



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Estudio de primeros principios de la  
estructura y difusión del Helio en la  
aleación líquida de Litio-Plomo**

*Autor: Nonia Vaquero Sabater*

*Tutor/es: Luis Enrique González Tesedo*

*David J. González Fernández*

# Índice

<b>1. Fusión nuclear</b>	<b>4</b>
<b>2. Introducción teórica</b>	<b>6</b>
2.1. Propiedades estáticas de sistemas líquidos . . . . .	6
2.2. Funciones de correlación temporal . . . . .	8
2.3. Propiedades dinámicas . . . . .	10
<b>3. Realización de la simulación</b>	<b>11</b>
3.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT) . . . . .	11
3.1.1. Hamiltoniano multielectrónico . . . . .	12
3.1.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	13
3.1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	14
3.1.4. Término de intercambio correlación . . . . .	15
3.1.5. Pseudopotenciales . . . . .	16
3.2. Cálculo de las posiciones . . . . .	18
<b>4. Resultados</b>	<b>19</b>
4.1. Características de la simulación . . . . .	19
4.2. Propiedades estáticas . . . . .	20
4.3. Burbuja de helio . . . . .	24
4.4. Propiedades dinámicas . . . . .	29
4.4.1. Desplazamiento cuadrático medio . . . . .	29
4.4.2. Función de correlación de velocidades . . . . .	32
<b>5. Conclusiones</b>	<b>34</b>

## Resumen

Los avances tecnológicos que han tenido lugar en los últimos años junto con el desarrollo de teorías basadas en el cálculo de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos nos han permitido estudiar las propiedades físicas y químicas de sistemas de muchas partículas.

En este trabajo vamos a basarnos en una de estas teorías, la teoría del funcional de la densidad, para analizar algunas de las propiedades de la aleación eutéctica de Litio-Plomo al añadir una pequeña cantidad de átomos de Helio. A partir de los datos obtenidos con este método, llevaremos a cabo simulaciones de Dinámica Molecular gracias a las cuales podremos observar el comportamiento de las partículas del sistema.

El estudio de esta aleación es de gran interés debido a su posible uso como blanket en futuros reactores de fusión nuclear. Por este motivo es interesante obtener datos tanto de las propiedades estáticas como de las dinámicas. En este trabajo analizaremos por una parte la estructura de los distintos elementos dentro de la aleación, destacando la formación de burbujas de helio, y por otra parte obtendremos datos sobre los coeficientes de difusión o las frecuencias de vibración de los átomos.

## Abstract

The latest technological improvements together with the development of different theories based on the calculation of the electronic structure of atoms, molecules and solid have allowed us to study the physical and chemical properties of many-body systems.

In order to analyse some of the properties of the Lithium-Lead eutectic alloy when adding a few Helium atoms, we are going to use one of this theories, the density functional theory. Once this step has been carried out, we are going to perform some Molecular Dynamics simulations with the data obtained, this is going to enable us to analyse the particles behaviour.

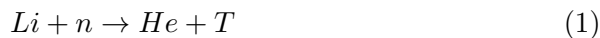
The study of this alloy is of great interest due to its possible application as a blanket in the future nuclear fusion reactors. This is why we need to obtain data about its static and dynamical properties. During this project we are going to analyse on the one hand the structure of the different elements inside of the alloy, emphasizing the fact that helium bubbles are created inside of it, and on the other hand some dynamical properties such as the diffusion coefficients of the elements or the vibration frequencies of the atoms.

## 1. Fusión nuclear

Una parte importante de los reactores de fusión nuclear es el blanket, recubre el interior de la cámara de vacío, dentro de la cual se produce la reacción de fusión.

La reacción que tiene lugar en los reactores de fusión es  $D+T \rightarrow He+n$ . Mientras que el deuterio se encuentra fácilmente en la naturaleza, el tritio es necesario producirlo artificialmente, es por esto que una de las funciones principales del blanket es producirlo.

El material principal que formará el blanket es litio, ya que al ser este bombardeado por los neutrones que surgen de la fusión produce helio y tritio, la reacción que tiene lugar es la siguiente:



El tritio es extraído y después inyectado en la cámara de fusión de nuevo, cumpliendo así su función de alimentación al reactor.

A la hora de elegir un tipo de blanket se debe tener en cuenta que este genere más núcleos de tritio que los que se gastan en la reacción de fusión para que sea autosuficiente. Sin embargo, en cada fusión se genera solamente un neutrón y no todos los neutrones producidos pueden ser aprovechados en el blanket para generar tritio, es por esto que se utilizan multiplicadores de neutrones, siendo dos de ellos el berilio y el plomo. Por eso este motivo es interesante el estudio de la aleación litio-plomo.

La generación de tritio y la multiplicación de neutrones no son las únicas funciones del blanket, este también debe refrigerar y proteger al resto de componentes de los neutrones producidos en la reacción de fusión.

Actualmente se está construyendo el mayor reactor de fusión nuclear, el ITER, en el cual el blanket no se encarga de la generación de tritio, sus funciones son solamente absorber las partículas y radiación provenientes de la reacción y refrigerar [1]. Sin embargo, existen ya planes para la construcción del próximo reactor de fusión nuclear, el DEMO. Gracias a la posibilidad que ofrece el ITER para probar distintos diseños y materiales y recoger información sobre el funcionamiento real de las distintas propuestas, el blanket utilizado en el DEMO incluirá estas funciones de generador de tritio y mul-

tipificador, que le otorgaría autosuficiencia a la reacción [2].

El tipo de blankets propuesto con más posibilidades de ser elegido para el DEMO son las blankets líquidas, formadas por una aleación de litio-plomo. Hay tres tipos [3], la HCCL, que utiliza helio como refrigerante, DCLL, con  $PbLi$  y  $He$  como refrigerantes y por último la WCLL, que se refrigera con agua.

Como la aleación debe encontrarse en estado líquido, sus componentes se combinan de manera que se encuentra en el punto eutéctico, en el cual se tiene la temperatura de fusión más baja ( $508K$ ). Las temperaturas esperadas en el blanket son de entre  $573K$  y  $823K$  ([4]). Nosotros estudiaremos el comportamiento de esta aleación a temperaturas de  $775K$ .

El estudio de las propiedades del He dentro de la aleación líquida eutéctica de LiPb es interesante por diversos motivos. En términos generales, dado que el He es un gas noble, se espera que su solubilidad en una aleación líquida metálica sea muy baja debido a que la interacción de los átomos de He con los elementos de la aleación ser muy débil. Aunque no hay valores experimentales, se estima que la constante de Henry del He en la aleación eutéctica líquida de LiPb es del orden de  $10^{-4}(\text{moles}/\text{m}^3)/\text{bar}$  ([5]). Sin embargo, la cantidad de He producida en el blanket por la reacción (1) será alta (un átomo de He por cada uno de tritio que se produce) y por tanto se espera que el He se encuentre en un estado de sobresaturación. Este hecho sugiere que se dan unas condiciones favorables para la agregación de átomos de He que formen burbujas en el interior de la aleación líquida.

Estas burbujas pueden tener una influencia sobre las propiedades de la aleación líquida, como por ejemplo el intercambio de calor con las tuberías por las que fluya, la respuesta hidrodinámica de la aleación metálica líquida al intenso campo magnético presente en la zona del blanket, etc.

También puede tener influencia sobre el tritio, cuya extracción es un objetivo primordial del blanket, porque parte del tritio puede tener cierta tendencia a disolverse en las burbujas de He en lugar de en la aleación.

Por tanto es importante conocer las propiedades de estas burbujas: su formación, crecimiento, movilidad (difusión), redisolución (cavitación), etc. Los estudios experimentales son muy complicados, y por tanto las simulaciones computacionales y los modelos teóricos son muy importantes para llegar

a entender estas propiedades. Existen algunos estudios de este tipo ([5],[6]), pero una característica esencial que deben tener las simulaciones es que las interacciones entre los diferentes tipos de átomos presentes en el sistema se describan de la forma mas precisa posible. Los estudios realizados hasta ahora utilizan modelos semiempíricos para describir este tipo de interacciones: las interacciones He-He, He-Li y He-Pb se modelan con potenciales de pares de tipo Lennard-Jones, y las interacciones Li-Li, Li-Pb y Pb-Pb con potenciales efectivos multicuerpo de tipo "embedded atom" En ningún caso se tienen en cuenta las propiedades electrónicas del sistema, que a fin de cuentas son las que determinan las interacciones entre los átomos.

Los cálculos ab-initio, en los que las fuerzas se calculan a partir de la estructura electrónica, son por tanto otra alternativa mucho mas precisa para el estudio de estos sistemas.

Estos estudios de primeros principios, como los que se presentan en este trabajo, tienen sin embargo la limitación de su coste computacional, que limita el tamaño de los sistemas que se pueden estudiar utilizando estos métodos. Sin embargo, además de por su interés intrínseco, estos estudios en los que se obtienen de manera muy precisa las fuerzas que actúan sobre los diferentes átomos en una configuración determinada, pueden servir como base de datos para la construcción más precisa de modelos semiempíricos que garanticen una descripción correcta de estas fuerzas. Por ejemplo, pueden servir para obtener parámetros de los potenciales Lennard-Jones de las interacciones He-He, He-Li y He-Pb que reproduzcan las fuerzas obtenidas por métodos ab-initio.

## 2. Introducción teórica

### 2.1. Propiedades estáticas de sistemas líquidos

Mediante el análisis de la función de correlación de pares  $g(r)$  [7], podemos estudiar la estructura de los distintos elementos dentro de la aleación. Esta función  $g(r)$  nos permite conocer la probabilidad de encontrarnos a otro átomo a una distancia  $r$  del estudiado, siendo la densidad de probabilidad  $\rho g(r)$ , donde  $\rho$  es la densidad numérica del sistema, dada por  $\rho = N/V$ , siendo  $N$  el número de átomos y  $V$  el volumen del sistema.

Entonces la probabilidad de encontrar una partícula  $j$  a una distancia  $\vec{r}$  de

una partícula  $i$  ( $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ ), vendrá dada por:

$$\rho g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2)$$

La función de correlación de pares resulta útil tanto con materiales cristalinos, donde al estar los átomos perfectamente ordenados y colocados de forma periódica consistirá en una serie de deltas de Dirac, como con sistemas desordenados, como es el caso de los líquidos, donde  $g(r)$  presentará picos más anchos y menos definidos.

Esta función se puede entender como la desviación respecto a la densidad media del sistema, de manera que cuando  $r \rightarrow \infty$ , se tiene:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$$

Por otro lado, cuando  $r \rightarrow 0$  obtenemos:

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0$$

Es decir, cuando tomamos distancias muy grandes respecto al átomo estudiado, la función de correlación de pares tiende a uno, ya que la densidad será igual a la densidad media del sistema, sin embargo, a distancias pequeñas, cuando  $r \rightarrow 0$ , la desviación respecto a la densidad del sistema será máxima debido a la impenetrabilidad de los átomos, tendremos  $g(r) = 0$ . Al representar esta función en función de la distancia al átomo considerado podemos observar este comportamiento, partiendo de 0, con máximos al principio y tendiendo a 1 a largas distancias.

Es posible relacionar los máximos y mínimos de la función de correlación de pares con la estructura del sistema. Tomando un átomo como referencia, entendemos los máximos y mínimos como zonas donde hay una mayor o menor concentración de átomos, teniendo de esta manera distintas capas alrededor del átomo considerado, de hecho podemos considerar la región del primer pico de la función  $g(r)$  como los primeros vecinos de este.

A partir de  $g(r)$  definimos la función de distribución radial, que viene dada por:

$$G(r) = 4\pi r^2 \rho g(r) \quad (3)$$



La cual da cuenta del número de átomos que se encuentran en una capa esférica determinada. A partir de ella es posible obtener el número de primeros vecinos de un átomo determinado simplemente integrando la expresión anterior entre cero y la distancia a la que se encuentra el primer mínimo de  $G(r)$ . De la misma manera podemos obtener el número de segundos vecinos pero teniendo en cuenta la capa esférica de radio interior el primer mínimo y radio exterior el segundo.

En un sistema en el que tenemos más de un tipo de átomo, definimos  $G_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho_j g_{ij}(r)$ , siendo  $\rho_j$  la densidad numérica del sistema referida solo al tipo de partícula  $j$ , de manera que al calcular la integral:

$$N_{ij} = \int_0^R G_{ij}(r) dr$$

Obtenemos el número de partículas tipo  $j$  que se encuentran a una distancia menor o igual que  $R$  de la partícula tipo  $i$  considerada. Esta función se llama función de distribución radial parcial, si en vez de tener en cuenta el número de partículas tipo  $j$ , contamos todas las partículas de cualquier tipo que se encuentran alrededor de la partícula  $i$ , obtenemos la función de distribución radial total para  $i$ .

Mientras que la función  $\rho g(r)$  oscilaba para distancias pequeñas y tendía a la densidad media para distancias grandes,  $G(r)$  oscila en torno a la función parabólica  $4\pi r^2 \rho$ , tendiendo a ella para distancias grandes.

## 2.2. Funciones de correlación temporal

Para el estudio de las propiedades dinámicas es necesario conocer las principales características de las funciones de correlación temporal.

Una variable dinámica  $A(t)$  de un sistema de  $N$  partículas es una función que depende de las coordenadas  $\mathbf{r}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) y momentos  $\mathbf{p}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ), que son funciones dependientes del tiempo. La evolución en el tiempo de una variable dinámica viene dada por([8]):

$$A(t) = e^{i\mathcal{L}t} A(0) \tag{4}$$

Donde  $\mathcal{L}$  es el operador de Liouville, que se define como  $\mathcal{L} \equiv i\mathcal{H}$ , siendo  $\mathcal{H}$  el hamiltoniano del sistema. Si tenemos otra variable dinámica  $B(t)$ , podemos

definir la función de correlación temporal de la siguiente manera:

$$C_{AB}(t, t_0) = \langle A(t)B^*(t_0) \rangle \quad (5)$$

Estos brackets se pueden interpretar de dos maneras:

$$\langle A(t)B^*(t_0) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t+t')B^*(t_0+t')dt' \quad (6)$$

$$\langle A(t)B^*(t_0) \rangle = \int \int f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) B^*(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) e^{i\mathcal{L}(t-t_0)} A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (7)$$

Donde  $f_t^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$  es la densidad de probabilidad en el equilibrio, de manera que  $f_t^{[N]} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$  es la probabilidad de encontrar al sistema en el tiempo  $t$ , en un estado microscópico representado por un punto en el elemento  $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$  infinitesimal y  $6N$ -dimensional del espacio de fases.

Estas dos formas de escribir la función de correlación temporal se refieren a dos formas diferentes de entender el bracket, la primera de ellas representa una media sobre el tiempo y la segunda una media del conjunto sobre las condiciones iniciales. En el caso de que el sistema sea ergódico, es decir, si su valor esperado es igual al promedio a largo plazo, ambas expresiones darán el mismo resultado.

Teniendo en cuenta que en la expresión (7), la densidad de probabilidad en el equilibrio  $f_0^{[N]}$  no depende del tiempo, la media del conjunto es independiente del tiempo, por lo que podemos tomar el origen de tiempos que queramos. Elijiendo entonces  $t_0 = 0$ , de manera que  $B^*(0) = B^*$ , obtenemos:

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B^* \rangle \quad (8)$$

Para tiempos largos las variables dinámicas  $A(t)$  y  $B$  irán perdiendo la correlación, de manera que para el límite de tiempos largos se tendrá:

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

Dentro de las funciones de correlación temporal, destacan las funciones de autocorrelación, son aquellas en las que  $A(t)$  y  $B(t)$  son la misma variable,  $C_{AA}(t)$ .

### 2.3. Propiedades dinámicas

Vamos a estudiar dos tipos de funciones, la función de autocorrelación de la velocidad (VACF) y el desplazamiento cuadrático medio (MSD).

La función de autocorrelación de la velocidad viene dada por:

$$Z(t) = \frac{\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle}{\langle v(0)^2 \rangle} \quad (9)$$

Donde el denominador tiene la función de normalizar el resultado. Expresa la correlación entre la velocidad inicial y la velocidad en un tiempo  $t$ , esto viene dado por el promedio de la proyección de la velocidad en un tiempo  $t$  sobre la velocidad inicial. Representa la movilidad promedio de una partícula al interactuar con sus vecinos.

$Z(t)$  vale 1 en el instante inicial, ya que  $\vec{v}(t) = \vec{v}(0)$  y decrece rápidamente, ya que a medida que avanza el tiempo, la velocidad de la partícula estudiada va perdiendo la relación con la velocidad inicial, tendiendo a 0 cuando  $t \rightarrow \infty$ . Para el tipo de sistema que estamos estudiando pasa a tomar valores negativos, que corresponden a cambios en la dirección de la velocidad (ángulos entre  $90^\circ$  y  $270^\circ$ ), esto ocurre cuando la partícula estudiada intenta salir de la caja creada por sus primeros vecinos y rebota, formándose estos ángulos entre la velocidad a tiempo  $t$  y la velocidad inicial.

Esta función está relacionada con el coeficiente de difusión de la siguiente manera ([9]):

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty Z(t) dt \quad (10)$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura a la que se encuentra el sistema y  $m$  la masa de la partícula estudiada.

Si comparamos la función de autocorrelación de velocidades de un sólido, un líquido y un gas vemos que, mientras que la del líquido oscila, tomando valores tanto negativos como positivos para acabar tendiendo a 0, en el gas no llega a tomar valores negativos, decayendo directamente a 0, y en el sólido tiene forma sinusoidal, sin llegar nunca a tender a 0.

La otra propiedad dinámica que vamos a analizar es el desplazamiento cuadrático medio (MSD), que se define de la siguiente manera:

$$MSD(t) = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (11)$$

Esta función también está asociada con la movilidad de las partículas y mide el desplazamiento respecto a la posición inicial en un momento  $t$ . Al igual que la VACF, es posible relacionar esta función con el coeficiente de difusión, en el límite de tiempos largos se tiene:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{\partial MSD(t)}{\partial t} \quad (12)$$

Representando el desplazamiento cuadrático medio de un líquido y un gas, veremos que el líquido y el gas tienen formas parecidas, teniendo este último la pendiente más pronunciada, correspondiendo con el mayor coeficiente de difusión, ya que las partículas tendrán más movilidad. Por otro lado el sólido tendrá forma sinusoidal.

### 3. Realización de la simulación

Hemos llevado a cabo una dinámica molecular utilizando el programa Viena Ab-Initio Software Package (VASP), el cual aplica la teoría del funcional de la densidad (DFT) para encontrar la densidad electrónica del estado fundamental correcta para cada configuración de la simulación. Este es un método *ab-initio*, es decir, se basa solamente en principios teóricos, sin incluir parámetros experimentales. En este caso mediante un método equivalente a la resolución de la ecuación de Schrödinger se encuentran las densidades electrónicas que después servirán para obtener la energía del estado fundamental y para conocer las propiedades del sistema en el estado fundamental. Las interacciones entre iones y electrones de valencia se describen mediante la utilización de pseudopotenciales tipo PAW.

Una vez hallada la distribución electrónica mediante DFT, se calculan las fuerzas a partir de los gradientes de energía y finalmente mediante un algoritmo tipo Verlet, se obtienen las posiciones y velocidades de los átomos en cada interacción de la dinámica molecular.

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

La solución analítica de la ecuación de Schrödinger es posible para sistemas sencillos de un electrón, pero a la hora de estudiar sistemas más complejos y con un número elevado de partículas se necesita tomar aproximaciones para simplificar el problema y poder resolverlo.

El método más utilizado debido a su gran precisión y bajo coste computacional es el DFT. Gracias a él es posible obtener la estructura electrónica de átomos, moléculas, sólidos y otros sistemas.

Se basa en el uso de la densidad electrónica como magnitud fundamental en vez de utilizar la función de onda. Demuestra que la energía del estado fundamental puede ser expresada como un funcional de esta, además de determinar el potencial al que se encuentran sometidas las partículas, gracias al cual obtenemos el hamiltoniano del sistema y con él todas las propiedades electrónicas.

### 3.1.1. Hamiltoniano multieletrónico

Cuando tenemos un sistema de una partícula, podemos determinar las propiedades de esta resolviendo la ecuación de Schrödinger y hallando la expresión de su función de onda  $\psi$ . Suponiendo que esta partícula de masa  $m$  se ve sometida a un potencial  $V(\vec{r}, t)$ , se tiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) \quad (13)$$

Sin embargo, cuando tenemos un sistema más complejo, con varias partículas interactuantes, hay que tener en cuenta más términos. Suponiendo que tenemos un sistema con  $N$  átomos, es decir,  $N$  núcleos interaccionando, y con un número  $n$  de electrones, el hamiltoniano del sistema en unidades atómicas será:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i}{|R_i - r_j|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

Donde  $R_i$  son las coordenadas nucleares,  $r_i$  las electrónicas y  $Z_i$  el número de protones de cada núcleo. Vemos que se tienen en cuenta los siguientes términos de interacción: núcleo-núcleo, electrón-electrón y núcleo-electrón.

Resolver la ecuación de Schrödinger utilizando esta expresión es muy complicado, se introduce entonces la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta se basa en el hecho de que el núcleo es mucho más pesado que los electrones, por lo que su velocidad será mucho menor. Se considera entonces que los electrones ven a los núcleos casi estáticos y que se adaptan instantáneamente a sus pequeños movimientos.

Esta aproximación estudia los movimientos de los electrones y de los núcleos de manera independiente, supone que la distribución electrónica depende de las posiciones de los núcleos pero no de su momento lineal, de manera que las posiciones nucleares aparecen en el hamiltoniano como parámetros que definen la estructura electrónica del sistema. Otra consecuencia importante de esta aproximación es que la suma de la energía del estado fundamental electrónico con el potencial núcleo-núcleo juega el papel de energía potencial para el movimiento de los núcleos.

### 3.1.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Supongamos ahora que tenemos  $N$  electrones interactuantes situados en un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  con el siguiente hamiltoniano:

$$H = T + V + U \quad (14)$$

Donde  $T$  es la energía cinética,  $T = \sum_{i=0}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$ ,  $U$  la energía de interacción,  $U = \sum_{i < j} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  (siendo  $u(r)$  el potencial de interacción coulombiano) y  $V$  es la energía potencial creada por el potencial externo al que está sometidos los electrones, es decir, la suma del potencial creado por cada ión.

Podemos definir la función de distribución de densidad  $n(\mathbf{r})$  a partir de los estados electrónicos  $\psi$  como:

$$n(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\psi_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N}(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (15)$$

Llamaremos  $n(\mathbf{r})_g$  a la función de distribución de densidad del estado fundamental.

Con todo esto, Hohenberg y Kohn demostraron dos teoremas [10].

Uno de ellos demuestra que  $v(\mathbf{r})$  es un funcional único de  $n(\mathbf{r})_g$ , es decir, que hay una relación uno a uno entre ambos.

El segundo teorema nos dice que se cumple un principio variacional: el funcional de la energía  $E_v[n(\mathbf{r})]$  alcanza su valor mínimo cuando se elige la  $n(\mathbf{r})$  correcta, es decir, tiene un mínimo en el estado fundamental correcto  $n(\mathbf{r})_g$ .  $E_v[n(\mathbf{r})]$  viene dada por:

$$E_v[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[n(\mathbf{r})] \quad (16)$$

Siendo  $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$  la energía de Hohenberg-Kohn, que es equivalente a la energía interna.

### 3.1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

A la hora de resolver un sistema de partículas interactuantes la forma de proceder es escribir la energía del sistema como si las partículas no interactuaran y añadir los términos de interacción ([11]). La energía de Hohenberg-Kohn para el sistema es entonces la suma de esta energía para las partículas no interactuantes ( $F_{ni}[n(\mathbf{r})]$ ), que corresponde a la energía cinética, y los términos de interacción. Tendremos:

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = F_{ni}[n(\mathbf{r})] + E_{es}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (17)$$

Donde  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  es el término de intercambio y correlación y  $E_{es}[n(\mathbf{r})]$  es la energía electrostática clásica correspondiente a una densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ . Este último es el único término de los tres cuya expresión conocemos, es de la forma:

$$E_{es}[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \quad (18)$$

Para resolver el problema de encontrar las expresiones de  $F_{ni}[n(\mathbf{r})]$  y  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  Thomas y Fermi propusieron un modelo que se basaba en una aproximación local de la densidad electrónica para el término  $F_{ni}[n(\mathbf{r})]$  y con  $E_{xc}[n(\mathbf{r})] = 0$ , pero esta solución solo funciona para densidades electrónicas muy altas.

Años después, Kohn y Sham encontraron una forma de llegar a las expresiones buscadas con la que se obtienen mejores resultados.

Para hallar la energía cinética de las  $N$  partículas no interactuantes lo que hicieron fue hallar el potencial efectivo que se introduce en el hamiltoniano  $v_{eff}(\mathbf{r})$  y tomar la ecuación de Schrödinger de una partícula:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (19)$$

De manera que la densidad electrónica es ahora:

$$n(\mathbf{r}) = \sum |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (20)$$

Y la energía cinética viene dada por:

$$F_{ni}[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (21)$$

El potencial efectivo se obtiene derivando la expresión de  $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ , ecuación (18), en función de  $n(\mathbf{r})$ , obteniendo los siguientes términos:

$$\frac{\delta F_{ni}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = -v(\mathbf{r}); \quad \frac{\delta E_{es}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = e^2 \int d\mathbf{r}', \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -e\phi(\mathbf{r}); \quad \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = v_{xc}(\mathbf{r})$$

Donde  $\phi$  es el potencial electrostático creado por la distribución electrónica  $n(\mathbf{r})$ .

Se obtiene entonces la siguiente expresión para el potencial efectivo:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{\delta F_{HK}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (22)$$

De estos tres términos solo conocemos la expresión exacta de uno,  $-e\phi(\mathbf{r})$ . El valor de  $v(\mathbf{r})$  se obtiene mediante los pseudopotenciales que utiliza el VASP, estos nos dan el potencial que sufren los electrones debido a cada ión, la suma de todos ellos nos da el valor del potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Los pseudopotenciales que vamos a utilizar son de tipo PAW.

Por último nos falta por determinar el valor de  $v_{xc}(\mathbf{r})$ , existen para ello distintas aproximaciones que permiten encontrar una expresión para  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ , una de ellas es la propuesta por Kohn y Sham, la aproximación de densidad local (LDA).

Una vez conozcamos todos los términos tendremos una expresión del potencial efectivo  $v_{eff}(\mathbf{r})$  con la que seremos capaces de obtener la función de distribución de densidad gracias a las ecuaciones (19) y (20), aplicando la definición de  $n(\mathbf{r})$  dada en la expresión (15).

Con  $n(\mathbf{r})$  conocida podremos obtener la energía del estado fundamental  $E_v[n(\mathbf{r})]$  gracias a la relación (16).

### 3.1.4. Término de intercambio correlación

Hallar la expresión del término de intercambio-correlación  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  es uno de los retos del DFT, mediante la mejora de este podemos obtener mayor precisión en los resultados obtenidos.

Una de las primeras aproximaciones utilizadas fue la aproximación de densidad local (LDA), propuesta por Kohn y Sham. Si suponemos que  $n(\mathbf{r})$  varía lentamente, podemos escribir [12]:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (23)$$



Donde  $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  es la energía de intercambio-correlación por electrón para un gas de electrones uniforme de densidad  $n(\mathbf{r})$ , término conocido por las teorías de gases de electrones homogéneos.

Introduciendo la expresión del potencial  $v_{xc}(n)$ :

$$v_{xc}(n) = \frac{d[n \epsilon_{xc}(n)]}{dn} \quad (24)$$

Sustituyendo las expresiones halladas podemos reescribir la ecuación de la energía (16), de la siguiente manera:

$$E_v[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - E_{es}[n(r)] + \int n(\mathbf{r})(\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) - v_{xc}(n(\mathbf{r})))d\mathbf{r} \quad (25)$$

Vemos que en la ecuación (22) solo se tiene en cuenta el valor de la densidad  $n(\mathbf{r})$  en un punto determinado. Si tomamos el gradiente de la densidad de carga  $\nabla n(\mathbf{r})$  para considerar también la variación de esta a través del espacio, es decir, para dar cuenta de la no-homogeneidad de la densidad electrónica real, llegamos a la aproximación de gradiente generalizado (GGA). En ella el término de la energía de intercambio-correlación viene determinado por una función dependiente tanto de las densidades de carga como de sus gradientes:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), )d\mathbf{r} \quad (26)$$

Existen otras aproximaciones como los funcionales híbridos, que combina la GGA con un término de intercambio exacto, o como la aproximación de densidad local de espín, que tiene en cuenta la polarización del espín de las partículas, el término de la energía se describe de la siguiente manera:

$$E_{XC}^{LSD} = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (27)$$

Donde  $\epsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})]$  es la energía de intercambio-correlación por partícula en un gas de electrones con espín polarizado homogéneo, con densidades de espín up  $n_{\uparrow}$  y down  $n_{\downarrow}$ .

### 3.1.5. Pseudopotenciales

El único dato que nos falta por conocer para ser capaces de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y hallar la densidad electrónica es el potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Este término se halla mediante la suma del potencial creado

por cada ión, al que llamamos pseudopotencial.

Intentar resolver el sistema teniendo en cuenta las funciones de onda de todos los electrones es demasiado complicado, esto se llama AE (all-electron), introducimos entonces los pseudopotenciales.

Se utiliza el término pseudopotencial ya que el DFT trabaja con los electrones de valencia, considerando cores formados por el núcleo y el resto de electrones del átomo. Los electrones internos se encuentran mucho más ligados al núcleo que los de valencia, siendo estos últimos los que interactúan con otros átomos. Se proponen entonces potenciales efectivos en los que se incluya tanto la contribución del núcleo como la de los electrones que no son de valencia, estos son los pseudopotenciales.

El tipo de pseudopotenciales utilizados por el VASP son los tipo PAW (projector augmented-wave)[13]. Se basa en combinar el método LAPW (linear augmented-plane-wave) con la aproximación de pseudopotenciales de ondas planas.

En el método LAPW las soluciones están expresadas en una base adaptada a la solución del problema AE, es decir, con oscilaciones rápidas en la zona cercana al núcleo pero con variaciones suaves en el resto del espacio.

Por otro lado tenemos los pseudopotenciales, definidos anteriormente, estos se construyen de manera que cumplan cuatro condiciones [14]:

- La pseudo-función de onda del electrón de valencia generada por el pseudopotencial no debe contener nodos cuando nos encontramos dentro del core.
- La pseudo-función de onda con momento angular  $l$  es igual a la función de onda real obtenida con el método AE a partir del radio del core  $r_{cl}$ , es decir:

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{cuando } r > r_{cl}$$

- La pseudo-carga encerrada en la esfera de radio  $r_{cl}$  es igual a la carga real encerrada en esa misma esfera:

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr$$

- La pseudo-función de onda y la función de onda real deben tener para el electrón de valencia los mismos autovalores para una determinada configuración electrónica.

El método PAW utiliza una transformación lineal entre las pseudo-funciones de onda generadas para los electrones de valencia y las funciones de onda generadas con el método AE. El estado del core se toma como fijo usando como referencia la forma del átomo aislado. Este método puede aplicarse a la zona de los cores iónicos y obtener su densidad electrónica.

### 3.2. Cálculo de las posiciones

Una vez halladas las distribuciones de densidades y energía de cada configuración, utilizaremos dinámica molecular para hallar las posiciones de los átomos. Para ello vamos a calcular las fuerzas que sienten los iones para luego calcular sus posiciones basándonos en las ecuaciones de Newton.

Lo primero que se calcula es la fuerza a la que está sometido cada ion, viene dada por el teorema de Hellmann-Feynman, que nos relaciona la derivada de la energía de un sistema en un estado estacionario respecto a un parámetro que especifique la posición del ion con la fuerza que siente en ese punto. Aplicando este teorema llegamos a la siguiente relación para la fuerza que siente un ion([15]):

$$\vec{F}_i = \sum_j \frac{Z^2 \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} - \frac{\partial E_e}{\partial r} \quad (28)$$

Donde  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ , siendo  $\vec{r}_j$  el núcleo responsable de la fuerza que estamos evaluando sobre el núcleo  $\vec{r}_i$  y  $E_e$  es la energía del estado fundamental electrónico debida a la presencia de los iones considerando al aproximación de Born-Oppenheimer. Entonces la fuerza viene dada por un término relacionado con la fuerza que experimenta el núcleo debido a la presencia de los electrones y otro relacionado con el campo que crean el resto de núcleos.

Una vez conocemos las fuerzas pasamos al cálculo de las posiciones. Durante las primeras interacciones se lleva a cabo un proceso de termalización para llevar al sistema a la temperatura deseada. Se comienza con un conjunto canónico (N,V,T), tras resolver las ecuaciones de Newton para cada interacción se reescalan las velocidades que el sistema tenga la energía cinética deseada y con ello la temperatura buscada. Después de un determinado

número de interacciones la energía se mantiene más o menos constante en torno a un valor determinado, es entonces cuando pasamos a trabajar con un conjunto microcanónico, con el cual se obtienen las posiciones de los átomos a partir de la resolución de las ecuaciones de Newton.

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \quad m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} \quad (29)$$

Finalmente se resuelven las ecuaciones de movimiento mediante un algoritmo tipo Verlet, se basa en el uso de las siguientes expresiones para la posición evaluadas en  $t + \Delta t$  y en  $t - \Delta t$  :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (30)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (31)$$

Donde  $\mathbf{v}$  son las velocidades,  $\mathbf{a}$  las aceleraciones y  $\mathbf{b}$  las terceras derivadas de  $\mathbf{r}$  respecto al tiempo. Sumando estas dos expresiones obtenemos:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (32)$$

Las velocidades se calculan restando las expresiones (30) y (31), llegando a:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (33)$$

Las aceleraciones se calculan como el cociente entre la fuerza y la masa. Las ecuaciones en este método se resuelven partiendo de los datos de la iteración anterior, por lo que necesitamos un establecer las posiciones iniciales. Se toman las ecuaciones hasta orden dos, por lo que tendremos cierto error en el cálculo de las velocidades.

## 4. Resultados

### 4.1. Características de la simulación

Vamos a realizar la simulación del comportamiento de la aleación de litio-plomo con helio, la aleación se encontrará en el punto eutéctico, es decir, tendremos  $Li_{17}Pb_{83}$ .

Antes de realizar la simulación cuyos datos hemos analizado se han llevado a cabo una serie de simulaciones cortas de entre 300 y 2000 iteraciones

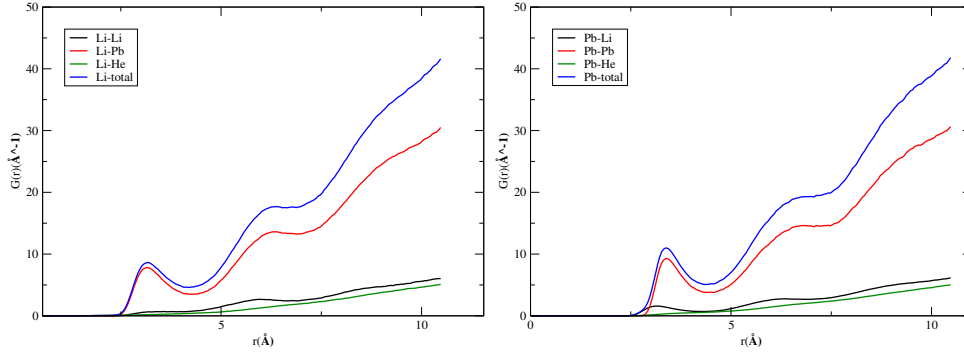
para equilibrar la energía y obtener una presión adecuada para el sistema. Se han colocado 43 átomos de Litio, 213 de Plomo y 32 de Helio dentro de una celda. Las primeras simulaciones se realizaron con un lado de celda de  $20,106905\text{\AA}$ , pero se obtenían presiones demasiado altas, por lo que se aumentó el lado de la celda a  $21,006905\text{\AA}$ , consiguiendo estabilizar la presión, haciendo que oscile en torno a  $1\text{ atm}$ . Finalmente, se ha realizado una simulación de 10000 iteraciones con este último lado de celda.

Como se comentó en la sección sobre la fusión nuclear, la temperatura esperada en el blanket es de entre  $573K$  y  $823K$ , nosotros realizaremos la simulación a una temperatura constante de  $775K$ , la cual está por encima de la temperatura de fusión de la aleación en el punto eutéctico, que son  $508K$ .

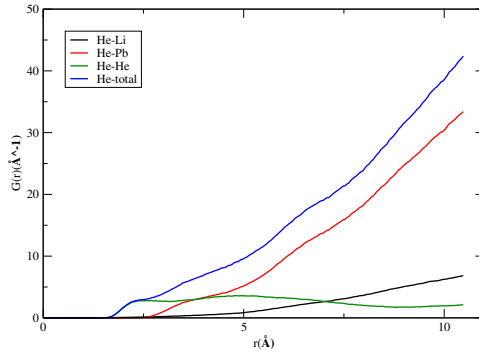
Como se ha comentado anteriormente, el programa utilizado es el VASP, que utiliza pseudopotenciales tipo PAW. Por otro lado, el término de intercambio correlación empleado es una versión de la aproximación de gradiente generalizado llamado PBE [16].

## 4.2. Propiedades estáticas

Utilizando las propiedades de las funciones  $g(r)$  y  $G(r)$  calculamos la estructura de capas de la aleación. En la figura vemos representada las funciones de distribución radiales tanto totales como parciales para cada uno de los elementos de la aleación.



(a) Funciones de distribución radial del litio (b) Funciones de distribución radial del plomo



(c) Funciones de distribución radial del helio

Tomando el valor del primer mínimo en la función de distribución de pares total de cada elemento e integrando, podemos hallar el número total de primeros vecinos, si en vez de tomar la función de distribución de pares total, tomamos las parciales, podremos obtener el número de primeros vecinos de cada tipo para cada elemento.

Procediendo de la misma manera entre el primer y el segundo mínimo de cada función, calculamos los segundos vecinos. Se han obtenido los siguientes resultados:

	Elemento considerado	Primeros vecinos	Segundos vecinos
Li	Li-Li	0.9111814	4.5950837
	Li-Pb	8.3687942	21.2827848
	Li-He	0.43536395	2.29460465
	Total de litio	9.7153395	28.1724735
Pb	Pb-Li	1.8312277	5.3638415
	Pb-Pb	8.6364615	26.09355745
	Pb-He	0.58713005	3.42470935
	Total de plomo	11.054819	34.882126
He	He-Li	0.078390624	-
	He-Pb	0.0053765624	-
	He-He	1.5578281	-
	Total de helio	1.6415953	-

Los segundos vecinos del helio no han sido calculados ya que no se distingue bien la posición del segundo mínimo, sin embargo vemos en la gráfica que tras el primer mínimo, la contribución a la función de distribución radial total la realiza casi por completo el plomo, entonces los segundos vecinos del helio son casi exclusivamente plomos.

Observando esta tabla vemos que el plomo interacciona principalmente consigo mismo, un poco con el litio y apenas se ve influenciado por la presencia del helio. La interacción más importante del litio es también con el plomo, tanto a primeros como a segundos vecinos, y por último, vemos que el helio interacciona casi solamente consigo mismo a primeros vecinos pero que a segundos interacciona principalmente con el plomo, como se ha comentado anteriormente.

Vemos que el litio y el plomo apenas se dan cuenta de la presencia del helio, se comportan como una aleación pura. Por otro lado el helio, tiende a agruparse, de hecho, si representamos las funciones de correlación de pares del He-He, Pb-Pb, Li-Pb y Li-Li tenemos:

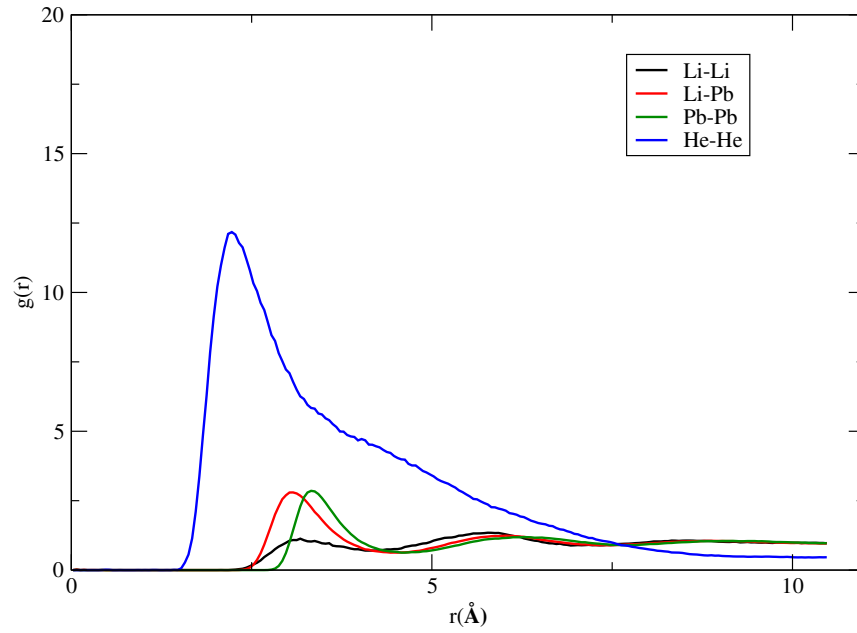


Figura 1: Funciones de correlación de pares He-He, Pb-Pb, Li-Pb, Li-Li

El hecho de que el pico de la función de correlación de pares He-He sea más alto y definido implica un mayor grado de ordenación en el helio, es decir, la probabilidad de encontrar átomos de helio juntos es muy alta.

Podemos comparar los resultados obtenidos con los datos de la misma aleación pero sin helio, es decir, LiPb puro.



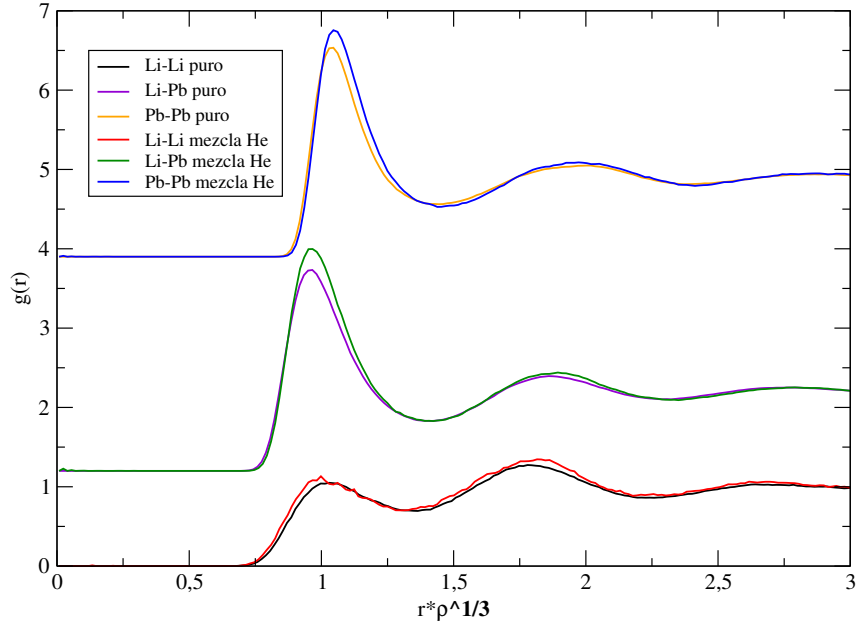
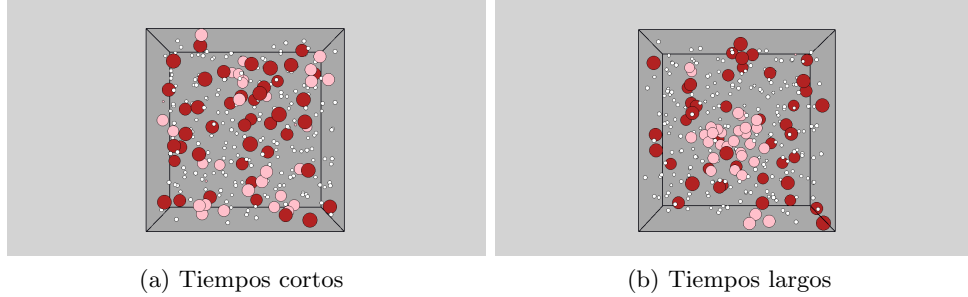


Figura 2: Funciones de correlación de pares He-He, Pb-Pb, Li-Pb, Li-Li. Las funciones de Li-Pb y Pb-Pb han sido desplazadas hacia arriba.

Vemos que las diferencias entre el comportamiento del litio y del plomo en la aleación pura y en la mezcla con helio no son significativas, las pequeñas diferencias de altura que aparecen entran dentro de las fluctuaciones estadísticas. Esto deja ver la poca influencia que tiene la presencia del helio en las propiedades de la aleación.

### 4.3. Burbuja de helio

Hemos visto en la sección anterior que la función de correlación de pares del helio presenta un pico muy pronunciado para primeros vecinos, es decir, la probabilidad de encontrar helios juntos es muy alta. Al visualizar la simulación vemos que a medida que aumenta el tiempo los átomos de helio se van aglomerando formando una burbuja. Esto se aprecia en las siguientes imágenes, en los instantes iniciales el helio no presenta ningún orden, pero al aumentar el tiempo los átomos se juntan formando una burbuja, de manera que en ningún momento se ve un átomo de helio independiente. Aparte de la burbuja vamos viendo durante la simulación que se crean una pareja y un trío de átomos, pero nunca encontramos uno solo.



Las partículas rosas representan al helio, las rojas al litio y las blancas al plomo. El tamaño de los átomos de plomo se ha reducido porque son los más abundantes y al haber tantos impedían que se distinguiera bien la estructura de la aleación.

Vamos a calcular la densidad del helio dentro de la burbuja, para ello tomamos un tramo de iteraciones en el que siempre se tenga los mismos átomos dentro de ella. En este caso se han tomado las configuraciones 2800-7800. Para ello utilizamos un programa que calcula el centro de masas de la burbuja y va tomando distintas distancias respecto a él y analizando cuántos átomos de helio hay para cada corteza. En vez de considerar partículas puntuales que se encuentran o en una corteza o en otra, utilizamos gaussianas para describir la densidad atómica, de manera que si un átomo de helio se encuentra entre dos cortezas, pueda contribuir a ambas. De esta forma se obtiene un perfil suavizado con menos ruido estadístico.

Una vez obtenidos los datos se ajusta la gráfica final a una función tipo:

$$\frac{A}{2} \left[ 1 + \tanh\left(\frac{\mu - r}{\sigma}\right) \right] \quad (34)$$

Donde  $\mu$  es el radio de la burbuja y  $\sigma$  es la anchura de la curva, se puede interpretar como la anchura de la zona superficial de la burbuja, es decir, es una medida de cómo de difuso es el límite de la burbuja. Se obtiene el siguiente gráfico de la densidad del helio en función de la distancia al centro de masas de la burbuja:

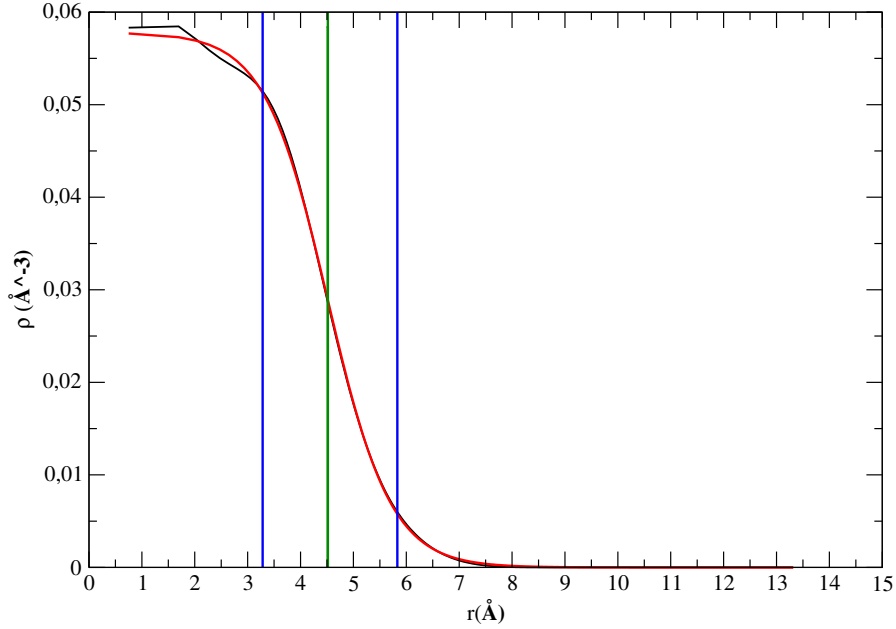


Figura 3: Variación de la densidad del helio en función de la distancia tomando como origen el centro de masas de la burbuja

La densidad viene dada en  $partículas/\text{Å}^3$ . La curva negra representa los datos obtenidos mediante el programa, mientras que la roja es el ajuste lineal de esta a una función del tipo (36). A partir de esta se obtiene el radio de la burbuja, se tiene  $\mu = 4,51645\text{Å}$ , indicado con la recta verde. Las dos rectas azules representan  $\sigma$ , la cual se ha calculado obteniendo los valores de  $r$  donde se tiene el 90% y el 10% del valor máximo de la densidad.

La densidad en el centro de la burbuja es de  $0,057partículas/\text{Å}^3$ . Vemos que tiene la forma esperada, un pequeño tramo con densidad constante correspondiente al interior de la burbuja, luego esta comienza a decaer, acercándose a 0.

Es posible calcular una aproximación de la presión a la que se encuentra el helio en el interior de la burbuja. Al encontrarse el helio en un agujero dentro del metal líquido, no solo influye el propio gas que se encuentra en la burbuja, si no que también influyen las propiedades del metal, en concreto la tensión superficial de la aleación. Podemos calcular el valor de la tensión superficial  $\sigma_s$  para la aleación litio-plomo con un 16,87% de litio (prácticamente la proporción que hemos utilizado nosotros) mediante la siguiente

expresión [17]:

$$\sigma_s = 459,4 - 0,04(T - 518) \quad (35)$$

Sabiendo que  $T = 775K$  se obtiene  $\sigma_s = 449,12mN/m$ .

Conociendo la tensión superficial podemos hallar la presión  $P$  a la que se encuentra el helio dentro de la burbuja gracias a la ecuación de Young-Laplace, que relaciona la diferencia de presión entre dos fluidos a través de una interfaz curvada con la tensión superficial en esta, viene dada por:

$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad (36)$$

Siendo  $r$  el radio de la burbuja que ya conocemos, se obtiene un valor para la presión de  $1,9888 * 10^9 Pa$ , que equivalen a  $19627,925 atm$ .

Podemos comparar este valor de la presión con el que se obtendría para el helio libre en estas condiciones de temperatura y densidad conocidas, este valor es de unos  $1,1945 * 10^9 Pa$  o  $11788,795 atm$  ([18]).

El hecho de que que la presión en la burbuja sea significativamente mayor que en el fluido libre para las mismas condiciones de densidad y temperatura es consistente con otros estudios de burbujas de He en metales líquidos y sólidos ([6], [19], [20])

De la misma manera podemos calcular las densidades del litio y del plomo en función de la distancia al centro de masas de la burbuja, y hallando la densidad total, es posible analizar la fracción molar de cada elemento, lo cual nos da información sobre de qué tipo de elemento prefiere rodearse la burbuja de helio. Se ha obtenido la siguiente gráfica:

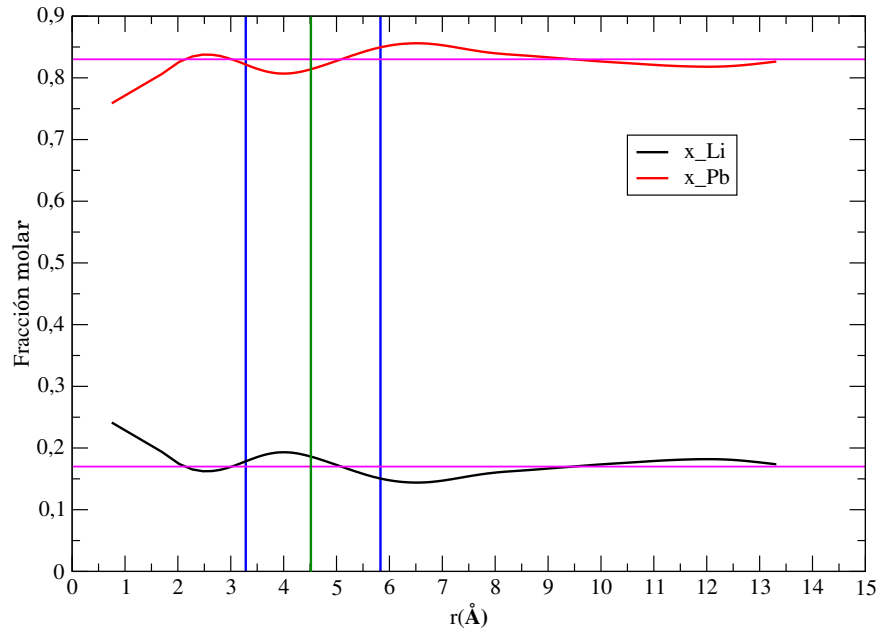


Figura 4: Fracciones molares del litio y del plomo en función de la distancia al centro de la burbuja

De nuevo, la línea verde representa el radio de la burbuja, mientras que las azules representan  $\sigma$ . Las dos líneas magenta indican los valores de las fracciones molares en las proporciones eutécticas, para el litio vale 0,17 y para el plomo 0,83, estos son los valores a los que tenderán las fracciones molares para distancias grandes de la burbuja.

Podemos estudiar qué tipo de elemento prefiere tener cerca la burbuja observando las variaciones en las fracciones molares respecto a los valores en equilibrio en la zona del radio de la burbuja. En este caso no hay variaciones significativas, es decir, parece que no hay ninguna tendencia por parte del litio y del plomo para colocarse cerca de la burbuja.

## 4.4. Propiedades dinámicas

En esta sección vamos a estudiar distintos aspectos de la aleación utilizando la función de autocorrelación de la velocidad (VACF) y el desplazamiento cuadrático medio (MSD), como los coeficientes de difusión de algunos de los átomos o las frecuencias de vibración.

### 4.4.1. Desplazamiento cuadrático medio

Los datos del desplazamiento cuadrático medio se obtienen mediante un programa que para cada átomo analiza sus configuraciones en grupos de 2000 tomando orígenes cada 5 iteraciones, calculando la media para cada grupo. Obtenemos los siguientes resultados:

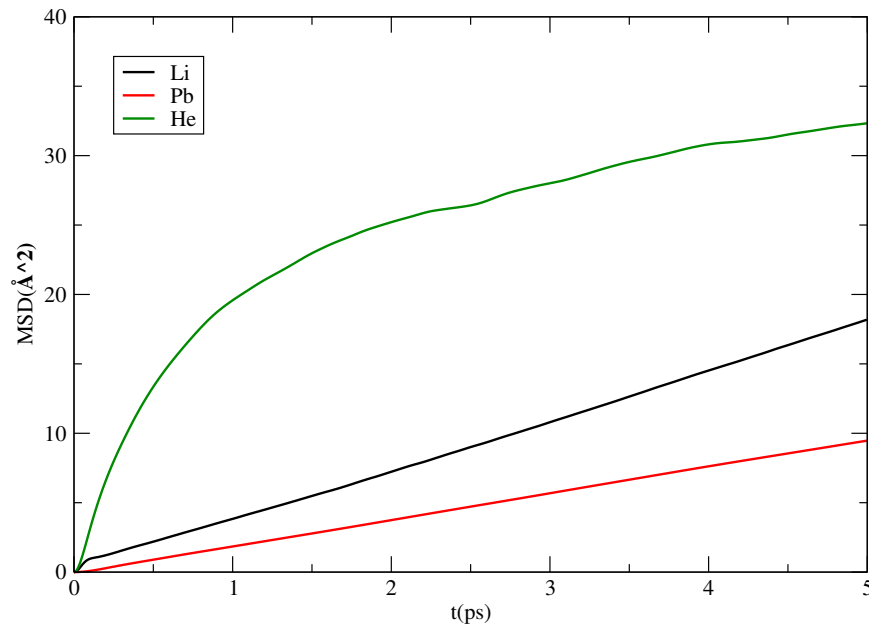


Figura 5: Desplazamiento cuadrático medio para el Li, Pb y He

El plomo y el litio tienen formas parecidas, siendo la pendiente del litio mayor ya que es más ligero que el plomo, por lo que tiene más facilidad para difundirse. La forma del desplazamiento cuadrático medio para ambos es la de un líquido. El helio tiene una pendiente muy pronunciada al principio, se difundirá con facilidad en los instantes iniciales, aunque luego se estabiliza

ligeramente.

El comportamiento de cada átomo es diferente para tiempos cortos que para tiempos largos, pasan por distintas fases.

En los instantes iniciales se tiene un comportamiento balístico, durante el cuál se cumple la ecuación:

$$r^2(t) = v^2 * t^2 \quad (37)$$

Tomando el logaritmo de esta expresión obtenemos:

$$\ln r^2 = cte + 2 \ln t \quad (38)$$

Entonces si tomamos logaritmos en la gráfica anterior para el tramo de los instantes iniciales deberemos obtener rectas de pendiente 2.

Para tiempos largos se alcanza un comportamiento difusivo, en el cual se cumple la ecuación ya vista:

$$r^2(t) = 6Dt \quad (39)$$

Tomando logaritmos igual que antes se llega a:

$$\ln r^2 = cte + \ln t \quad (40)$$

En el comportamiento difusivo se obtiene entonces una recta de pendiente 1.

Entre ambas fases se puede tener un comportamiento subdifusivo (pendiente menor que 1 en escalas logarítmicas), podemos apreciar estas tres etapas en la siguiente figura, que se ha obtenido tomando logaritmos neperianos en los ejes de la figura 4.

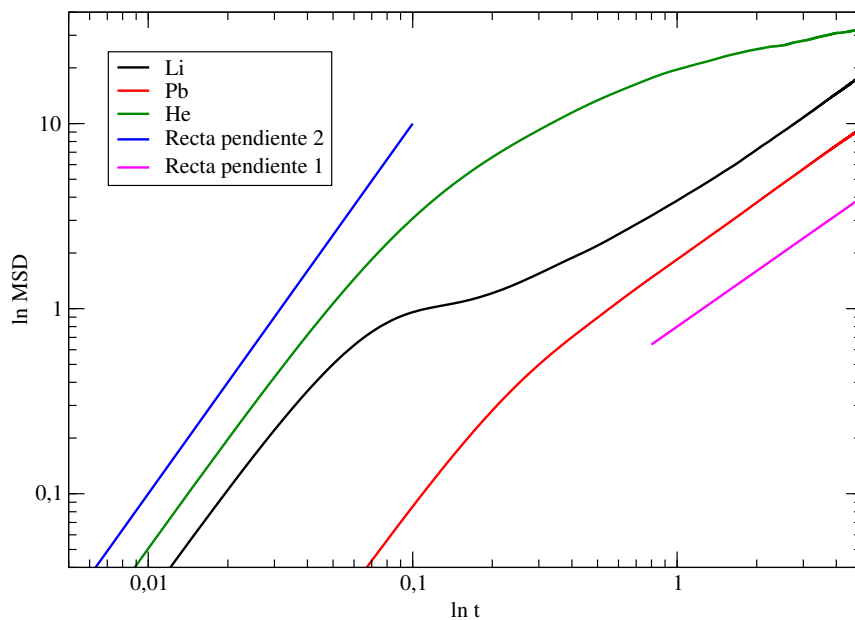


Figura 6

Si nos fijamos en la gráfica del litio vemos que se aprecia la etapa de comportamiento subdifusivo, aparece como un punto de silla entre las dos rectas.

Tanto el litio como el plomo se ajustan en los instantes iniciales y finales a las rectas correspondientes, sin embargo el helio solo lo hace en los instantes iniciales con la recta de pendiente 2, vemos que no llega a alcanzar el comportamiento difusivo, se queda en el subdifusivo. Esto se debe a que no tiene espacio suficiente para moverse ya que se encuentra confinado dentro de la burbuja.

Por este motivo solo podremos calcular los coeficientes de difusión del litio y del plomo aplicando la ecuación (12), no podemos hablar del coeficiente de difusión del helio ya que no llega a alcanzar el comportamiento difusivo.

Se obtienen los siguientes valores para los coeficientes de difusión  $D$ :

Elemento	$D$ ( $\text{\AA}/ps$ )
Litio	0.612
Plomo	0.317



#### 4.4.2. Función de correlación de velocidades

Este programa funciona de manera similar al anterior, tomando las configuraciones en grupos de 2000 con origen cada 5 iteraciones y calculando la media.

Podemos ver el resultado del VACF para cada tipo de átomo en la siguiente figura:

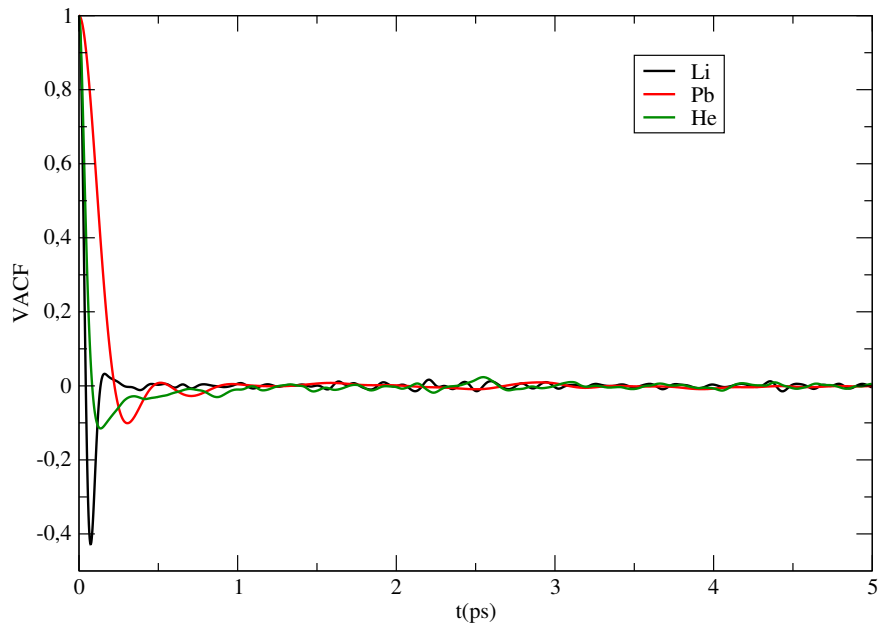


Figura 7: Función de correlación de velocidades para el Li, Pb y He

Vemos que el elemento que toma el valor más negativo es el litio, ya que sus primeros vecinos son plomos, el tipo de átomo más pesado en esta aleación, entonces al rebotar contra él toma valores muy negativos. El helio es el elemento que tiene el comportamiento más parecido al de un gas, es el que tiene las oscilaciones menos pronunciadas.

Igual que antes podemos obtener el coeficiente de difusión del litio y del plomo, esta vez aplicando la ecuación (10). Se obtienen los siguientes valores:

Elemento	D ( $\text{\AA}/ps$ )
Litio	0.597
Plomo	0.301

Además, mediante la transformada de Fourier de la función de correlación de velocidades ( $Z(\omega)$ ), podemos calcular las frecuencias de vibración de los átomos. Se han despreciado los valores de  $Z(t)$  a tiempos largos para evitar ruido. Representando  $Z(\omega)$  frente a la frecuencia obtenemos:

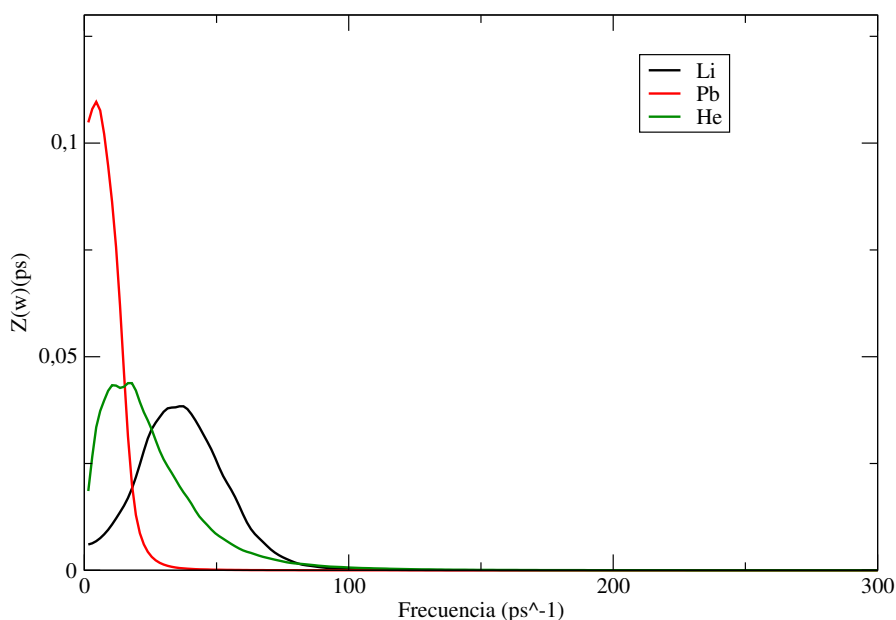


Figura 8: Frecuencias de vibración del Li, Pb y He

La frecuencia de vibración más alta la tiene el litio, esto puede relacionarse con el hecho de que sus primeros vecinos son plomos, vimos en la figura anterior que esto hace que el litio rebote contra él, actuando como una especie de caja, esto favorece las vibraciones. La frecuencia de vibración más pequeña es la del plomo ya que se trata del átomo más pesado. El hecho de que el helio no tenga la frecuencia de vibración más alta (como podría uno esperar ya que tiene la masa más pequeña) puede deberse a que no se encuentra encerrado en una caja de un átomo más pesado, si no que se encuentra rodeado de otros átomos de helio dentro de las burbujas.

## 5. Conclusiones

En este trabajo hemos comprobado que efectivamente tiene lugar la formación espontánea de burbujas de helio, al tener varios átomos de helio estos tienden a aglomerarse, de manera que no se encuentra ninguno aislado. Posteriormente hemos estudiado algunas de las características de estas burbujas y su relación con el resto de la aleación.

Una de las conclusiones principales de este estudio ha sido la poca influencia del helio en el resto de los elementos, este se aglomera en burbujas y no afecta a la estructura ni propiedades del resto de la aleación. Esto lo hemos podido ver tanto en el estudio de los primeros vecinos, donde tanto el litio como el plomo apenas interaccionaban con el helio, haciéndolo este prácticamente solo consigo mismo, como en la comparación de las funciones de correlación de pares de la aleación con helio añadido y la pura, donde apenas se observan diferencias significativas.

Dentro del estudio de la burbuja de helio hemos obtenido varios resultados:

- Una vez transcurridas las suficientes iteraciones no se observan átomos de helio aislados.
- El helio se queda en el comportamiento subdifusivo dentro de la burbuja, no alcanza el difusivo.
- La presión dentro de la burbuja es mucho más alta que la del líquido que la rodea, siendo también mayor que la que tendría el helio libre en las mismas condiciones de densidad y temperatura. Se puede observar en este resultado la influencia de la tensión superficial de la superficie que rodea la burbuja en el valor de su presión.
- Ninguno de los otros dos tipos de átomo tiene una tendencia especial a rodear la burbuja, sus fracciones molares no presentan cambios importantes a su alrededor.

Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión del litio y del plomo concuerdan con lo esperado, se tiene un coeficiente de difusión mayor para el litio debido a que su masa es menos y tiene por tanto más facilidad para difundirse. Además, los resultados obtenidos mediante ambos métodos coinciden salvo pequeñas diferencias.

Gracias a los datos de las fuerzas que han sido generados, si se desarrollaran unos potenciales semiempíricos se podrían llevar a cabo estudios de sistemas mucho más grandes y análisis de más propiedades de las burbujas de helio.

## Referencias

- [1] P. Brans. (2019). Towards DEMO — What will the blanket teach us? *ITER Newslines*
- [2] A. Li-Pumaa, J. Bonnemasonb, L. Cachonc, J.L. Duchateaud y F. Gabriel. (2009). Consistent integration in preparing the helium cooled lithium lead DEMO-2007 reactor. *Fusion Engineering and Design*, **84**, págs. 1197–1205
- [3] Belit Garcinuño Pindado. (2018), *Design of an experimental facility for tritium extraction from eutectic lead-lithium*, UNED.
- [4] G. Aielloa, J. Aubert, N. Jonquères, A. Li Puma, A. Morina y G. Rappal. (2014). Development of the Helium Cooled Lithium Lead blanket for DEMO. *Fusion Engineering and Design*, **89**, págs. 1444–1450.
- [5] L. A. Sedano. (2007). *Helium Bubble Cavitation Phenomena in Pb-15.7Li and Potential Impact on Tritium Transport Behaviour in HCLL Breeding Channels*. Informes Tecnicos Ciemat. CIEMAT
- [6] A. Fraile, T. Polcar. (2020). Volume and pressure of helium bubbles inside liquid Pb16Li. A molecular dynamics study. *Nucl. Fusion*, **60**, 046018
- [7] Y. Waseda. (1980). *The structure of non-crystalline materials*, McGraw Hill Higher Education.
- [8] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids, chapter 7*, Academic Press, 2005.
- [9] Joël Martín Dalmas. (2019), *Estudio de primeros principios de la estructura y difusión de Tritio en la aleación líquida de Litio-Plomo*, Universidad de Valladolid.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, **136**(3B), págs. B864–B871.
- [11] N. Argaman1 y G. Makov. (1999). *Density Functional Theory — an introduction*, arXiv:physics/9806013 [physics.ed-ph]
- [12] W. Kohn y L. J. Sham. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, **140**(4A), págs. A1133–A1138.

- [13] P.E. Blöchl. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review*, **50**(24), págs. 17953-17979.
- [14] N. Troullier and J. L. Martins. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review*, **43**(3), págs. 1993-2006.
- [15] Beatriz González del Río. (2017), *Dynamic Properties of Liquid Metals and their Free Surface with First Principles Molecular Dynamics*, Universidad de Valladolid.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865.
- [17] D. Martelli, A. Venturini and M. Utili. (2019). Literature review of lead-lithium thermophysical properties. *Fusion Engineering Design*, **138**, 183-195.
- [18] A. Becker, W. Lorenzen, J. J. Fortney, N. Nettelmann, M. Schöttler y R. Redmer. (2014). Ab initio equations of state for hydrogen (H-REOS.3) and helium (He-REOS.3) and their implications for the interior of brown dwarfs. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **215:21**
- [19] A. Caro, D. Schwen y E. Martinez. (2013). Structure of nanoscale gas bubbles in metals. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 213115.
- [20] A. Caro, D. Schwen, J. Hetherly y E. Martinez. (2015). The capillarity equation at the nanoscale: Gas bubbles in metals. *Acta Materialia*, **89**, 14-21