\alpha\beta}^{\text{'2}}(\mathbf{r}) = [1 - f_{ij}^2(r)] 3 \frac{r_{\alpha} r_{\beta}}{r^5} - [1 - f_{ij}^1(r)] \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r^3}, \quad (\text{E.27})$$

$$T_{ij,\alpha\beta\gamma}^{\text{'3}}(\mathbf{r}) = -[1 - f_{ij}^3(r)] 15 \frac{r_{\alpha} r_{\beta} r_{\gamma}}{r^7} + [1 - f_{ij}^2(r)] 3 \frac{(\delta_{\alpha\beta} r_{\gamma} + \delta_{\alpha\gamma} r_{\beta} + \delta_{\beta\gamma} r_{\alpha})}{r^5}, \quad (\text{E.28})$$

$$\text{con} \quad f_{ij}^0(r) = 1 - r\dot{\phi}_{ij}(r), \quad (\text{E.29})$$

$$f_{ij}^1(r) = 1 + r^2\dot{\phi}_{ij}(r), \quad (\text{E.30})$$

$$f_{ij}^2(r) = 1 + \frac{1}{3}r^2\dot{\phi}_{ij}(r) - \frac{1}{3}r^3\ddot{\phi}_{ij}(r), \quad (\text{E.31})$$

$$f_{ij}^3(r) = 1 + \frac{1}{5}r^2\dot{\phi}_{ij}(r) - \frac{1}{5}r^3\ddot{\phi}_{ij}(r) + \frac{1}{15}r^4\ddot{\phi}_{ij}(r), \quad (\text{E.32})$$

donde los puntos sobre $\phi_{ij}(r)$ indican la derivada correspondiente respecto a r . Estas funciones toman valores entre 0 y 1, y sus valores límite son 1 para $r \rightarrow 0$ y 0 para $r \rightarrow \infty$, de modo que los factores $[1 - f_{ij}^n(r)]$ disminuyen los valores de los nuevos tensores a distancias cortas respecto a los de un PIME, razón por la cual las funciones (E.29)-(E.32) se denominan amortiguadoras.

E.3 Energía y fuerzas en un PIM'

A partir de las energías de interacción entre monopolos y dipolos no puntuales del apartado E.1, y procediendo de forma análoga a la del Apéndice D, se ve que la energía potencial en un PIM' es

$$U^{\text{PIM}'} = U^{\text{shr}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V_i^{\text{q}} - \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^{\text{q}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^{\text{u}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i^2}{\alpha_i}, \quad (\text{E.33})$$

y los momentos dipolares que la minimizan vienen dados por la relación constitutiva

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i (\mathbf{E}_i^{\text{q}} + \mathbf{E}_i^{\text{u}}). \quad (\text{E.34})$$

Ambas expresiones son análogas a las de un PIME, pero con los nuevos campos y potenciales denotados por una prima,

$$V_i^{\text{q}} = \sum_{j \neq i}^N q_j [1 - f_{ij}^0(r_{ij})] \frac{1}{r_{ij}}, \quad (\text{E.35})$$

$$\mathbf{E}_i^{\text{q}} = \sum_{j \neq i}^N [1 - f_{ij}^1(r_{ij})] \frac{q_j}{r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij}, \quad (\text{E.36})$$

$$\mathbf{E}_i^{\text{u}} = \sum_{j \neq i}^N \left([1 - f_{ij}^2(r_{ij})] 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \mathbf{r}_{ij} - [1 - f_{ij}^1(r_{ij})] \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} \right), \quad (\text{E.37})$$

que se ven amortiguados respecto a los valores que tendrían en un PIME.

En los PIM' la energía y los momentos pueden expresarse formalmente como en los PIMs, es decir como la suma de un término correctivo de corto alcance a las expresiones propias de un PIMe,

$$U^{\text{PIM}'} = U^{\text{PIMe}} + U' \quad \text{y} \quad \boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i + \boldsymbol{\mu}'_i, \quad (\text{E.38})$$

con

$$U' = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N f_{ij}^0(r_{ij}) \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N f_{ij}^1(r_{ij}) \frac{q_j (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left[f_{ij}^2(r_{ij}) 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - f_{ij}^1(r_{ij}) \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{\mu}_i}{r_{ij}^3} \right] \quad (\text{E.39})$$

$$\boldsymbol{\mu}'_i = -\alpha_i \sum_{j \neq i}^N \left[f_{ij}^1(r_{ij}) \frac{q_j}{r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij} + f_{ij}^2(r_{ij}) 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \mathbf{r}_{ij} - f_{ij}^1(r_{ij}) \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} \right] \quad (\text{E.40})$$

La diferencia fundamental de los PIM' respecto a los PIMs es que en el primero los términos correctivos tienen un origen eléctrico, mientras que en los PIMs se asume que son debidos a la deformación *mecánica* de los iones como consecuencia de interacciones de corto alcance. Esta diferencia hace que las funciones amortiguadoras en (E.39) y (E.40) deben cumplir las relaciones (E.29)-(E.32). Además, en la energía de un PIMs no aparece ningún término equivalente al primero de (E.39) que amortigua la interacción entre cargas puntuales propia del RIM. Sin embargo, la implementación computacional de un PIM' es como la de un PIMs con estos términos de corto alcance.

Las fuerzas que los iones experimentan en un PIM' se escriben en función de los nuevos tensores, de forma análoga a los PIMe

$$\mathbf{F}_k^{\text{'qq}} = -\sum_{j \neq k}^N q_k \mathbf{T}_{kj}^1(\mathbf{r}_{kj}) q_j \quad (\text{E.41})$$

$$\mathbf{F}_k^{\text{'q}\mu} = \sum_{j \neq k}^N q_k \mathbf{T}_{kj}^{\prime 2}(\mathbf{r}_{kj}) \boldsymbol{\mu}_j - \sum_{j \neq k}^N q_j \mathbf{T}_{kj}^{\prime 2}(\mathbf{r}_{kj}) \boldsymbol{\mu}_k \quad (\text{E.42})$$

$$\mathbf{F}_k^{\text{'}\mu\mu} = \sum_{j \neq k}^N \boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{T}_{kj}^{\prime 3}(\mathbf{r}_{kj}) \boldsymbol{\mu}_j \quad (\text{E.43})$$

Referencias

- [1] B. T. Thole *Chem. Phys.* **59**, 341 (1981).
- [2] M. Masia, M. Probst and R. Rey *J. Chem. Phys.* **123**, 164505 (2005).

Apéndice F

Derivación del teorema de fluctuación-disipación para la función de respuesta dieléctrica

El teorema de fluctuación-disipación para la función de respuesta dieléctrica $\chi_L(k)$, dado por la ecuación (5.7), puede ser derivado o bien calculando las derivadas funcionales de la función de partición grancanónica o bien utilizando la teoría de la respuesta lineal. En este apéndice resumimos los pasos principales de la deducción por cada una de las dos vías, que suponen una extensión a los modelos de ión polarizable con cargas y dipolos inducidos puntuales, que en esta tesis denominamos con el nombre genérico de PIM, del procedimiento seguido para los modelos de ión rígido en el libro de Hansen y McDonald [1].

F.1 Derivadas funcionales de la función de partición grancanónica

La variación de la energía potencial en los PIM como consecuencia de la aplicación de un potencial eléctrico externo $\delta V_0(\mathbf{r})$, estático y poco intenso, asociado al campo eléctrico $\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = -\nabla \delta V_0(\mathbf{r})$, es

$$\delta U = \sum_{i=1}^N z_i e \delta V_0(\mathbf{r}_i) - \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i), \quad (\text{F.1})$$

como se deduce por ejemplo a partir de las ecuaciones (D.14) y (D.18) del Apéndice D. Dado que los momentos dipolares $\{\boldsymbol{\mu}_i\}$ minimizan U en estos modelos, como se ve en las ecuaciones (2.8) y (2.38), sus variaciones debidas a $\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ no contribuyen a δU .

En un sistema abierto de s especies de iones polarizables, caracterizado por valores fijos del volumen V , la temperatura T y el potencial químico μ_a de cada especie a , la función de partición grancanónica puede expresarse del siguiente modo

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} A(N) \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N, \quad \text{con} \quad A(N) = \frac{1}{N!} \prod_{a=1}^s \gamma_a^{N_a}, \quad (\text{F.2})$$

donde N_a es el número de partículas, y $\gamma_a = (2\pi m_a / \beta \hbar^2)^{3/2} \exp(\beta \mu_a)$ la actividad, de los iones de la especie a de masa m_a . $\mathbf{r}^N$ indica el conjunto de las coordenadas de todos los iones, y $d\mathbf{r}^N$ es el producto de los diferenciales $d\mathbf{r}_i$ ($i = 1, \dots, N$). La variación de Ξ debida a la perturbación externa es

$$\delta \Xi = -\beta \sum_{N=0}^{\infty} A(N) \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] \delta U d\mathbf{r}^N = \delta \Xi_q + \delta \Xi_\mu, \quad (\text{F.3})$$

donde se ha tenido en cuenta que $\delta[\exp(-\beta U)] = -\beta \exp(-\beta U) \delta U$. A partir de (F.1) se ve fácilmente que

$$\delta \Xi_q = -\beta \sum_{N=0}^{\infty} A(N) \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] \left[\sum_{i=1}^N z_i e \delta V_0(\mathbf{r}_i) \right] d\mathbf{r}^N, \quad (\text{F.4})$$

$$\delta \Xi_\mu = \beta \sum_{N=0}^{\infty} A(N) \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] \left[\sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i) \right] d\mathbf{r}^N. \quad (\text{F.5})$$

Por otra parte, de la definición de derivada funcional (ver el capítulo 4.2 de la Referencia 1) se sigue que

$$\delta\Xi_q = \int \left[\frac{\delta\Xi_q}{\delta V_0(\mathbf{r})} \right] \delta V_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{F.6})$$

$$\text{y} \quad \delta\Xi_\mu = \int \left[\frac{\delta\Xi_\mu}{\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})} \right] \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{F.7})$$

donde $[\delta\Xi_\mu/\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})] = ([\delta\Xi_\mu/\delta E_{0x}(\mathbf{r})], [\delta\Xi_\mu/\delta E_{0y}(\mathbf{r})], [\delta\Xi_\mu/\delta E_{0z}(\mathbf{r})])$ es un vector. Así pues, la comparación entre (F.4)-(F.5) y (F.6)-(F.7) permite concluir que

$$\begin{aligned} \left[\frac{\delta\Xi_q}{\delta V_0(\mathbf{r})} \right] &= -\beta \sum_{N=0}^{\infty} A(N) \sum_{i=1}^N z_i e \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N; \mathbf{r}_i = \mathbf{r})] d\mathbf{r}_i^N = \\ &= -\beta \Xi \left\langle \sum_{i=1}^N z_i e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle = -\beta \Xi \langle \rho_q(\mathbf{r}) \rangle \end{aligned} \quad (\text{F.8})$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\delta\Xi_\mu}{\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})} \right] &= \beta \sum_{N=0}^{\infty} A(N) \sum_{i=1}^N \int \boldsymbol{\mu}_i \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N; \mathbf{r}_i = \mathbf{r})] d\mathbf{r}_i^N = \\ &= \beta \Xi \left\langle \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle = \beta \Xi \langle \mathbf{M}(\mathbf{r}) \rangle \end{aligned} \quad (\text{F.9})$$

donde $U(\mathbf{r}^N; \mathbf{r}_i = \mathbf{r})$ implica que la posición $\mathbf{r}_i$ está fijada y es igual a $\mathbf{r}$, y $d\mathbf{r}_i^N$ significa que la integración se lleva a cabo sobre todas las posiciones iónicas excepto $\mathbf{r}_i$. Los corchetes $\langle \rangle$ en (F.8) y (F.9) denotan el promedio estadístico en equilibrio, es decir en ausencia de la perturbación externa. Por conveniencia, a los promedios $\langle \rho_q(\mathbf{r}) \rangle = 0$ y $\langle \mathbf{M}(\mathbf{r}) \rangle = 0$ los llamamos $\bar{\rho}_q(\mathbf{r})$ y $\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r})$ en esta tesis.

A las variaciones respecto a $\bar{\rho}_q(\mathbf{r}) = 0$ y $\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r}) = 0$ de las densidades medias de carga y momento dipolar en presencia de la perturbación externa las denotamos como $\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{r})$ y $\delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r})$. Para obtener sus expresiones, igualamos la variación de los miembros inicial y final de las ecuaciones (F.8) y (F.9), lo cual nos lleva a

$$-\beta\Xi \delta\bar{\rho}_q(\mathbf{r}) = \delta \left[\frac{\delta\Xi_q}{\delta V_0(\mathbf{r})} \right] \quad \text{y} \quad \beta\Xi \delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r}) = \delta \left[\frac{\delta\Xi_\mu}{\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})} \right], \quad (\text{F.10})$$

que implica calcular las variaciones de las integrales que aparecen en (F.8) y (F.9). Siguiendo el mismo procedimiento que nos ha permitido calcular la variación de Ξ en (F.2) y expresarla en (F.6)-(F.7) mediante las derivadas funcionales (F.8) y (F.9), el resultado de (F.10) es el siguiente

$$\begin{aligned} -\beta\Xi \delta\bar{\rho}_q(\mathbf{r}) = & \int \left[\frac{\delta^2\Xi_{qq}}{\delta V_0(\mathbf{r}')\delta V_0(\mathbf{r})} \right] \delta V_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \\ & + \int \left[\frac{\delta^2\Xi_{q\mu}}{\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}')\delta V_0(\mathbf{r})} \right] \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (\text{F.11})$$

$$\begin{aligned} \beta\Xi \delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r}) = & \int \left[\frac{\delta^2\Xi_{\mu q}}{\delta V_0(\mathbf{r}')\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})} \right] \delta V_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \\ & + \int \left[\frac{\delta^2\Xi_{\mu\mu}}{\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}')\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})} \right] \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (\text{F.12})$$

con

$$\left[\frac{\delta^2\Xi_{qq}}{\delta V_0(\mathbf{r}')\delta V_0(\mathbf{r})} \right] = \beta^2\Xi \langle \rho_q(\mathbf{r})\rho_q(\mathbf{r}') \rangle, \quad (\text{F.13})$$

$$\left[\frac{\delta^2\Xi_{q\mu}}{\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}')\delta V_0(\mathbf{r})} \right] = -\beta^2\Xi \langle \rho_q(\mathbf{r})\mathbf{M}(\mathbf{r}') \rangle, \quad (\text{F.14})$$

$$\left[\frac{\delta^2\Xi_{\mu q}}{\delta V_0(\mathbf{r}')\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})} \right] = -\beta^2\Xi \langle \mathbf{M}(\mathbf{r})\rho_q(\mathbf{r}') \rangle, \quad (\text{F.15})$$

$$\left[\frac{\delta^2\Xi_{\mu\mu}}{\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}')\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})} \right] = \beta^2\Xi \langle \mathbf{M}(\mathbf{r})\mathbf{M}(\mathbf{r}') \rangle, \quad (\text{F.16})$$

donde $[\delta^2\Xi_{q\mu}/\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}')\delta V_0(\mathbf{r})] = [\delta^2\Xi_{\mu q}/\delta V_0(\mathbf{r})\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}')]$ es un vector y $[\delta^2\Xi_{\mu\mu}/\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}')\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r})]$ es una matriz 3×3 .

La substitución de (F.13)-(F.16) en (F.11) y (F.12) nos lleva a

$$\begin{aligned}\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{r}) = & -\beta \int \langle \rho_q(\mathbf{r}) \rho_q(\mathbf{r}') \rangle \delta V_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \\ & + \beta \int \langle \rho_q(\mathbf{r}) \mathbf{M}(\mathbf{r}') \rangle \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}',\end{aligned}\quad (\text{F.17})$$

$$\begin{aligned}\delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r}) = & -\beta \int \langle \mathbf{M}(\mathbf{r}) \rho_q(\mathbf{r}') \rangle \delta V_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \\ & + \beta \int \langle \mathbf{M}(\mathbf{r}) \mathbf{M}(\mathbf{r}') \rangle \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.\end{aligned}\quad (\text{F.18})$$

Entonces, puesto que las funciones de correlación espacial que aparecen en (F.17) y (F.18), como por ejemplo $\langle \rho_q(\mathbf{r}) \rho_q(\mathbf{r}') \rangle$, dependen sólo de las coordenadas relativas $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, las integrales en estas ecuaciones son convoluciones y las transformadas de Fourier de $\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{r})$ y $\delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r})$ son

$$\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{k}) = (\beta/V) [-\langle \rho_q(\mathbf{k}) \rho_q(-\mathbf{k}) \rangle \delta V_0(\mathbf{k}) + \langle \rho_q(\mathbf{k}) \mathbf{M}(-\mathbf{k}) \rangle \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{k})] \quad (\text{F.19})$$

$$\delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{k}) = (\beta/V) [-\langle \mathbf{M}(\mathbf{k}) \rho_q(-\mathbf{k}) \rangle \delta V_0(\mathbf{k}) + \langle \mathbf{M}(\mathbf{k}) \mathbf{M}(-\mathbf{k}) \rangle \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{k})] \quad (\text{F.20})$$

Teniendo en cuenta que $4\pi\delta\bar{\rho}_0(\mathbf{k}) = k^2\delta V_0(\mathbf{k})$ y que $\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k}V_0(\mathbf{k})$, los dos términos de $\delta\bar{\rho}_{\text{int}}(\mathbf{k}) = \delta\bar{\rho}_q(\mathbf{k}) - i\mathbf{k} \cdot \delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{k})$ en la expresión (5.4) pueden escribirse como

$$\begin{aligned}\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{k}) = & -4\pi\beta\rho_N \left[\frac{\langle \rho_q(\mathbf{k}) \rho_q(-\mathbf{k}) \rangle}{Nk^2} \right. \\ & \left. + i \frac{\langle \rho_q(\mathbf{k}) [\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(-\mathbf{k})] \rangle}{Nk^2} \right] \delta\bar{\rho}_0(\mathbf{k}),\end{aligned}\quad (\text{F.21})$$

$$\begin{aligned}-i\mathbf{k} \cdot \delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{k}) = & 4\pi\beta\rho_N \left[i \frac{\langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{k})] \rho_q(-\mathbf{k}) \rangle}{Nk^2} \right. \\ & \left. - \frac{\langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{k})] [\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(-\mathbf{k})] \rangle}{Nk^2} \right] \delta\bar{\rho}_0(\mathbf{k}).\end{aligned}\quad (\text{F.22})$$

Dado que los momentos dipolares son impares bajo inversión espacial (es decir, que si todas las posiciones iónicas pasan de $\{\mathbf{r}_i\}$ a $\{-\mathbf{r}_i\}$ los campos

eléctricos, y por tanto los momentos dipolares, cambian su sentido), y dado que las configuraciones $\{\mathbf{r}_i\}$ y $\{-\mathbf{r}_i\}$ son igualmente probables, se deduce que $\langle \rho_q(\mathbf{k})[\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(-\mathbf{k})] \rangle$ y $\langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{k})]\rho_q(-\mathbf{k}) \rangle$ son imaginarios puros. Además, se comprueba que cumplen $\langle \rho_q(\mathbf{k})[\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(-\mathbf{k})] \rangle = -\langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{k})]\rho_q(-\mathbf{k}) \rangle$. Teniendo en cuenta esta igualdad y utilizando las definiciones (5.8)-(5.10), las ecuaciones (F.21) y (F.22) pueden reescribirse como

$$\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{k}) = -[\chi_{qq}(\mathbf{k}) + \chi_{q\mu}(\mathbf{k})]\delta\bar{\rho}_0(\mathbf{k}), \quad (\text{F.23})$$

$$-i\mathbf{k} \cdot \delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{k}) = -[\chi_{\mu\mu}(\mathbf{k}) + \chi_{q\mu}(\mathbf{k})]\delta\bar{\rho}_0(\mathbf{k}). \quad (\text{F.24})$$

Finalmente, introduciendo (F.23) y (F.24) en (5.4), y esta en (5.5), se obtiene el teorema de fluctuación-disipación para $\chi_L(k)$ dado en la ecuación (5.7).

Un sencillo ejercicio que ayuda a entender el significado físico de las funciones $\chi_{qq}(k)$, $\chi_{q\mu}(k)$ y $\chi_{\mu\mu}(k)$ consiste en suponer un potencial y un campo eléctricos externos de forma sinusoidal,

$$\delta V_0(\mathbf{r}) = V_0 \cos(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) \quad \text{y} \quad \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = V_0 \mathbf{k}_0 \sin(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}). \quad (\text{F.25})$$

A partir de (F.19) y (F.20) se deduce fácilmente que

$$\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{r}) = -\frac{k_0^2}{4\pi}[\chi_{qq}(k_0) + \chi_{q\mu}(k_0)]\delta V_0(\mathbf{r}), \quad (\text{F.26})$$

$$\delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi}[\chi_{\mu\mu}(k_0) + \chi_{q\mu}(k_0)]\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}). \quad (\text{F.27})$$

Así, cuanto mayores son $\chi_{qq}(k_0)$, $\chi_{q\mu}(k_0)$ y $\chi_{\mu\mu}(k_0)$, mayor es la capacidad de los iones de adaptar su posición o su momento dipolar al comportamiento oscilatorio de una perturbación externa de longitud de onda $2\pi/k_0$.

F.2 Teoría de la respuesta lineal

El Hamiltoniano de un sistema compuesto por iones polarizables bajo la influencia de un campo eléctrico externo débil $\delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) = -\nabla \delta V_0(\mathbf{r}, t)$ es $H = H_{\text{eq}} + H'(t)$, donde H_{eq} es el Hamiltoniano del sistema en equilibrio.

Teniendo en cuenta que los momentos dipolares inducidos en los PIM minimizan la energía potencial, $H'(t)$ se puede expresar como

$$H'(t) = \int \rho_q(\mathbf{r}) \delta V_0(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} - \int \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (\text{F.28})$$

Esta ecuación es la reexpresión de (F.1) en forma integral y nos permite aplicar la teoría de la respuesta lineal partiendo del mismo punto que Hansen y McDonald [1], que escriben $H'(t) = -\int A(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$ de manera general, donde $F(\mathbf{r}, t)$ es el campo (o fuerza) perturbador acoplado a la variable dinámica $A(\mathbf{r})$. Aplicando la teoría de la respuesta lineal se deduce que las variaciones de los valores medios de la densidad de carga y de momento dipolar en el punto $\mathbf{r}$ y el instante t debidas a la perturbación externa son

$$\begin{aligned} \delta \bar{\rho}_q(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' [-\Phi_{qq}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \delta V_0(\mathbf{r}', t') + \\ + \Phi_{q\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', t')], \end{aligned} \quad (\text{F.29})$$

$$\begin{aligned} \delta \bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' [-\Phi_{\mu q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \delta V_0(\mathbf{r}', t') + \\ + \Phi_{\mu\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \cdot \delta \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', t')], \end{aligned} \quad (\text{F.30})$$

con

$$\Phi_{qq}(\mathbf{r}, t) = \beta \langle \rho_q(\mathbf{r}, t) \dot{\rho}_q(\mathbf{0}, 0) \rangle, \quad (\text{F.31})$$

$$\Phi_{q\mu}(\mathbf{r}, t) = \beta \langle \rho_q(\mathbf{r}, t) \dot{\mathbf{M}}(\mathbf{0}, 0) \rangle, \quad (\text{F.32})$$

$$\Phi_{\mu q}(\mathbf{r}, t) = \beta \langle \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \dot{\rho}_q(\mathbf{0}, 0) \rangle, \quad (\text{F.33})$$

$$\Phi_{\mu\mu}(\mathbf{r}, t) = \beta \langle \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \dot{\mathbf{M}}(\mathbf{0}, 0) \rangle, \quad (\text{F.34})$$

donde los promedios estadísticos se calculan en el equilibrio, y el punto sobre ρ_q y $\mathbf{M}$ denota su derivada temporal. A las funciones (F.31)-(F.34) se las llama funciones de efecto retardado porque propagan el efecto de la

perturbación en puntos $\mathbf{r}'$ distintos e instantes t' anteriores a aquellos $\mathbf{r}$ y t en los que se calculan $\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{r}, t)$ y $\delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{r}, t)$. En (F.34) el producto es diádico, de modo que $\Phi_{\mu\mu}(\mathbf{r}, t)$ es una función matricial 3×3 , mientras que $\Phi_{q\mu}(\mathbf{r}, t)$ y $\Phi_{\mu q}(\mathbf{r}, t)$ son funciones vectoriales. Las transformadas espaciales de Fourier y temporales de Laplace de las ecuaciones (F.29) y (F.30) son

$$\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{k}, \omega) = -\Phi_{qq}(\mathbf{k}, \omega)\delta V_0(\mathbf{k}, \omega) + \Phi_{q\mu}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \delta\mathbf{E}_0(\mathbf{k}, \omega) \quad (\text{F.35})$$

$$\delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{k}, \omega) = -\Phi_{\mu q}(\mathbf{k}, \omega)\delta V_0(\mathbf{k}, \omega) + \Phi_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \delta\mathbf{E}_0(\mathbf{k}, \omega), \quad (\text{F.36})$$

con

$$\begin{aligned} \Phi_{qq}(\mathbf{k}, \omega) = & \frac{\beta}{V} [\langle \rho_q(\mathbf{k}) \rho_q(-\mathbf{k}) \rangle + \\ & + i\omega \int_0^\infty \langle \rho_q(\mathbf{k}, t) \rho_q(-\mathbf{k}, 0) \rangle \exp(i\omega t) dt], \end{aligned} \quad (\text{F.37})$$

$$\begin{aligned} \Phi_{q\mu}(\mathbf{k}, \omega) = & \frac{\beta}{V} [\langle \rho_q(\mathbf{k}) \mathbf{M}(-\mathbf{k}) \rangle + \\ & + i\omega \int_0^\infty \langle \rho_q(\mathbf{k}, t) \mathbf{M}(-\mathbf{k}, 0) \rangle \exp(i\omega t) dt], \end{aligned} \quad (\text{F.38})$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu q}(\mathbf{k}, \omega) = & \frac{\beta}{V} [\langle \mathbf{M}(\mathbf{k}) \rho_q(-\mathbf{k}) \rangle + \\ & + i\omega \int_0^\infty \langle \mathbf{M}(\mathbf{k}, t) \rho_q(-\mathbf{k}, 0) \rangle \exp(i\omega t) dt], \end{aligned} \quad (\text{F.39})$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega) = & \frac{\beta}{V} [\langle \mathbf{M}(\mathbf{k}) \mathbf{M}(-\mathbf{k}) \rangle + \\ & + i\omega \int_0^\infty \langle \mathbf{M}(\mathbf{k}, t) \mathbf{M}(-\mathbf{k}, 0) \rangle \exp(i\omega t) dt]. \end{aligned} \quad (\text{F.40})$$

Por lo tanto, y dado que la generalización de la ecuación (5.3) para funciones dependientes de la frecuencia ω es

$$\frac{1}{\varepsilon_L(k, \omega)} = 1 + \frac{\delta\bar{\rho}_q(\mathbf{k}, \omega) - i\mathbf{k} \cdot \delta\bar{\mathbf{M}}(\mathbf{k}, \omega)}{\delta\bar{\rho}_0(\mathbf{k}, \omega)} = 1 - \chi_L(k, \omega), \quad (\text{F.41})$$

si sustituimos (F.35) y (F.36) en (F.41) obtenemos que la función de respuesta dieléctrica longitudinal dinámica $\chi_L(k, \omega)$ puede expresarse como

$$\begin{aligned} \chi_L(k, \omega) &= \frac{4\pi}{k^2} [\Phi_{qq}(\mathbf{k}, \omega) + i\mathbf{k} \cdot \Phi_{q\mu}(\mathbf{k}, \omega) - i\mathbf{k} \cdot \Phi_{\mu q}(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{k} \cdot \Phi_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{k}] = \\ &= \chi_L(k) + i\omega C(\mathbf{k}, \omega), \end{aligned} \quad (\text{F.42})$$

donde $\chi_L(k)$ es la función de respuesta dieléctrica longitudinal estática dada por (5.7), de modo que en (F.42) recuperamos la expresión estática si $\omega = 0$, y la contribución dinámica $C(\mathbf{k}, \omega)$ resulta ser

$$C(\mathbf{k}, \omega) = C_{qq}(\mathbf{k}, \omega) + 2C_{q\mu}(\mathbf{k}, \omega) + C_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega), \quad (\text{F.43})$$

con

$$C_{qq}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\pi\beta\rho_N}{k^2} \int_0^\infty \frac{\langle \rho_q(\mathbf{k}, t) \rho_q(-\mathbf{k}, 0) \rangle}{N} \exp(i\omega t) dt, \quad (\text{F.44})$$

$$\begin{aligned} C_{q\mu}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{4\pi\beta\rho_N}{k^2} \frac{i}{2} \int_0^\infty \left[\frac{\langle \rho_q(\mathbf{k}, t) [\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(-\mathbf{k}, 0)] \rangle}{N} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{k}, t)] \rho_q(-\mathbf{k}, 0) \rangle}{N} \right] \exp(i\omega t) dt \end{aligned} \quad (\text{F.45})$$

$$C_{\mu\mu}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\pi\beta\rho_N}{k^2} \int_0^\infty \frac{\langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{k}, t)] [\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}(-\mathbf{k}, 0)] \rangle}{N} \exp(i\omega t) dt. \quad (\text{F.46})$$

Óbserve que las expresiones (F.19) y (F.20) corresponden a las (F.35) y (F.36) para $\omega = 0$.

Referencias

[1] J. P. Hansen and I. R. McDonald, Theory of Simple Liquids, 2nd edition, Academic, London (1986).

