



---

**Universidad de Valladolid**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

**Grado en Física**

**Propiedades estáticas, dinámicas y electrónicas de las aleaciones líquidas Fe-Ni y Fe-Ni-S. Estudio de primeros principios con redes neuronales.**

**Autor/a: César de Andrés Sánchez**  
**Tutor/es/as: Beatriz González del Río, David J. González**  
**2024**

# Índice

<b>Lista de figuras</b>	<b>3</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>5</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>8</b>
<b>Resumen</b>	<b>9</b>
<b>Abstract</b>	<b>10</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>11</b>
<b>2. Fundamento Teórico</b>	<b>13</b>
2.1. Función de onda . . . . .	13
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	15
2.2.1. Teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	16
2.2.2. DFT como teoría de un solo cuerpo . . . . .	18
2.2.3. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	19
2.2.4. Uso de pseudopotenciales . . . . .	22
2.3. <i>Machine Learning</i> . . . . .	23
2.3.1. Breve introducción al <i>Machine Learning</i> . . . . .	23
2.3.2. Potenciales interatómicos tradicionales . . . . .	24
2.3.3. Potenciales ML . . . . .	25
2.3.4. Importancia de los descriptores . . . . .	27
2.3.5. Funciones de simetría gaussianas . . . . .	28
2.3.6. Redes neuronales artificiales . . . . .	30
2.4. Propiedades en sistemas líquidos . . . . .	33
2.4.1. Propiedades estáticas . . . . .	33

<i>ÍNDICE</i>	3
2.4.2. Propiedades dinámicas . . . . .	37
<b>3. Resultados</b>	<b>42</b>
3.1. Simulaciones con DFT y con NN . . . . .	42
3.2. Propiedades estáticas . . . . .	44
3.3. Propiedades dinámicas . . . . .	48
<b>4. Conclusiones Finales</b>	<b>52</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>54</b>

# Lista de figuras

2.1. Mishin [17]. El entorno local del $i$ -átomo dentro de la esfera de corte (en verde) está codificado en un conjunto de parámetros estructurales locales, que son mapeados en las $E_i$ de cada átomo $i$ a través de un modelo de regresión. La suma de cada contribución energética individual de cada átomo da como resultado la energía total, y por consiguiente, un punto de la PES del sistema. . . . .	26
2.2. Gastegger [24]. Ejemplos de la influencia de la selección de los parámetros $\eta$ y $\mu$ en la forma de la función gaussiana. La gráfica superior muestra la forma que tomaría para distintas anchuras $\eta$ con $\mu = 0$ . El gráfico inferior, $\eta = 0,1$ mientras que se varía $\mu$ , moviendo los centros pero sin modificar la anchura. La función de <i>cutoff</i> ( $f_{cut}$ en las gráficas) controla la región en la que las gaussianas están definidas. . . . .	29
2.3. Gastegger [24]. Gráficas polares que ejemplifican la influencia de los parámetros $\lambda$ y $\xi$ , con un $\eta$ fijo de 0,01. Cambiar el signo de $\lambda$ mueve el máximo de la densidad angular entre $0^\circ$ y $180^\circ$ ; e incrementar $\xi$ provoca que la función se centre en ángulos más pequeños respecto del máximo definido por $\lambda$ . . . . .	30
2.4. Schütt et al. [27]. Esquema general del funcionamiento de una red neuronal. . . . .	31
3.1. Comparación de la función $g(r)$ entre los datos DFT, ML y experimentales [38]. . . . .	45
3.2. Comparación de las funciones $g_{ij}(r)$ entre los datos DFT y ML para los dos compuestos ferroniquélicos. . . . .	45
3.3. Comparación de la función $S_{ij}(q)$ de los datos AIMD del $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ y de los de ML para el $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ . No se muestran las funciones correspondientes <i>ab-initio</i> para $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ ya que se solapan totalmente con los resultados de ML. . . . .	46
3.4. Comparación de la función $S_T(q)$ entre los datos DFT, ML y experimentales (obtenida a través de difracción de neutrones) [38]. . . . .	47

3.5. Funciones $S_{NN}(q)$ <i>ab-initio</i> y ML para los diferentes compuestos metálicos ( $S(q)$ para el hierro puro). . . . .	47
3.6. Funciones de autocorrelación de velocidades normalizadas para cada tipo de átomo de la aleación. . . . .	48
3.7. Factores de estructura globales calculados para distintos valores de $q$ para Fe puro; a la izquierda, y para $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ ; a la derecha. . . . .	49
3.8. Relaciones de dispersión AIMD (círculos negros) y ML (cuadrados rojos) de los tres compuestos metálicos estudiados junto con la extrapolación lineal a $q \rightarrow 0$ (línea discontinua) utilizando los datos ML para Fe puro y $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ y los de AIMD para $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ . . . . .	50

# Lista de tablas

3.1. Variables utilizadas en los cálculos DFT y densidades obtenidas para los tres sistemas estudiados: Fe puro, Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> y Fe <sub>85</sub> Ni <sub>15</sub> . N es el número de partículas, $\Delta t$ el paso de tiempo iónico y $N_c$ el número total de configuraciones. . . . .	43
3.2. Lados de las cajas obtenidos en el equilibrio tras las simulaciones <i>ab-initio</i> . . . . .	44
3.3. Lados de las cajas obtenidos en el equilibrio tras las simulaciones de <i>Machine Learning</i> . . . . .	44
3.4. Números de coordinación $n_{ij}$ calculados por <i>Machine Learning</i> (salvo el Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> , que son sólo datos DFT) para los compuestos metálicos líquidos a los estados termodinámicos de 1875 K y 0 GPa. Todos están dentro de una diferencia de $\pm 0,1$ respecto de los calculados <i>ab-initio</i> . Esto se puede corroborar en las Figuras (3.1), (3.2). . . . .	46
3.5. Valores calculados de la velocidad adiabática del sonido $c_s$ , en unidades de m/s, para los compuestos metálicos a 1875 K y presión nula. . . . .	50
3.6. Valores calculados para la viscosidad de cizalladura $\eta$ , en unidades de GPa · ps, para los compuestos metálicos a 1875 K y presión nula. . . . .	51

***Las 5 reglas de “no hacer cinco” de Esaki:***

- 1. No te dejes atrapar por tus experiencias pasadas.*
- 2. No te permitas apegarte demasiado a ninguna autoridad en tu campo, el gran profesor, tal vez.*
- 3. No te aferres a lo que no necesitas.*
- 4. No evites la confrontación.*
- 5. No olvides tu espíritu de curiosidad infantil.*

Esaki, L. (1994). *Lindau Nobel Laureate Meetings.*

# Agradecimientos

Primero de todo, quiero expresar mi gratitud a mis tutores, David y Beatriz, y a Luisen, por la continua ayuda que me han proporcionado a lo largo de todo este trabajo, y por la paciencia que han tenido conmigo. Su consejo ha sido indispensable, no sólo para poder llevar este proyecto a cabo, sino para además hacer que aprenda sobre una pequeñísima parte dentro de lo extensa que es la Física Atómica.

Gracias a mis padres y a mi hermana, por preocuparse por mí y de que no me falte nada, por mostrarme su apoyo desde el primer momento sin importar la situación. Sin ellos, seguramente yo no estaría aquí escribiendo estas palabras.

Agradecer también a una parte esencial de todo esto, mis compañeros de carrera más cercanos; a los que me enorgullezco de poder llamar amigos, por estar ahí durante esta larga senda juntos. No ha sido un camino de rosas; ni mucho menos, pero sí ha sido el camino al que hemos logrado sobreponernos apoyándonos unos en otros, y eso lo hace más valioso aún.

Por último, aprovecho estas últimas líneas para dedicar especialmente este trabajo, que pone el broche de oro a esta etapa, a mis abuelos. Ejemplos sin duda para mí en el ámbito tanto académico como humano, sin los cuales no habría llegado a estar donde estoy ni a ser lo que soy.

# Resumen

Se han estudiado diversas propiedades estáticas y dinámicas de los compuestos binarios  $\text{Fe}_x \text{Ni}_{1-x}$ ,  $x = 1, 0.90, 0.85$ , en el estado termodinámico de 1875 K y 0 GPa, combinando técnicas de dinámica molecular de primeros principios con *Machine Learning*.

Los factores de estructura totales y globales revelan un cambio prácticamente nulo en la estructura interna de dichos sistemas, y los coeficientes de difusión indican una menor movilidad de los átomos de hierro a medida que se añade níquel. Mostramos también resultados para la velocidad adiabática del sonido y la viscosidad de cizalladura, comparándolos con las medidas experimentales disponibles, mostrando una tendencia descendente en la viscosidad y una tendencia ascendente en la velocidad del sonido a medida que se agrega níquel, destacando el uso de *Machine Learning* en el cálculo de esta última, lo cual ha permitido obtener resultados notablemente más precisos.

# Abstract

*Various static and dynamic properties of the binary compounds  $Fe_x Ni_{1-x}$ ,  $x = 1, 0.90, 0.85$ , at the thermodynamic state of 1875 K and 0 GPa have been studied, combining first principles molecular dynamics techniques with Machine Learning.*

*The total and global structure factors reveal practically no change in the internal structure of these systems, and the diffusion coefficients indicate a lower mobility of the iron atoms as nickel is added. We also show results for the adiabatic speed of sound and shear viscosity, comparing them with the available experimental measurements, showing a decreasing trend in viscosity and an increasing trend in the speed of sound as nickel is added, highlighting the use of Machine Learning in the calculation of the latter, which has allowed to obtain notably more precise results.*

# Capítulo 1

## Introducción

La aleación metálica hierro-níquel (Fe-Ni) resulta ser el componente mayoritario del núcleo externo terrestre, encontrándose este totalmente fundido y ocupando aproximadamente el 96 % del volumen total del núcleo, siendo el Fe el componente mayoritario.

Este núcleo externo no está conformado exclusivamente por estos dos metales, también existen ciertos rastros de elementos ligeros, tales como el azufre, el carbono o el silicio. Aún así, según los modelos geoquímicos [1], la mayor concentración metálica por detrás del Fe es la de Ni, estando entre el 5 y 15 por ciento del total, por lo que conocer las propiedades del Fe líquido y de la aleación Fe-Ni, especialmente a las condiciones termodinámicas del núcleo, es de vital importancia si queremos sentar una base en la comprensión de otros fenómenos de mayor complejidad, como bien puede ser el comportamiento del campo magnético terrestre.

Por otro lado, esta aleación Fe-Ni no sólo tiene importancia a nivel geológico, sino que también la tiene a un nivel tecnológico y técnico, debido a su bajo coeficiente de expansión térmico, con diversas utilidades en campos como el de las telecomunicaciones, el sector aeroespacial o en determinadas aplicaciones criogénicas.

En nuestro caso, hemos llevado a cabo un estudio de algunas propiedades estáticas y dinámicas, tanto individuales como colectivas, combinando simulaciones de dinámica molecular de primeros principios (AIMD) basadas en la teoría del funcional densidad, junto con técnicas de inteligencia artificial para tres concentraciones metálicas diferentes: una de ellas conformada por Fe puro; otra compuesta por Fe al 90 % y Ni al 10 %,  $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ ; y la última con una concentración de Fe del 85 % y del 15 % Ni,  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ . Estas simulaciones se han realizado a la temperatura de  $T = 1875$  K y presión de 0 GPa, condiciones bajo las cuales se encuentran en estado líquido.

Aún cuando el núcleo externo terrestre se encuentra a temperaturas y presiones mayores, es

importante modelizar y conocer bien la respuesta de estos compuestos a bajo las condiciones anteriormente mencionadas, puesto que existen datos experimentales para poder comprobar la precisión de los métodos de simulación. Si los procedimientos empleados son correctos y describen convenientemente el comportamiento de estas aleaciones, esto supone un primer paso en la caracterización de estas aleaciones a presiones altas, superiores a 140 GPa, no accesibles experimentalmente. Gracias a los métodos computacionales se puede llegar a comprender con mayor precisión la naturaleza del núcleo externo terrestre y los fenómenos que se derivan de su existencia.

## Capítulo 2

# Fundamento Teórico

### 2.1. Función de onda

En Mecánica Cuántica y siguiendo la interpretación de Copenhague [2], sabemos que toda la información que podemos obtener sobre un sistema dado está contenida en la función de onda  $\psi$  del sistema [3].

Dentro de un sistema formado por átomos, los grados nucleares de libertad se manifiestan como un potencial  $v(\vec{r})$  actuando sobre los electrones, de forma que la función de onda depende únicamente de las posiciones electrónicas. Este enunciado es conocido como aproximación de Born-Oppenheimer, en la que suponemos desacoplados los movimientos nucleares y electrónicos, debido a que al ser la masa del núcleo atómico mucho mayor que la de los electrones que lo rodean, su velocidad comparada con estos será muy pequeña.

De esta forma, los electrones “sienten” al núcleo como si estuviera estático, mientras que este núcleo experimenta a los electrones como una nube de carga. Así, consideramos que los electrones se adaptan de forma instantánea a cualquier variación de la posición nuclear <sup>1</sup>.

La función de onda se obtiene calculando la solución de la ecuación de Schrödinger (SE), que para un único electrón bajo la acción de un potencial  $v(\vec{r})$  es [3]:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

En el caso de que hubiera más electrones, dicha ecuación sería:

---

<sup>1</sup>Si no empleáramos esta aproximación, resultaría prácticamente imposible el estudio en campos como los de física atómica, molecular o del estado sólido, ya que nos encontraríamos con un problema de más de dos cuerpos, irresoluble [4].

$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.2)$$

En donde N es el número total de electrones del sistema, y  $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  es el término que da cuenta de las interacciones electrón-electrón, y que, para un sistema coulombiano se tiene:

$$\hat{U} = \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

Con  $e$  la carga del electrón, y que será el mismo operador para todo sistema de partículas que cuente con interacciones de carácter coulombiano, al igual que el operador energía cinética, definido como:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

Siendo igual para cualquier sistema no relativista.

Ya sea nuestro sistema un átomo, una molécula o incluso un sólido, podemos estudiarlo a través del potencial sobre cada electrón  $v(\vec{r}_i)$ , que para el caso concreto de un átomo tendrá la forma de:

$$\hat{V} = \sum_i v(\vec{r}_i) = \sum_i \frac{Qe}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (2.5)$$

Siendo Q la carga nuclear ( $Q = Ze$ ) y el vector  $\vec{R}$  la posición nuclear, que suele tomarse como  $\vec{0}$  por comodidad en los cálculos.

Si quisiéramos generalizar este  $\hat{V}$  para un sólido o una molécula, sería tan simple como tener en cuenta  $\vec{R}$  para todos los  $k$  núcleos, tal que:

$$\hat{V} = \sum_i v(\vec{r}_i) = \sum_{i,k} \frac{Q_k e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (2.6)$$

Con  $Q_k = Z_k e$ .

Es sólo la disposición espacial de  $\vec{R}_k$  junto con sus condiciones de contorno asociadas lo que distingue fundamentalmente un sistema molecular de uno sólido. Similarmente, es gracias a  $\hat{U}$  que el problema mecano-cuántico de un único cuerpo descrito por Ec.(2.1) es enormemente más sencillo que el problema mecano-cuántico de varios cuerpos de Ec.(2.2).

El procedimiento de trabajo con la ecuación de Schrödinger consiste, por norma general, en definir el sistema especificando un  $v(\vec{r})$  adecuado, que se introduce en SE y se resuelve la ecuación diferencial a fin de calcular  $\psi$ , y finalmente calcular los observables pertinentes empleando los valores medios de los operadores asociados con la función de onda.

Destacando uno de los observables que se calculan a través este procedimiento y que tendrá importancia más adelante; la densidad electrónica  $n(\vec{r})$ , definida como:

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.7)$$

El problema que tiene SE es que necesita grandes recursos computacionales y tiempo para poder calcular la solución, siendo de extremada complejidad cuando el sistema que se estudia es grande y complejo, como puede ser, por ejemplo, un sistema conformado por varios centenares de átomos, con sus miles de electrones correspondientes. Por lo que en muchos casos, recurrir al cálculo de  $\psi$  como herramienta para caracterizar el sistema es una opción poco viable.

Es aquí donde entra en juego lo que se conoce como DFT, o Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*), proporcionando una alternativa viable y quizás menos precisa <sup>2</sup>, pero mucho más versátil.

## 2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

La base de este formalismo consiste en reconocer que sistemas compuestos por electrones interactuantes bajo la acción de un potencial externo (generado por los núcleos atómicos) se diferencian únicamente en el término del potencial  $v(\vec{r})$ , y mapea a través de un tratamiento sistemático, el problema de un sistema interactuante en un sistema no interactuante bajo la acción de un potencial efectivo.

Esto lo hace dotando de importancia máxima al observable introducido anteriormente en Ec.(2.7), la densidad electrónica  $n(\vec{r})$ , a través del cual se podrán calcular el resto de observables.

De manera muy resumida, la esencia de DFT se cimienta en enunciar que, conocida la función densidad electrónica  $n(\vec{r})$  de un sistema dado, podemos conocer su función de onda asociada  $\psi$  y, a raíz de esta, hallar el potencial  $v(\vec{r})$  [5]. Esto se consigue a través de la piedra angular de la teoría de DFT, el conocido como Teorema de Hohenberg-Kohn.

---

<sup>2</sup>Aunque la teoría de DFT es formalmente exacta, su precisión radicaré en la elección apropiada de los funcionales densidad.

### 2.2.1. Teorema de Hohenberg-Kohn

En el artículo publicado por P.Hohenberg y W.Kohn en 1964 [6], ambos autores afirman que, conocida la densidad electrónica del estado fundamental no degenerado de un sistema dado,  $n_0(\vec{r})$ , es posible calcular la correspondiente función de onda asociada al estado fundamental  $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  de dicho sistema <sup>3</sup>.

Esto implica entonces que  $\psi_0$  es un funcional de  $n_0$ , lo que a su vez implica también que todos los observables del estado fundamental serán un funcional de  $n_0$ .

Es decir:

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi[n_0(\vec{r})] \quad (2.8)$$

Y por tanto, el valor esperado de un observable  $\hat{O}$  en el estado fundamental será:

$$O_0 = O[n_0] = \langle \psi[n_0] | \hat{O} | \psi[n_0] \rangle \quad (2.9)$$

Al ser posible entonces calcular  $n_0$  a través de  $\psi_0$  y equivalentemente  $\psi_0$  a través de  $n_0$ , ambas funciones contendrán la misma información del sistema. Asimismo, la expresión de la energía del estado fundamental  $E_{v,0}$  en un determinado potencial  $v(\vec{r})$ , vendrá dada por:

$$E_{v,0} = E_v[n_0] = \langle \psi[n_0] | \hat{H} | \psi[n_0] \rangle \quad (2.10)$$

Donde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$  <sup>5</sup> es el hamiltoniano del sistema, y cumple la siguiente propiedad variacional [6]:

$$E_v[n_0] \leq E_v[n'] \quad (2.11)$$

Siendo  $n'$  una densidad electrónica distinta a la del estado fundamental. Esta expresión pone de manifiesto una cota inferior a la posible energía que puede adoptar el sistema, siendo la mínima la del estado fundamental.

---

<sup>3</sup>Si existiera degeneración, varias funciones de onda podrían estar asociadas a la misma densidad electrónica, por lo que no existiría un único funcional  $\psi[n]$ . Pero por definición todas esas funciones de onda harían que el sistema tuviera la misma energía, por lo que el funcional  $E_v[n]$  seguiría existiendo y sería minimizado por  $n_0$  [7].

<sup>4</sup>Dentro de la teoría de DFT, esta expresión se conoce como primer teorema de Hohenberg-Kohn.

<sup>5</sup>Donde recordamos que el término  $\hat{T}$  corresponde con la energía cinética electrónica,  $\hat{U}$  al término que da cuenta de la interacción electrón-electrón, y  $\hat{V}$  es el potencial externo.

<sup>6</sup>Esta expresión es también conocida como segundo teorema de Hohenberg-Kohn.

Con carácter general, podremos expresar la energía del sistema para un estado cualquiera  $E_v$  como:

$$E_v[n] = T[n] + U[n] + V[n] \quad (2.12)$$

Donde  $T[n]$  y  $U[n]$  son funcionales universales (no dependientes del sistema) e independientes de  $v(\vec{r})$ . Opuesto a ellos, será el caso de la energía potencial  $V[n]$ , cuyo valor esperado sí depende de  $v(\vec{r})$  y vendrá dado por:

$$V[n] = \int d^3r n(\vec{r})v(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Entonces, si  $v(\vec{r})$  es conocido, podría parecer que bastaría con minimizar la suma de las energías potenciales, cinéticas y de interacción respecto de  $n(\vec{r})$ :

$$E_v[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T[n] + U[n] + \int d^3r n(\vec{r})v(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Siendo  $n_0(\vec{r})$  la función que minimizaría dicho funcional.

Teóricamente, sería posible calcular todos los observables, ya que el teorema de Hohenberg-Kohn nos asegura que son funcionales de  $n_0(\vec{r})$ . En la realidad, esto es más complicado, ya que no se conocen explícitamente las expresiones exactas de  $T[n]$  y  $U[n]$  debido a su complejidad, y será necesario seleccionar unas aproximaciones suficientemente adecuadas para ellos. Además, la minimización de  $E_v[n]$  conlleva el uso de muchos recursos computacionales de cálculo.

Una de las primeras aproximaciones propuestas históricamente para  $T[n]$  y  $U[n]$  fue la de Thomas-Fermi [8], basada en la aproximación de la energía de interacción  $U[n]$  por una energía de Hartree  $U_H[n]$ . La energía electrostática de interacción de la distribución de carga tomaría la forma:

$$U[n] \approx U_H[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.15)$$

Bajo esta aproximación,  $T[n]$  se aproximaría como la energía correspondiente a un gas electrónico uniforme (a través de una aproximación de densidad local (LDA)<sup>7</sup>).

---

<sup>7</sup>Para más información sobre en qué consiste una LDA, consultar [9].

Aunque esta aproximación pasó a un segundo plano rápidamente debido a su baja precisión en la mayoría de casos al predecir incorrectamente las correlaciones<sup>8</sup> en  $U[n]$  y a su descripción inestable de las moléculas [10], sirvió para sentar las bases de las propuestas posteriores. De hecho, se verá a continuación que  $U_H$  recobra importancia en DFT.

### 2.2.2. DFT como teoría de un solo cuerpo

Debido a la dificultad inherente al desconocimiento de  $T[n]$  y  $U[n]$ , en las últimas décadas se ha extendido el uso de un enfoque diferente del problema. Este nuevo enfoque, propuesto por W. Kohn y L.J. Sham en el año 1965 [11], radica en trabajar con orbitales de partículas individuales (como si fuera un problema de un único cuerpo), teniendo en cuenta la influencia/efectos del resto de elementos del sistema a través de la denominada energía de intercambio-correlación  $E_{xc}[n]$ .

La base de este método consiste en la descomposición de  $T[n]$  en dos partes. Una que de cuenta de la energía cinética de los electrones no interactuantes y de densidad  $n$ , llamada  $T_s[n]$ , y otra contribución que tenga en cuenta el resto de la energía cinética  $T_c[n]$  no incluida en  $T_s[n]$ <sup>9</sup>. La expresión de la energía cinética total sería:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (2.16)$$

$T_s[n]$  se puede expresar en términos de los orbitales de las partículas individuales no interactuantes,  $\phi_i$ , con densidad  $n$ :

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Es decir, la suma de las energías cinéticas de cada partícula.

Dado que todos los  $\phi_i$  (por Th.Hohenberg-Kohn) son funcionales de  $n$ ,  $T_s[n]$  es un funcional explícito de los orbitales y es funcional implícito de  $n$ , de forma que  $T_s[n] = T_s[\phi_i[n]]$ . Así que, reescribiendo el funcional de la energía del sistema, quedaría:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T_s[\phi_i[n]] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (2.18)$$

<sup>8</sup>La explicación sobre en qué consiste la correlación electrónica se explica más adelante.

<sup>9</sup>En  $T_s[n]$  y  $T_c[n]$ , el subíndice  $s$  denota a las partículas individuales (*single-particle*) y  $c$  al término de correlación.

Donde el término  $E_{xc}[n]$ <sup>10</sup> es la ya presentada energía de intercambio-correlación, y por definición corresponde a las diferencias entre  $T$  y  $T_s$  (esto es,  $T_c$ ) y  $U - U_H$ . Es decir, tiene en consideración la parte de la energía cinética debida a la contribución interactuante y la parte energética de interacción que no es debida a la interacción electrostática de la carga.

Es posible descomponer  $E_{xc}[n]$  como  $E_{xc}[n] = E_x + E_c$ , donde  $E_x$  es la energía de intercambio debida al principio de exclusión de Pauli [3], y  $E_c$  proviene de la correlación electrónica, de donde se deduce que  $T_c$  forma parte de  $E_c$ .

El significado físico de  $E_c$  proviene de definir la función de onda global de un sistema de varios electrones como el producto de las funciones de onda individuales (orbitales)  $\phi$  de cada electrón. Esto implicaría que los electrones descritos por la función de onda son independientes (no correlacionados). Sin embargo, si esto es cierto, no se estaría siguiendo un razonamiento realmente correcto ya que, debido a las interacciones coulombianas entre los electrones, estos tratarán de evitarse lo más posible unos con otros. Es el término  $E_c$  el que da cuenta de la contribución energética añadida debida a la evasión electrónica mutua<sup>11</sup>.

La expresión analítica de  $E_x$  recibe el nombre de término de Fock y es conocida en función de los  $\phi_i$  como:

$$E_x[\phi_i[n]] = \frac{-e^2}{2} \sum_{j,k} \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_j^*(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}')\phi_j(\vec{r}')\phi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.19)$$

No se conoce una expresión exacta en términos de la densidad electrónica. Al igual que tampoco se conoce ninguna expresión explícita de  $E_c$  de ningún tipo debido a su complejidad. Por tanto, el funcional  $E_{xc}[n]$  de manera exacta es desconocido y solo se pueden usar aproximaciones de mayor o menor complejidad. La gran ventaja de formular  $E[n]$  como la Ec.(2.18) es que normalmente la contribución energética de  $E_{xc}[n]$  es mucho menor que la del resto de términos por lo que, empleando una aproximación suficientemente correcta para  $E_{xc}[n]$ , obtenemos unos resultados razonables de  $E[n]$ .

### 2.2.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

Debido al problema existente con las expresiones de  $T[n]$  y  $U[n]$ , el enfoque alternativo ofrecido por W.Kohn y L.J.Sham [11] nos ofrece un camino para calcular la minimización de la energía

<sup>10</sup>Th. Hohenberg-Kohn nos garantiza que  $E_{xc}$  es un funcional de  $n$ .

<sup>11</sup>Mientras que los fenómenos de correlación sí son previstos y existen en Mecánica Clásica, los fenómenos de intercambio son puramente cuánticos, y son debidos a la naturaleza fermiónica de los electrones (partículas indistinguibles).

y encontrar  $n(\vec{r})$  de manera indirecta.

Su planteamiento comienza expresando la minimización como:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = 0 = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

De donde  $\frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} = v(\vec{r})$  como consecuencia de Ec.(2.13),  $\frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})}$  es el potencial de Hartree, cuya expresión es:

$$v_H[n](\vec{r}) = e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.21)$$

Y como  $\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$  sólo se puede calcular explícitamente una vez elegida una aproximación adecuada, escribimos únicamente  $v_{xc}$ .

Al aplicarlo a un sistema más simple como un conjunto de partículas no interactuantes moviéndose en un potencial  $v_s(\vec{r})$ , tendríamos:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = 0 = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V_s[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) \quad (2.22)$$

cuya solución será una densidad electrónica que llamaremos  $n_s(\vec{r})$ .

Si comparamos las ecuaciones (2.20) y (2.22), encontramos que ambas minimizaciones tienen la misma solución  $n(\vec{r}) \equiv n_s(\vec{r})$  si elegimos un  $v_s(\vec{r})$  tal que:

$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.23)$$

Siguiendo este razonamiento, es posible calcular la densidad electrónica de un sistema de partículas interactuantes en un potencial  $v(\vec{r})$  resolviendo las ecuaciones de un sistema no interactuante en un potencial  $v_s(\vec{r})$ .

Es decir, pasamos de una situación descrita por SE para un sistema interactuante <sup>12</sup> (Ec.(2.2)), a una descripción de un sistema no interactuante bajo un potencial efectivo <sup>13</sup>. Lo que se traduce en que la SE de este sistema es:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.24)$$

<sup>12</sup>i.e.: Problema de varios cuerpos.

<sup>13</sup>i.e.: Problema de un solo cuerpo en un potencial dado.

Y cuyos  $\phi_i$  dan lugar a la misma densidad electrónica  $n(\vec{r})$  del sistema original, cumpliéndose que:

$$n(\vec{r}) \equiv n_s(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.25)$$

Con  $f_i$  la ocupación del  $i$ -ésimo orbital.

Las Ecs.(2.23),(2.24),(2.25) constituyen las afamadas ecuaciones de Kohn-Sham, gracias a las cuales somos capaces de reemplazar el complejo problema de minimización de  $E[n]$  por la resolución de la SE de electrones no interactuantes.

Dado que  $v_H$  y  $v_{xc}$  dependen de  $n$ , que a su vez depende de  $\phi_i$ , y a su vez depende de  $v_s$ , resolver la ecuaciones de Kohn-Sham se plantea como un problema no lineal, por lo que el planteamiento general para resolverlo será proponiendo una primera solución  $n(\vec{r})$ <sup>14</sup>, calcular su correspondiente  $v_s(\vec{r})$ , y después resolver Ec.(2.24) para los  $\phi_i$ . A partir de estos  $\phi_i$  se obtiene una nueva densidad electrónica usando Ec.(2.25) y se repite el procedimiento tantas veces como sea necesario hasta que converja. Es decir, que la densidad electrónica de entrada y de salida del proceso iterativo sean la misma<sup>15</sup>. A este procedimiento se le conoce por el nombre técnico de “ciclo auto-consistente”.

Una vez obtenemos la solución para la que existe convergencia,  $n_0(\vec{r})$ , y teniendo en cuenta que:

$$V[n] = \int d^3r v(\vec{r})n(\vec{r}) = V_s[n] - \int d^3r [v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})] n(\vec{r})^{16} \quad (2.26)$$

Podemos calcular la energía del estado fundamental  $E_0$  a través de la expresión:

$$E_0 = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n_0(\vec{r})n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3r v_{xc}(\vec{r})n_0(\vec{r}) + E_{xc}[n_0] \quad (2.27)$$

Destacando especialmente la energía del sistema no interactuante (Kohn-Sham) como  $E_s = \sum_i^N \epsilon_i = T_s + V_s$ .

<sup>14</sup>La elección de esta función depende de la intuición o *buen ojo* del experimentador. Cuanto más parecida sea al valor real, menos tiempo se necesitará para que el ciclo converja.

<sup>15</sup>Para ser más precisos, hasta que ambas densidades electrónicas tengan valores tan parejos como precisión queramos obtener.

<sup>16</sup>Resultante de escribir Ec.(2.18) en términos de Ec.(2.23).

### 2.2.4. Uso de pseudopotenciales

Dentro de la teoría de DFT, una técnica eficiente y bastante extendida en cálculos relacionados con sistemas grandes, como son moléculas, sólidos, líquidos, etc, se basa en el concepto de pseudopotencial (PP).

Los enlaces químicos entre moléculas y sólidos se rigen por los electrones más externos de cada átomo, los electrones de valencia. El resto de electrones internos, no son prácticamente perturbados por ese enlace, por lo que sus orbitales no cambian apenas, pudiendo considerarlos aproximadamente iguales que en el caso de que no existiera enlace. Por ello, se puede considerar al núcleo atómico y a los electrones internos como una única entidad, denominada *core*, que genera un potencial que será en el que se muevan los electrones más externos (o de valencia). De esta manera, podemos centrar el estudio principalmente en los electrones de valencia, modelando la influencia del *core* como un cambio en el potencial que experimentan.

En las ecuaciones de Kohn-Sham, el potencial efectivo  $v_s[n]$  depende totalmente de  $n(\vec{r})$ , y las soluciones son los orbitales de partículas independientes que reproducen esta densidad. Usando PPs, el término de intercambio-correlación y el de Hartree en Ec.(2.23) son evaluados sólo para la densidad electrónica de valencia  $n_v$ , y la influencia de los electrones del *core* sobre los de valencia se tiene en cuenta reemplazando el potencial externo  $v_{ext}$  por un pseudopotencial  $v_{ext}^{PP}$  corrector, por lo que el nuevo potencial efectivo cobraría la siguiente forma:

$$v_s^{PP}[n_v] = v_{ext}^{PP}[n_v] + v_H[n_v] + v_{xc}[n_v] \quad (2.28)$$

El proceso por el que se obtiene  $v_s^{PP}$  a través de cálculos atómicos no es única, por lo que existen diferentes propuestas. Algunos de estos PPs son generados siguiendo las indicaciones de autores como Bachelet, Hamann y Schlüter [12]; Kleinman y Bylander [13] o Troullier y Martins [14], entre otros <sup>17</sup>.

La gran ventaja que supone el uso de  $v_s^{PP}$  frente a  $v_s$  radica principalmente en que es posible reducir drásticamente el número de electrones con los que se trabaja explícitamente, haciendo posible usar cálculos de DFT de sistemas con miles de electrones, como se ha hecho en este trabajo.

---

<sup>17</sup>La construcción de un potencial de alta calidad depende en gran medida del grado de experiencia humana previa, hasta tal punto de ser considerado una tarea en la frontera entre la ciencia y el arte [15].

## 2.3. *Machine Learning*

### 2.3.1. Breve introducción al *Machine Learning*

Tras los avances científicos y tecnológicos de las últimas décadas, se ha establecido una alta demanda en la búsqueda de nuevas herramientas dedicadas al cálculo computacional y al procesamiento de la información; cada vez más pulidas, más potentes y más eficaces. Una de estas herramientas que se encuentra en pleno auge de popularidad es el denominado *Machine Learning* (ML).

Se conoce como *Machine Learning* al campo de las ciencias de la computación que tiene como objetivo el desarrollo de técnicas que permitan que los equipos informáticos (algoritmos, al fin y al cabo) aprendan, entendiendo por “aprender” como la mejora en el desempeño de una determinada tarea a través de la experiencia y del tratamiento de datos, basándose en la detección de patrones y en la posterior construcción de modelos predictivos. Es decir, decimos que el algoritmo “ha aprendido” cuando la capacidad de mejora de la tarea es adquirida, y no cuenta con ella desde el inicio.

La utilización de ML está actualmente en su apogeo. Cada vez son más las ramas científico-técnicas que comienzan a emplear esta herramienta tan polivalente y efectiva, y es tal la ventaja que les saca a sus contrincantes para procesar datos tanto en cantidad como en complejidad que está empezando a dejar atrás a muchos algoritmos [16].

Una de las ramas que más se están nutriendo de esta herramienta es la Ciencia de Materiales. Una de las razones principales reside en el elevado coste computacional de DFT, el cual escala con el número de partículas como  $N^3$ . En los cálculos DFT, sólo podemos estudiar sistemas con algunos cientos de átomos, además de que en el ámbito de la dinámica molecular sólo es posible simular el sistema durante tiempos del orden de decenas de picosegundos [17]. Esto es un inconveniente a tener en cuenta ya que existirán casos en los que escalas temporales de ciertos procesos (como bien puede ser un proceso de solidificación o una deformación plástica) sobrepasen la escala temporal accesible de esta teoría. Un tratamiento adecuado de estas magnitudes físicas requeriría una muestra de varios cientos de miles de átomos o moléculas y tiempos de simulación de entre 100 y 1000 ns (entre  $10^4$  y  $10^6$  ps).

La gran ventaja que nos otorga ML es que es capaz de solventar estos problemas con una precisión muy pareja a DFT, alcanzando fácilmente una precisión de meV/átomo [17], a través del empleo de la propia base de datos obtenida de cálculos de DFT para la construcción de un potencial interatómico que reproduzca las mismas energías, fuerzas atómicas y presiones.

### 2.3.2. Potenciales interatómicos tradicionales

Los potenciales interatómicos tradicionales parametrizan el espacio de las configuraciones del sistema y su energía potencial  $E$  es función de las posiciones atómicas. Esta función  $E$  podemos representarla como una hipersuperficie 3N-dimensional denominada PES (*Potential Energy Surface*) y, a partir de ella se pueden obtener todas las propiedades de un sistema dado. Sus mínimos locales dan cuenta de estados estables o meta-estables, los puntos de silla corresponderían a barreras de energía de procesos cinéticos térmicos y su curvatura controla las constantes elásticas y las relaciones de dispersión de fonones del material. Conociendo esta PES, las fuerzas que actúan sobre cada átomo  $i$ ,  $\vec{F}_i = -\frac{\delta E}{\delta \vec{r}_i}$ , pueden ser calculadas para cualquier configuración atómica. Prácticamente todos estos potenciales particionan la energía potencial en energías individuales  $E_i$  para cada átomo, es decir,  $E = \sum_i E_i$ , y cada  $E_i$  es función de las posiciones atómicas  $\vec{R}_i \equiv (\vec{r}_{i1}, \vec{r}_{i2}, \dots, \vec{r}_{in})$  de sus vecinos hasta una distancia de corte,  $r_c$ .

Además, no sólo contribuyen al potencial las posiciones atómicas de los vecinos, sino que también se da una dependencia con un grupo de parámetros globales que denotaremos por  $\vec{p}$  y dependen del sistema a estudiar, describiendo características físicas del mismo. Algunos de estos parámetros, por nombrar alguno, pueden ser la energía de cohesión o el parámetro de red. Parámetros, al fin y al cabo, que identifican físicamente al átomo, molécula o material que estemos analizando. Generalmente,  $E_i$  depende de entre 10 y 20 de estos parámetros, de tal manera que el vector  $\vec{p} = (p_1, p_2, \dots, p_m)$  representa un conjunto de parámetros de ajuste (*fitting parameters*) definidos para cada átomo individual, de manera que cada  $E_i$  tendrá la forma funcional:

$$E_i = f(\vec{R}_i, \vec{p}_i)^{18} \quad (2.29)$$

donde la función del potencial,  $f(\vec{R}_i, \vec{p}_i)$ , se basa en la comprensión física de los enlaces interatómicos del material para el cual se está construyendo el potencial de interacción.

Para elegir qué propiedades físicas tienen más importancia en un determinado sistema, el conjunto de elementos  $\vec{p}$  se optimiza a través de un entrenamiento sobre una base de datos previa compuesta por datos experimentales y/o energías y/o fuerzas calculadas de manera teórica. De esta manera, los potenciales tradicionales quedan relacionados directamente con las propiedades físicas del material, y no solo con la PES. Una vez optimizado, los parámetros más relevantes e influyentes quedan fijados y se emplean para las siguientes simulaciones. Para finalizar y a modo de comprobación, se prueba que el potencial calculado tiene un buen desempeño en

---

<sup>18</sup>Asegurando la invarianza de la energía bajo traslaciones, rotaciones y permutaciones atómicas.

la predicción de otras propiedades físicas que no se encuentran dentro de la base de datos de entrenamiento.

A día de hoy, existen numerosos modelos de potenciales tradicionales definidos para diferentes clases de sistemas. Para sistemas con enlaces metálicos, existen unos determinados potenciales, para sistemas fuertemente covalentes; otros, y para sistemas moleculares o reacciones químicas, otros distintos.

Y aún así, su precisión es limitada debido a la complejidad de este tipo de problemas, a las aproximaciones que en según qué casos se requiere hacer y a los “pocos” parámetros que podemos emplear para caracterizarlos, además de la incompatibilidad que presentan unos potenciales con otros. Sin embargo, gracias a que la forma del potencial está basada en argumentos puramente físicos, los potenciales tradicionales cuentan con una buena transferabilidad a otras configuraciones que se encuentren fuera de la base de datos de entrenamiento.

### 2.3.3. Potenciales ML

Aunque ya en la década de los 90 empezó a germinar el uso de ML en el estudio de materiales, es a partir del año 2010 cuando escala muy rápidamente su uso para la creación de potenciales interatómicos ML.

Estos potenciales ML mapean el espacio de configuraciones 3N-dimensional del sistema sobre su PES, donde la PES es representada gracias a un conjunto discreto de energías y fuerzas provenientes de cálculos DFT incluidas en la base de datos de entrenamiento, a través de un algoritmo de interpolación numérica (regresión) que contiene una gran cantidad de parámetros ajustables (del orden de  $10^4$ ).

El objetivo es tratar de optimizar estos parámetros para obtener una PES suave que reproduzca lo mejor posible las energías de referencia y la interpolación entre ellas.

La mayoría de los potenciales ML, al igual que los tradicionales, parten de la localidad de las interacciones atómicas, por lo que particionan la energía potencial  $E$  en las energías atómicas individuales  $E_i$ , de forma que  $E = \sum_i E_i$ , definiendo el entorno local de un átomo  $i$  por el conjunto de posiciones  $\vec{R}_i \equiv (\vec{r}_{i1}, \vec{r}_{i2}, \dots, \vec{r}_{in})$  de sus  $n$  átomos vecinos dentro de una esfera de radio  $r_c$ <sup>19</sup>.

El mapeo local se implementa en dos fases. Inicialmente, en lugar de emplear directamente las posiciones de los vecinos,  $\vec{R}_i$ , el entorno atómico local se representa por otro vector  $\vec{G}_i$  compuesto

<sup>19</sup>Para un sistema multicomponente, las identidades químicas de los átomos también deben ser tenidas en cuenta.

por un conjunto de parámetros estructurales locales  $(G_{i1}, G_{i2}, \dots, G_{iK}) = \vec{G}_i$ , de longitud fija  $K$  y cuyos parámetros son funciones suaves de  $\vec{R}_i$  invariantes bajo traslaciones y rotaciones de los ejes coordenados y bajo permutaciones atómicas. En la segunda fase, se mapea  $\vec{G}_i$  en las energías  $E_i$  a través de un determinado modelo de regresión  $R$ . Esto se puede ver representado esquemáticamente a través de la Figura (2.1).

A las entidades que conforman cada  $\vec{G}_i$  individual los llamamos descriptores estructurales, y existen dos principales razones por las que se emplean. La primera de ellas es que aseguran las invarianzas mencionadas anteriormente y la suavidad requerida en la PES. La segunda es que podemos reemplazar las variables del vector posición  $\vec{R}_i$ ; cuya longitud puede variar de un átomo a otro dependiendo del número de vecinos, por un vector  $\vec{G}_i$  de longitud fija  $K$ . Esta introducción de un número fijo de descriptores locales estructurales fue un paso crucial y de vital importancia propuesto por Behler y Parrinello [18] en el año 2007 para su posterior uso en un modelo de regresión de ML.

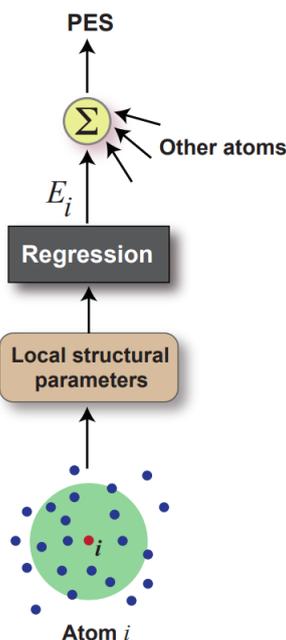


Figura 2.1: Mishin [17]. El entorno local del  $i$ -átomo dentro de la esfera de corte (en verde) está codificado en un conjunto de parámetros estructurales locales, que son mapeados en las  $E_i$  de cada átomo  $i$  a través de un modelo de regresión. La suma de cada contribución energética individual de cada átomo da como resultado la energía total, y por consiguiente, un punto de la PES del sistema.

De forma que, hasta ahora, se plantean tres características que diferencian a los potenciales ML de los tradicionales. La primera de ellas es que la base de datos de los potenciales ML proviene

de cálculos DFT, sin ningún tipo de *input* experimental, por lo que el potencial se entrena para aproximarse lo más posible a la PES del sistema, y no a alguna propiedad física en particular. La segunda es que la energía se predice a través de interpolación numérica sin usar ningún modelo físico, siendo los únicos razonamientos físicos que se emplean la localidad de las interacciones atómicas y, de nuevo, las invarianzas asociadas a la energía (rotación, traslación, permutación). La tercera y última diferencia radica en el elevado número de parámetros ajustables en los potenciales ML, lo cual les transfiere una gran flexibilidad para poder representar cualquier tipo de interacción atómica y combinaciones de ellas..

#### 2.3.4. Importancia de los descriptores

Los descriptores, según lo visto hasta ahora, codifican el entorno local de cada átomo bajo un número fijo de parámetros invariantes, y al conjunto de descriptores de un determinado átomo se le conoce como *fingerprint*, ya que son una identificación única de cada entidad que conforma el sistema <sup>20</sup>.

Por tanto, la elección de la función que codifique correctamente la información de las posiciones atómicas de los átomos vecinos a descriptores es de vital importancia, y afecta en gran manera a la precisión del potencial. La eficiencia de esta función se mide bajo tres parámetros:

- Resolución. Consiste en la capacidad de los descriptores de poder capturar con precisión pequeños cambios en el entorno atómico.
- Tamaño K de los descriptores.
- El coste computacional del cálculo de los descriptores.

Si por algún motivo, se tienen menos descriptores de los necesarios, estos podrían no dar cuenta de ciertos rasgos distintivos de nuestra muestra, y si el número de descriptores es mayor del necesario, se podrían generar descriptores que no aportan información necesaria y pueden afectar negativamente al entrenamiento del modelo de regresión. Tanto la falta como el exceso provocaría un comportamiento discontinuo de las predicciones energéticas, por lo que es extremadamente importante seleccionar no sólo qué descriptores usar, sino la cantidad de ellos.

Existen varios tipos de descriptores, tales como los descriptores de momento tensor [19], descriptores de solapamiento suave de posiciones atómicas (SOAP) [20], descriptores de potencial de análisis espectral de vecindad (SNAP) [21], descriptores gaussianos [18] [22] o los Zernike [23].

---

<sup>20</sup>Vale la pena recordar que trabajamos bajo la idea de que la energía de cada átomo depende de su entorno local, por lo que la energía total será la suma de las energías correspondientes a todos los entornos que componen el sistema.

### 2.3.5. Funciones de simetría gaussianas

En este trabajo se han usado las funciones de simetría propuestas por Behler y Parinello en 2007 [18]. Estos descriptores están basados en la combinación de funciones gaussianas de dos y tres cuerpos aplicada a distancias interatómicas y ángulos de enlace, multiplicadas por una función de corte suave para limitar el número de vecinos empleados. Estas funciones modelizan el entorno de un átomo  $i$  a través de funciones radiales y angulares respecto de los átomos cercanos.

A fin de definir el entorno local relevante de cada átomo, es de gran importancia definir una función de corte  $f_c$  dependiente de la distancia interatómica  $r_{ij}$ :

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[ \cos\left(\frac{\pi r_{ij}}{r_c}\right) + 1 \right] & \text{si } r_{ij} \leq r_c, \\ 0 & \text{si } r_{ij} > r_c, \end{cases} \quad (2.30)$$

De forma que cuanto más lejos estemos, existirá una menor influencia, y para distancias interatómicas mayores que la de corte  $r_c$ , no habrá contribución alguna. Esta  $f_c$  va a ser una parte fundamental de las funciones radiales y angulares que vamos a emplear. Presentamos ahora las funciones de simetría radiales, construidas como una suma de funciones gaussianas:

$$G_i^{rad} = \sum_{j \neq 1}^N e^{-\eta(r_{ij}-\mu)^2} f_c(r_{ij})^{21} \quad (2.31)$$

Donde los parámetros  $\mu$  y  $\eta$  modulan el ancho y la posición de la función gaussiana, respectivamente. Cuanto mayor sea el valor de  $\eta$ , más estrecha será la gaussiana y mayor será la contribución de los vecinos que se encuentren en esa zona. Por otro lado, el factor  $\mu$  nos centra la gaussiana en un determinado punto, lo cual es muy útil cuando queremos darle más importancia a zonas en las que sabemos que se encuentran vecinos que contribuyen en gran medida a la energía de un átomo (por ejemplo, átomos vecinos de la primera capa). Esto puede ser más sencillo verlo gráficamente representado en la Figura (2.2), donde se dan diferentes valores de  $\eta$  y  $\mu$  manteniendo la otra variable constante.

Las funciones angulares son de la forma:

$$G_i^{ang} = 2^{1-\xi} \sum_{j \neq 1}^N \sum_{k \neq i, j}^N (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\xi \cdot e^{-\eta(r_{ij}-\mu)^2} e^{-\eta(r_{ik}-\mu)^2} e^{-\eta(r_{jk}-\mu)^2} \cdot f_c(r_{ij}) f_c(r_{jk}) f_c(r_{ik}) \quad (2.32)$$

---

<sup>21</sup>La suma sobre todos los vecinos  $j$ -ésimos asegura la independencia respecto al número de coordinación.

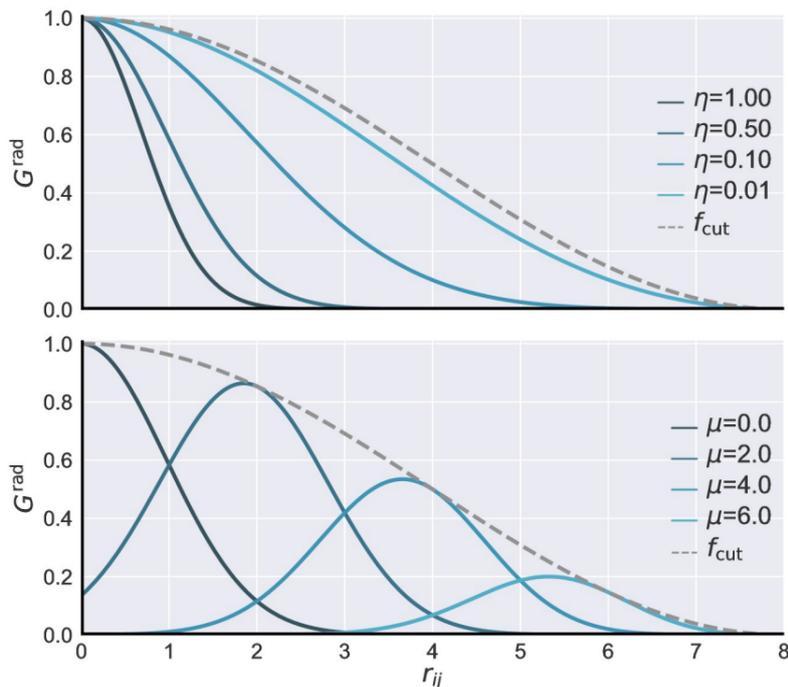


Figura 2.2: Gastegger [24]. Ejemplos de la influencia de la selección de los parámetros  $\eta$  y  $\mu$  en la forma de la función gaussiana. La gráfica superior muestra la forma que tomaría para distintas anchuras  $\eta$  con  $\mu = 0$ . El gráfico inferior,  $\eta = 0,1$  mientras que se varía  $\mu$ , moviendo los centros pero sin modificar la anchura. La función de *cutoff* ( $f_{cut}$  en las gráficas) controla la región en la que las gaussianas están definidas.

De donde  $\theta_{ijk}$  es el ángulo descrito por los átomos  $ijk$ ,  $\xi$  es un término que controla el ancho del término angular y  $\lambda$  desplaza el máximo del término angular de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ , dependiendo de si toma valores  $+1$  ó  $-1$ , y  $\eta$  y  $\mu$  son las descritas anteriormente. Es de ayuda a la comprensión de lo que controlan dichos parámetros consultar la Figura (2.3).

La elección de descriptores gaussianos sobre cualquiera de los otros no es por puro azar. A pesar de que diferentes autores usan diferentes descriptores que acaban dando buenos resultados <sup>22</sup>, hay ciertos descriptores que funcionan especialmente bien con según qué modelos de ML.

En nuestro caso, los funciones de simetría de Behler y Parinello funcionan muy bien con las conocidas como redes neuronales artificiales (NN), debido a que la implementación de NN es muy flexible, no está sujeta a restricciones específicas del material y computacionalmente es muy rápida [26].

Para este estudio, cada átomo de la simulación va a ser identificado por un total de 80 descrip-

<sup>22</sup>Para más información respecto a la eficiencia de los descriptores, Onat et al. [25] han publicado recientemente un estudio comparando la sensibilidad de ocho de los más populares descriptores actualmente.

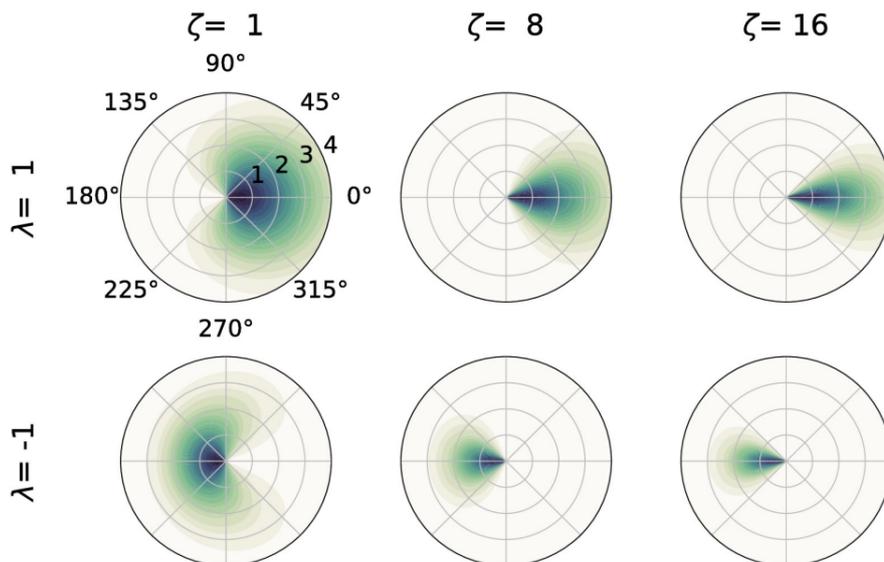


Figura 2.3: Gastegger [24]. Gráficas polares que ejemplifican la influencia de los parámetros  $\lambda$  y  $\xi$ , con un  $\eta$  fijo de 0,01. Cambiar el signo de  $\lambda$  mueve el máximo de la densidad angular entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$ ; e incrementar  $\xi$  provoca que la función se centre en ángulos más pequeños respecto del máximo definido por  $\lambda$ .

tores. Dado que nuestro sistema a analizar usando *Machine Learning* va a estar formado por 6400 átomos,  $6400 \cdot 80 = 512.000$  descriptores para caracterizar nuestro sistema. Estos 512.000 descriptores serán con los que trabaje la red neuronal y conforman el *input* de esta.

### 2.3.6. Redes neuronales artificiales

Se conoce como redes neuronales artificiales (o sistemas conexionistas) a un determinado modelo computacional basado en un conjunto de entidades, denominadas neuronas artificiales (o nodos), conectadas entre sí para transmitirse señales o información. Reciben su curioso nombre ya que este sistema trata de emular el funcionamiento de las conexiones cerebrales que rigen nuestro cerebro.

Las NN están organizadas por capas. La primera capa siempre va a ser donde se introduzca el *input*, y la última; el resultado final, el *output*. En nuestro caso, el *input* estará formado por los descriptores atómicos, y el *output* será la energía del átomo al que corresponden los descriptores que hemos usado de entrada (las fuerzas que actúan sobre los átomos, son calculadas como el gradiente de la energía total respecto de la posición atómica). Lo interesante de las NN es cómo funcionan las capas intermedias, constituidas por lo que llamamos neuronas, la unidad básica de la red.

Dentro de una NN, el número de capas se puede seleccionar según criterio, y dentro de cada capa, podemos también configurar el número de neuronas que lo forman. La elección de las capas y del número de neuronas dependerá de cada caso, y puede ser optimizado a través del entrenamiento siguiendo un método de ensayo-error, añadiendo o eliminando neuronas o capas según se hallen mejores resultados tanto en la precisión del ajuste como en la simplicidad del modelo.

La red neuronal trabaja con los descriptores atómicos de manera individual. Es decir, usa como *input* de la red neuronal los descriptores de un átomo determinado, esta genera un *output*, y se vuelve a empezar el ciclo de nuevo con otros descriptores de otro átomo distinto, generando así un conjunto de energías (y fuerzas) que experimenta cada átomo que serán la base del ajuste de la PES.

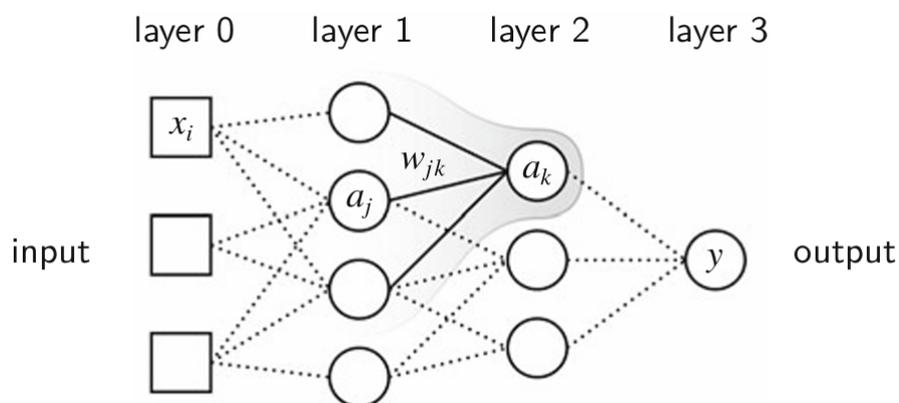


Figura 2.4: Schütt et al. [27]. Esquema general del funcionamiento de una red neuronal.

Entre medias de este proceso, lo que ocurre es lo siguiente:

Primeramente, cada componente del *input* se manda simultáneamente a todas las neuronas de la primera capa, es decir, cada componente del vector  $\vec{G}$  es recibida por todas las neuronas a la vez. Para ejemplificarlo mejor, llamemos a un componente cualquiera de  $\vec{G}$  como  $x_i$ , tal y como se indica en la Figura (2.4).

A este  $x_i$ , al llegar a una de las neuronas, se le aplica la siguiente transformación lineal:

$$z_j = \sum_i x_i w_{ij} + b_j \quad (2.33)$$

Donde a cada  $x_i$  se le multiplica por un peso  $w_{ij}$  asociado a la neurona  $j$  de la capa 1, y después se le añade un valor  $b_j$ , llamado *bias*, obteniendo un determinado valor  $z_j$ . Tanto  $w_{ij}$  como  $b_j$  son los parámetros ajustables de la NN que dependen de cada capa y de cada neurona, y se ajustan durante el entrenamiento de la red.

Tras esto, a  $z_j$  se le aplica otra transformación, pero de carácter no lineal, pasándolo por lo que se conoce como la función de activación,  $f(z)$ , que básicamente nos da un valor  $a_j = f(z_j)$ . Es esta función de activación la que proporciona el carácter no lineal a la red neuronal. Esta función se usa como filtro, modificando el valor de  $z_j$  e imponiendo un límite que se debe sobrepasar para que haya conexión con la siguiente neurona. Hay diferentes posibles elecciones para esta función, como bien puede ser la función tangente hiperbólica, la función escalón, la función rectificadora ReLU o la función sigmoide, entre otras. Para nuestro estudio, será la función sigmoide  $\sigma(x) = (1 + e^{-x})^{-1}$  la que vamos a emplear como función de activación para nuestra red.

Una vez que  $z_j$  pasa el filtro de la función activación, el valor  $f(z_j) = a_j$  se transmite a la siguiente capa, enviándolo a todas y cada una de las neuronas de dicha capa. De nuevo, se aplica una transformación lineal a  $a_j$  tal que:

$$z_k = \sum_j a_j w_{jk} + b_k \quad (2.34)$$

Donde  $w_{jk}$  y  $b_k$ , como ya hemos comentado, son los parámetros ajustables de esta segunda capa, independientes de los usados en la anterior.

Al resultado de esta transformación, se le aplica la función activación, y obtenemos un  $f(z_k) = a_k$  que se manda a la siguiente capa. En este caso, siguiendo el esquema de la Figura (2.4), sería la última capa. Aquí, de nuevo,  $a_k$  pasa por una transformación lineal:

$$y = \sum_k a_k v_k + c \quad (2.35)$$

Como vemos, la transformación lineal de la última capa lo que hace es multiplicar los  $a_k$  por sus pesos  $v_k$ , y a la suma le añade un bias  $c$ . Al ser la última capa, ya no se aplica ninguna función de activación<sup>23</sup>. Únicamente sufre la transformación de Ec.(2.35). De esta manera, el *output* final  $y$  que recibimos tras este proceso es la energía de un átomo  $i$ . Este proceso, por

---

<sup>23</sup>En los casos de cálculos de potenciales interatómicos, esto siempre es así, pero pueden existir casos en los que interese que también haya una función de activación en la última capa, como bien puede ser un cálculo de probabilidades.

lo tanto, se repite tantas veces como vectores  $\vec{G}_i$  se tengan, es decir, tantas veces como átomos conformen el sistema.

Es importante destacar que tendremos 2 redes neuronales distintas, una para cada tipo de átomo de forma que dependiendo de si el *input* tiene como origen un átomo de hierro o uno de níquel, sufrirá la acción de una red u otra.

El entrenamiento de la NN se consigue definiendo una función de error  $\epsilon(\theta)$  que mide la desviación cuadrática media entre la predicción de la NN,  $g(x_i, \theta)$ , dependiente de los datos de entrada,  $x_i$ , y parámetros de la red,  $\theta$ , y los datos de referencia (DFT en este estudio)  $t_i$ . Así:

$$\epsilon(\theta) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [g(x_i, \theta) - t_i]^2 \quad (2.36)$$

La NN que mejor se ajuste se toma como solución al objetivo de encontrar un  $\theta$  que minimice la función de error  $\epsilon(\theta)$ .

En los datos de entrenamiento DFT tenemos energías ( $E_{DFT}^i$ ) y fuerzas atómicas ( $F_{DFT}^i$ ), por lo que la función de error a minimizar durante el entrenamiento de la NN es:

$$\begin{aligned} \epsilon = & \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left( \frac{E^i - E_{DFT}^i}{N_i} \right)^2 \\ & + \tau_1 \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha=1}^3 [F_{\alpha}^i - (F_{\alpha}^i)_{DFT}]^2 \end{aligned} \quad (2.37)$$

donde  $\tau_1$  es un peso que se otorga a los errores en las fuerzas para igualar su contribución con la de la energía para el error total. En este trabajo se ha utilizado un  $\tau_1 = 0,1$ . La arquitectura final de las NN atómicas utilizadas en este trabajo es de tres capas con 50 neuronas por capa, cada una.

## 2.4. Propiedades en sistemas líquidos

### 2.4.1. Propiedades estáticas

Una de las funciones clave a la hora de analizar la estática de sistemas líquidos, es la función de distribución radial  $g(\vec{r})$  [28], cuya expresión es: <sup>24</sup>

---

<sup>24</sup>Estrictamente hablando,  $\rho g(\vec{r})$  así definida es una función de densidad de probabilidad que da cuenta de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $r$  de otra partícula.

$$\rho g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.38)$$

Donde  $\rho$  es la densidad macroscópica,  $\rho = \frac{N}{V}$ , con  $N$  el número de partículas y  $V$  el volumen del sistema.

Tal y como está definida  $g(\vec{r})$ , nos sirve para conocer cuántas partículas  $j$  se encuentran a una distancia  $|\vec{r}|$  de una partícula  $i$ . En el caso de materiales cristalinos, obtendríamos una función conformada por deltas de Dirac, ya que hablamos de medios ordenados con átomos dispuestos de forma periódica. En cambio para líquidos,  $g(\vec{r})$  presentará picos más anchos y menos definidos, debido al desorden inherente de este tipo de sistemas. En cierta manera, esta función da cuenta del grado de ordenamiento atómico del medio.

A raíz de esta  $g(\vec{r})$ , también se define la función de distribución de pares  $G(\vec{r})$  [29], tal que:

$$G(\vec{r}) = 4\pi r^2 \rho g(\vec{r}) \quad (2.39)$$

Esta función da cuenta del número de entidades que pueden estar encerradas dentro de una superficie esférica dada, otorgando información sobre las distancias a las que es esperable encontrar átomos vecinos alrededor de uno dado.

El primer máximo que encontremos en esta función  $G(\vec{r})$ , dará cuenta de la distancia más probable a la que encontraremos primeros vecinos, entendiendo por “vecinos” a los átomos próximos a uno dado, por lo que con “primeros vecinos” nos referimos a los átomos inmediatamente más cercanos. Esta distancia realmente se encontrará distribuida en un cierto rango de valores, debido al desorden del sistema líquido, por lo que no podrá ser un valor concreto. Por otro lado, el primer mínimo de la función marcará el límite de esta primera capa de vecinos, zona donde la probabilidad de encontrar algún átomo decrece respecto al resto.

Esta función se extiende también al resto de capas de vecinos<sup>25</sup>, que se encuentran cada vez más difusas, encontrándonos con que a largas distancias se tiene una estructura completamente desordenada, donde  $g(\vec{r}) = 1$ , ya que con total seguridad, a grandes distancias siempre encontraremos átomos del tipo que sea.

Hasta ahora, hemos hablado de funciones en sistemas monocomponentes. Si queremos extender esto a sistemas multicomponentes, se definen unas funciones  $g_{ij}(\vec{r})$  que generalizan a  $g(\vec{r})$  de

---

<sup>25</sup>El razonamiento anterior podría también aplicarse en caso de querer buscar segundos vecinos, terceros vecinos, etc.

un sistema monocomponente, que describen la distancia a la que encontramos átomos de tipo  $j$  respecto de un átomo de tipo  $i$ , y viceversa.

La extensión de la función de distribución de pares a sistemas multicomponentes viene dada por la expresión:

$$G_{ij}(\vec{r}) = 4\pi r^2 \chi_j \rho g_{ij}(\vec{r}), \quad (2.40)$$

Siendo  $\chi_j = \frac{N_j}{N}$  la concentración de átomos de tipo  $j$ , con  $N_j$  el número de átomos de ese mismo tipo. Si a mayores, trabajamos con un sistema isótropo (como son los sistemas líquidos), entonces se cumple que  $g_{ij}(\vec{r}) = g_{ij}(r)$  y que  $G_{ij}(\vec{r}) = G_{ij}(r)$ .

Y partir de  $G_{ij}(r)$  es posible calcular el número de primeros vecinos de un átomo  $i$ , o también conocido como número de coordinación  $n_{ij}$ <sup>26</sup>, a través de su integración entre 0 y la distancia a la que se encuentra el primer mínimo de  $G_{ij}(r)$  (límite del rango de primeros vecinos), de forma que la integral del número de coordinación para un sistema con dos componentes será:

$$n_{ij} = \int_0^R G_{ij}(r) dr \quad (2.41)$$

La otra función clave es el factor de estructura estática  $S(\vec{q})$ , definida en el espacio recíproco como [30]:

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{q}) \cdot \rho(-\vec{q}) \rangle \quad (2.42)$$

Donde  $\rho(\vec{q})$  viene dada por las componentes de Fourier de la densidad numérica, tal que:

$$\rho(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N e^{-i\vec{q}\vec{R}_i} \quad (2.43)$$

Y  $S(\vec{q})$ , al igual que  $g(\vec{r})$ , también da cuenta del ordenamiento atómico dentro de un medio<sup>27</sup>. La gran diferencia entre una función y otra es que  $S(\vec{q})$  sí puede medirse empíricamente, mediante experiencias de *scattering* de neutrones o de difracción de rayos X, mientras que  $g(\vec{r})$  no puede obtenerse directamente de los experimentos. En sistemas isótropos, se cumple que  $S(\vec{q}) = S(q)$ .

<sup>26</sup>Recalcar que, en este caso,  $n_{ij}$  es el número de coordinación, y no la densidad electrónica. En caso de posible confusión, se aclarará qué magnitud se está utilizando.

<sup>27</sup>En cierta manera, podría decirse que  $g(\vec{r})$  proporciona la información desde el punto de vista del espacio real (más sencillo de comprender para nosotros) y  $S(\vec{q})$  desde el punto de vista del espacio recíproco.

En sistemas multicomponentes, esta función se define por pares, por lo que se debe introducir una nueva función  $S_{ij}(\vec{q})$  denominada factor de estructura parcial de Ashcroft-Langreth, cuya expresión es [28]:

$$S_{ij}(q) = \frac{1}{\sqrt{N_i N_j}} \langle \rho_i(\vec{q}) \cdot \rho_j(-\vec{q}) \rangle \quad (2.44)$$

Ya adelantamos que vamos a tener una cota inferior en el módulo de los vectores recíprocos que podamos elegir dada por  $q_{min} = \frac{2\pi}{L}$ ; con  $L$  el lado de la caja de nuestra simulación. Dado que la cota  $q_{min} = q_{min}(L)$ , esta va a ser diferente en la simulación de DFT que en la de ML. Como en las simulaciones de ML hay 640 veces más átomos que en las de DFT, el tamaño de la caja será mayor, por lo que el  $q_{min}$  asociado a la simulación ML será menor que el  $q_{min}$  asociado a DFT. Esto es un factor extremadamente importante, ya que existen ciertas magnitudes físicas, como bien es la velocidad de propagación adiabática del sonido, cuya exactitud en el cálculo dependerá de cuan pequeño sea el valor de  $q_{min}$ , como se indicará más adelante.

Conocidas todas las funciones  $S_{ij}(q)$ , podemos construir el factor de estructura total  $S_T(q)$ , que puede compararse directamente con medidas experimentales existentes, y cuya expresión para un sistema binario en el caso de difracción de neutrones es:

$$S_T(q) = \frac{\chi_1 f_1^2 S_{11}(q) + \chi_2 f_2^2 S_{22}(q) + 2\sqrt{\chi_1 \chi_2} f_1 f_2 S_{12}(q)}{\chi_1 f_1^2 + \chi_2 f_2^2} \quad (2.45)$$

Donde  $f_1$  y  $f_2$  son las longitudes de *scattering* de los neutrones asociadas a cada componente. Como  $S_T(q)$  es una combinación lineal de los factores de estructura parciales, la determinación experimental de estos involucraría tres medidas independientes con distintas longitudes de *scattering* de los compuestos  $i$  y  $j$ . Lo cual, si bien es factible utilizando diferentes isótopos atómicos, es un procedimiento complicado. Por este motivo, habitualmente sólo se reporta el  $S_T(q)$  en las medidas experimentales.

A mayores, también se define la función factor de estructura global  $S_{NN}(q)$ , que da cuenta del comportamiento global de los átomos del sistema sin importar sus especies, y de expresión:

$$S_{NN}(q) = \chi_1 S_{11} + \chi_2 S_{22} + 2\sqrt{\chi_1 \chi_2} S_{12} \quad (2.46)$$

$S_{NN}(q)$  es equivalente a  $S(q)$  en un sistema monocomponente, por lo que comparando  $S_{NN}(q)$  para una aleación de ferróníquel con  $S(q)$  del hierro puro, podríamos ver cómo se ve afectado el comportamiento colectivo del líquido al añadir níquel.

### 2.4.2. Propiedades dinámicas

Llamamos variables dinámicas a aquellas funciones que dan cuenta de magnitudes físicas que varían con el tiempo, pudiendo estudiar aquellas que se relacionan directamente con una partícula de forma individual, tanto como aquellas que son fruto de un comportamiento colectivo de un conjunto de átomos [31].

Respecto a la dinámica monoparticular, vamos a priorizar el estudio de dos funciones. Una de ellas es la llamada función de autocorrelación de velocidades  $Z(t)$ , y la otra la función desplazamiento cuadrático medio  $r^2(t)$  [32]. Ambas funciones tienen en común que, conociendo cualquiera de ellas, podemos llegar a calcular el coeficiente de difusión  $D$ , magnitud que manifiesta la facilidad que tiene un átomo para moverse por el fluido. Por tanto, se nos abren dos caminos paralelos a través de los cuáles podemos llegar al mismo resultado.

La función  $Z(t)$  se define como:

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}_i(t) \vec{v}_i(0) \rangle \quad (2.47)$$

Y cuya forma normalizada se define:

$$Z_N(t) = \frac{\langle \vec{v}_i(t) \vec{v}_i(0) \rangle}{\langle \vec{v}_i(0)^2 \rangle} \quad (2.48)$$

Donde  $\vec{v}_i(t)$  es la velocidad de una partícula  $i$  en un instante  $t$ .  $Z(t)$  da cuenta de la variación de la velocidad en un instante de tiempo  $t$  respecto de su valor inicial en  $t = 0$  a través de un producto escalar, por lo que podemos conocer la correlación entre estas velocidades para cualquier instante  $t$ . Es decir, representa variación de la velocidad de una partícula al interactuar con sus vecinos.

Dicha correlación vale 1 en  $t = 0$ , ya que  $\vec{v}(t) = \vec{v}(0)$ , e irá disminuyendo con el tiempo hasta llegar a 0, debido a las sucesivas colisiones que sufren los átomos unos contra otros, con lo que su velocidad va perdiendo dependencia respecto a la que tenía inicialmente. Para que el valor de  $Z(t)$  llegue a 0, debe transcurrir un tiempo mayor que el tiempo de relajación del sistema líquido; y ya que el tiempo de relajación está relacionado con la cantidad de colisiones que se producen. Esto implica que en un sistema líquido decaerá, por ejemplo, más rápidamente que en uno gaseoso [33].

El valor de  $\langle \vec{v}_i(0)^2 \rangle$  viene dado por el Principio de Equipartición de la Energía, siendo:

$$\langle \vec{v}_i(0)^2 \rangle = \frac{k_B T}{m_i} \quad (2.49)$$

Conocido  $Z(t)$ , podemos obtener el coeficiente de difusión  $D$ , a través de la relación:

$$D = \int_0^\infty Z(t) dt = \frac{k_B T}{m_i} \int_0^\infty Z_N(t) dt \quad (2.50)$$

Aunque  $Z(t)$  no es posible medirla experimentalmente,  $D$  sí, por lo que se abre una vía de validación de este modelo, buscando la coherencia entre el valor del coeficiente de difusión experimental y el teórico.

La transformada de Fourier de  $Z(t)$  recibe el nombre de espectro de frecuencias  $Z(\omega)$ . Típicamente, a bajas frecuencias mostrará el dominio de modos difusivos y además proporcionará información sobre frecuencias características del sistema, tales como modos de vibración o acoples de la velocidad atómica con las corrientes de partículas.

La otra función importante es el desplazamiento cuadrático medio  $r^2(t)$ , que da cuenta del desplazamiento que sigue un átomo respecto de su posición inicial en un  $t = 0$  a lo largo del tiempo. Se define como:

$$r^2(t) = \langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle \quad (2.51)$$

Para un  $t$  suficientemente pequeño,  $r^2(t)$  tiene un comportamiento balístico. Cuando  $t$  es lo suficientemente grande, las partículas habrán experimentado un gran número de choques, por lo que el movimiento se vuelve de carácter difusivo, cumpliéndose que  $r^2(t) = 6Dt$ .

Calculando la derivada de  $r^2(t)$  respecto de  $t$ , se cumple que, para tiempos lo suficientemente grandes:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{\partial r^2(t)}{\partial t} \quad (2.52)$$

En lo que respecta a la dinámica colectiva, esta se estudia a través de la función de correlación temporal asociada con la dinámica de las fluctuaciones de densidad  $q$ -dependientes definida por la función de *scattering* intermedio  $F(\vec{q}, t)$  [29], cuya expresión es:

$$F(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{q}, t) \cdot \rho(-\vec{q}, 0) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{-i\vec{q}(\vec{R}_j(t) - \vec{R}_l(0))} \right\rangle \quad (2.53)$$

$F(\vec{q}, t)$  describe la dependencia temporal de las fluctuaciones en la densidad. De nuevo, si el sistema es homogéneo e isotrópico,  $F(\vec{q}, t) = F(q, t)$ . Además, se cumple que  $F(q, 0) = S(q)$ .

Una vez más, debemos extender esta definición a la de un sistema multicomponente, de forma que:

$$F_{ij}(\vec{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{N_i N_j}} \langle \rho_i(\vec{q}, t) \cdot \rho_j(-\vec{q}, 0) \rangle \quad (2.54)$$

Donde:

$$\rho_j(\vec{q}, t) = \sum_{l(j)=1}^{N_j} e^{i\vec{q}\vec{R}_{l(j)}(t)} \quad (2.55)$$

Siendo  $\rho_j(\vec{q}, t)$  la transformada de Fourier de la densidad parcial de los átomos de tipo  $j$ ,  $\vec{R}_{l(j)}(t)$  la posición en un tiempo  $t$  de una partícula  $l$  de tipo  $j$  y  $N_j$  el número de partículas de tipo  $j$ .

Además, computar la transformada de Fourier temporal de  $F_{ij}(\vec{q}, t)$  da como resultado los factores de estructura parciales dinámicos  $S_{ij}(\vec{q}, \omega)$ , y una cierta combinación lineal de estos puede obtenerse mediante experimentos de *scattering* inelástico de neutrones.

Al igual que en estática, podemos definir un factor de estructura global  $S_{NN}(q, \omega)$ , equivalente al  $S(q, \omega)$  de un sistema monocomponente, que tendrá la misma expresión que el  $S_{NN}(q)$  de la estática, salvo por la adición de la dependencia con la frecuencia de los factores de estructura parciales dinámicos, de manera que:

$$S_{NN}(q, \omega) = \chi_1 S_{11}(q, \omega) + \chi_2 S_{22}(q, \omega) + 2\sqrt{\chi_1 \chi_2} S_{12}(q, \omega) \quad (2.56)$$

Los picos laterales de  $S(q, \omega)$  en un sistema monocomponente o de  $S_{NN}(q, \omega)$  en una aleación son un indicativo de excitaciones colectivas y definen una relación de dispersión, que en cierto sentido es similar a las relaciones de dispersión de los fonones en un sólido. En el límite para vectores  $\vec{q}$  pequeños, estas excitaciones son ondas de presión [32]. La teoría hidrodinámica predice que este tipo de oscilaciones se propagan con una velocidad constante, que es la velocidad adiabática del sonido,  $c_s$ , en dicho medio. Por lo tanto, en nuestras simulaciones hemos buscado calcular esta velocidad en el límite de  $\vec{q}$  pequeños, a través de la pendiente de la relación de dispersión cuando  $q$  tiende a 0.

Otra variable dinámica importante es la corriente de partículas de tipo  $j$ , definida como:

$$\vec{J}_j(\vec{q}, t) = \sum_{l=1}^{N_j} \vec{v}_{l(j)}(t) e^{i\vec{q}\vec{R}_{l(j)}(t)} \quad (2.57)$$

Con  $\vec{v}_{l(j)}(t)$  la velocidad de una determinada partícula  $l$  de tipo  $j$ .

Normalmente se divide en su componente longitudinal  $J_j^L(\vec{q}, t)$ , paralela a  $\vec{q}$ , y en su componente transversal  $J_j^T(\vec{q}, t)$ , perpendicular a  $\vec{q}$ . A colación de estas dos funciones de corriente, se definen dos funciones de correlación, una para cada componente de  $\vec{J}_j(\vec{q}, t)$ , de manera que:

$$C_{ij}^L(\vec{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{N_i N_j}} \left\langle \vec{J}_i^L(\vec{q}, t) \vec{J}_j^L(-\vec{q}, 0) \right\rangle \quad (2.58)$$

Y

$$C_{ij}^T(\vec{q}, t) = \frac{1}{2\sqrt{N_i N_j}} \left\langle \vec{J}_i^T(\vec{q}, t) \vec{J}_j^T(-\vec{q}, 0) \right\rangle \quad (2.59)$$

Asimismo, aplicando la transformada de Fourier temporal a Ec.(2.58) y a Ec.(2.59), obtenemos  $C_{ij}^L(\vec{q}, \omega)$  y  $C_{ij}^T(\vec{q}, \omega)$ . Recaltar que para sistemas isotrópicos, todas estas funciones de correlación dependen del módulo de  $\vec{q}$ .

Existe una relación de proporcionalidad entre la transformada de Fourier de las corrientes longitudinales  $C_{ij}^L(\vec{q}, \omega)$  y las transformadas de Fourier de los factores de estructura parciales dinámicos  $S_{ij}(\vec{q}, \omega)$  dada por:

$$C_{ij}^L(\vec{q}, \omega) = \frac{\omega^2}{q^2} S_{ij}(\vec{q}, \omega) \quad (2.60)$$

Por lo tanto, también en esta función tendremos existencia de máximos relativos. En la zona hidrodinámica y para valores de  $q$  pequeños, como ambas magnitudes describen lo mismo dada su relación por la Ec.(2.60), los picos laterales de  $C_{ij}^L(\vec{q}, \omega)$  también guardan relación con la velocidad de propagación del sonido. De esta manera, la posición de sus máximos va a variar linealmente con una pendiente que será esa misma velocidad adiabática del sonido.

Se nos abren pues, de forma paralela al apartado anterior de dinámica individual, dos caminos distintos para calcular una misma magnitud física. Uno a través de los factores dinámicos de estructura, y otro empleando las funciones de correlación longitudinales, cuyo último fin de ambos es la obtención de  $c_s$ . En este documento seguiremos ambos procedimientos, a fin de comprobar su validez y equivalencia.

A través de una función auxiliar  $C_{tt}^T(q, z)$  se puede también llevar a cabo el cálculo del valor de la viscosidad de cizalladura,  $\eta$ , siguiendo la relación:

$$\tilde{C}_{tt}^T(q, z) = \frac{k_B T}{\bar{m}} \left[ z + \frac{q^2}{\rho \bar{m}} \tilde{\eta}(q, z) \right]^{-1} \quad (2.61)$$

Siendo  $C_{tt}^T(q, t) = \langle \vec{J}_t^T(\vec{q}, t) \vec{J}_t^T(-\vec{q}, 0) \rangle$ , donde  $\vec{J}_t^T(\vec{q}, t) = \chi_1^{1/2} m_1 \vec{J}_1^T(\vec{q}, t) + \chi_2^{1/2} m_2 \vec{J}_2^T(\vec{q}, t)$  se define como la corriente total transversal y  $\bar{m}$  denota la masa media de los átomos del sistema promediada según sus concentraciones. La tilde de Ec.(2.61) denota la transformada de Laplace, afectando tanto a la función de correlación como a la de la viscosidad.

Para valores pequeños de  $q$ , tales que  $q \leq 2 \text{ \AA}^{-1}$ , hemos calculado el valor de  $\eta$  como resultado de  $C_{tt}^T(q, t)$ , cuya integral da  $C_{tt}^T(q, z = 0)$ . De ahí, derivando los valores para  $\tilde{\eta}(q, z = 0) \equiv \tilde{\eta}(q)$  y extrapolándolos, se deduce la viscosidad de cizalladura  $\eta = \tilde{\eta}(q \rightarrow 0)$ .

## Capítulo 3

# Resultados

En nuestro estudio, hemos analizado diversas propiedades estáticas y dinámicas de tres compuestos metálicos a diferentes concentraciones, como son el Fe puro, el  $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$  y el  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ .

Estos han sido estudiados dentro de condiciones de presión nula y temperatura de 1875 K, encontrándose en estado completamente líquido. Concretamente en el estudio empleando *Machine Learning*, hemos estudiado los compuestos de Fe puro y  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ , ya que debido a diversos problemas técnicos con la red neuronal, nos ha sido imposible poder analizar también el  $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ .

### 3.1. Simulaciones con DFT y con NN

En el caso de los cálculos de primeros principios, la base de datos de referencia se ha generado a través de simulaciones de dinámica molecular usando Quantum-ESPRESSO [34], un conjunto integrado de códigos informáticos de código abierto para cálculos de estructuras electrónicas y modelado de materiales a escalas nanométricas, fundamentado en DFT, usando un desarrollo de los orbitales en ondas planas y con pseudopotenciales para representar las interacciones electrónicas.

Para los tres sistemas, hemos empleado superceldas cúbicas de 100 átomos a las que se les ha aplicado condiciones de contorno periódicas. La contribución al potencial de los electrones más internos del *core* de Fe y Ni han sido introducidos a través de un pseudopotencial ultrasuave que tiene en cuenta correcciones relativistas, escogido de la base de datos que proporciona Quantum-ESPRESSO para este tipo de elementos metálicos. Respecto a los electrones de valencia, para el hierro hemos considerado ocho electrones ( $3d^6 4s^2$ ) y para el níquel diez ( $3d^8 4s^2$ ), es decir, los más externos.

El término correspondiente a la energía de intercambio-correlación ha sido descrito por la aproximación de gradiente generalizado de Perdew-Burke-Ernzerhof [35]<sup>1</sup>. La energía de corte en el desarrollo de ondas planas fue fijada en 545 eV. Para este tipo de simulaciones, sólo es necesario un único punto (el centro de la zona de Brillouin) para calcular numéricamente los resultados que se obtienen como integrales sobre la zona de Brillouin. Además, ya que contamos con iones Fe y Ni, también hemos tenido en cuenta la polarización de espín, dado que ambos átomos poseen un momento dipolar magnético no nulo.

Para cada aleación, se ha llevado a cabo un cálculo NPT<sup>2</sup> para los  $N$  átomos localizados dentro de una celda cúbica aplicando las condiciones de contorno periódicas<sup>3</sup>, a fin de poder conocer el volumen y la densidad en el equilibrio del estado termodinámico en el que se encuentra cada muestra. Los datos de las simulaciones AIMD se muestran en la Tabla (3.1.). Los lados de la caja  $L$  en el equilibrio se muestran en la Tabla (3.2).

Variables	Fe	Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub>	Fe <sub>85</sub> Ni <sub>15</sub>
N	100	100	100
P (GPa)	0	0	0
T (K)	1875	1875	1875
$\Delta t$ (fs)	3,5	3,5	3,5
$N_c$	6500	11500	11800
$V(\text{\AA}^3)$	1276,7	1276,7	1286,0
$\rho(\text{\AA}^{-3})$	0,07833	0,07833	0,07776

Tabla 3.1: Variables utilizadas en los cálculos DFT y densidades obtenidas para los tres sistemas estudiados: Fe puro, Fe<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> y Fe<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub>. N es el número de partículas,  $\Delta t$  el paso de tiempo iónico y  $N_c$  el número total de configuraciones.

Adicionalmente, hemos llevado a cabo una segunda simulación de primeros principios con un número de configuraciones  $N_c$  y con las densidades obtenidas, con el fin de estudiar cómo se comporta el sistema en el equilibrio. Los resultados de esta última simulación se han usado posteriormente para crear la base de datos de referencia (posiciones, energías y fuerzas) en la

<sup>1</sup>Recordar, como ya se ha comentado anteriormente, que la expresión exacta de la energía de intercambio-correlación es desconocida actualmente.

<sup>2</sup>NPT significa que mantenemos constantes en la simulación el número de partículas, la presión y la temperatura.

<sup>3</sup>Esto es útil en la parte del estudio de la dinámica, ya que si algún átomo, dentro de su movimiento, “sale” de la celda cúbica, una de sus imágenes periódicas entra por el lado opuesto, conservándose de este modo el número de partículas presentes en la celda.

Compuestos metálicos	$L(\text{Å})$
Fe	10,8483
Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub>	10,8483
Fe <sub>85</sub> Ni <sub>15</sub>	10,8746

Tabla 3.2: Lados de las cajas obtenidos en el equilibrio tras las simulaciones *ab-initio*.

cual se va a basar el potencial ML con el que hemos trabajado, además de también servir para el estudio de las propiedades dinámicas y estáticas dentro del marco de los cálculos *ab-initio*.

Los resultados teóricos de las densidades obtenidos por DFT se muestran en la Tabla (3.1), pudiendo compararlos con los datos experimentales tomados por H. Kobatake y J. Brillo [36], donde se midieron empíricamente densidades y coeficientes térmicos de aleaciones de ferrocobalto (entre otras) a diferentes concentraciones y temperaturas, empleando la técnica de levitación electromagnética <sup>4</sup>. Comparando estas densidades, vemos que las densidades obtenidas por AIMD entran dentro del rango de incertidumbre que indica dicho artículo, teniendo en cuenta el grado de precisión que expresan los autores.

Para las simulaciones de *Machine Learning* con el potencial interatómico representado por las redes neuronales, hemos usado las densidades calculadas por DFT, utilizando 6400 átomos, con unos lados  $L$  de las cajas de simulación que se muestran en la Tabla (3.3).

Compuestos metálicos	$L(\text{Å})$
Fe	43,3927
Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub>	-
Fe <sub>85</sub> Ni <sub>15</sub>	43,4985

Tabla 3.3: Lados de las cajas obtenidos en el equilibrio tras las simulaciones de *Machine Learning*.

## 3.2. Propiedades estáticas

Dado que las densidades en el equilibrio ya son conocidas, tras realizar las simulaciones NVT<sup>5</sup> se obtienen las trayectorias de todas las partículas. Estas trayectorias contienen las posiciones y velocidades atómicas en cada paso de tiempo, por lo que podemos calcular las funciones  $g_{ij}(r)$ ,  $S_T(q)$ ,  $S_{NN}(q)$  y los números de coordinación. El cálculo de  $g_{ij}(r)$ , que es la función primordial aquí, se lleva a cabo haciendo un promedio estadístico, a todos los pasos de tiempo, del número de vecinos para cada átomo individual y para cada tipo de átomo.

<sup>4</sup>Para conocer más acerca de en qué consiste esta técnica, consultar [37].

<sup>5</sup>NVT significa que mantenemos constantes el número de partículas, el volumen y la temperatura.

En las Figuras (3.1) y (3.2) se muestran las  $g_{ij}(r)$  obtenidas para Fe puro,  $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ <sup>6</sup> y  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ .

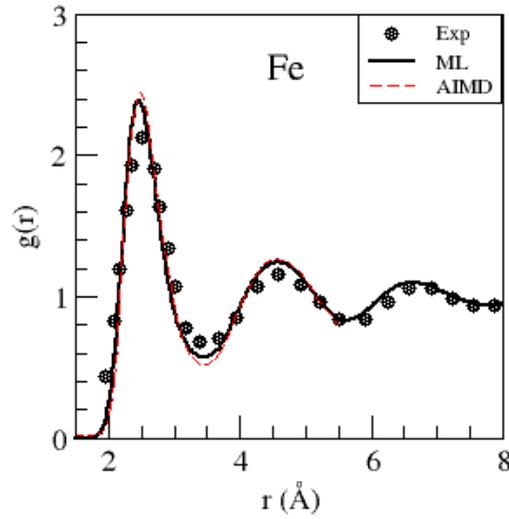


Figura 3.1: Comparación de la función  $g(r)$  entre los datos DFT, ML y experimentales [38].

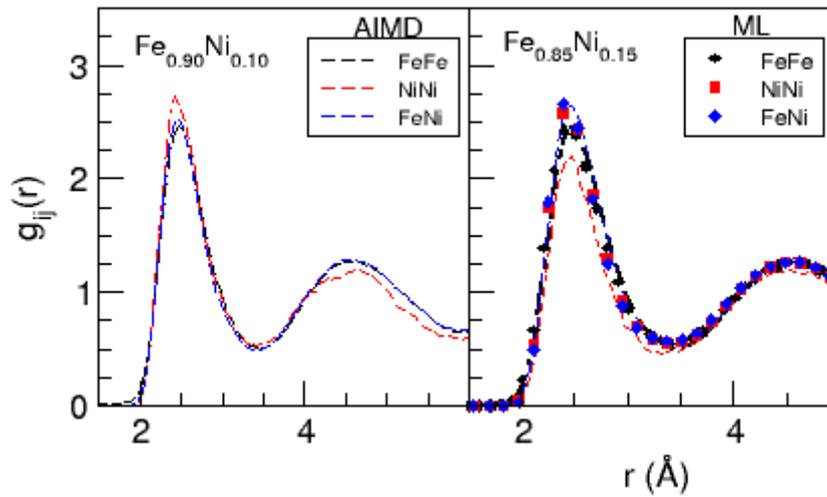


Figura 3.2: Comparación de las funciones  $g_{ij}(r)$  entre los datos DFT y ML para los dos compuestos ferroniquelicos.

Los números de coordinación se han calculado utilizando la Ec.(2.41) donde la integral es entre 0 y el primer mínimo de la función  $G_{ij}(r)$  asociada. Se muestran los resultados obtenidos en la Tabla (3.4).

<sup>6</sup>Recordamos que para esta aleación, no contamos con datos de *Machine Learning*.

Compuestos metálicos	$n_{FeFe}$	$n_{FeNi}$	$n_{NiNi}$	$n_{NiFe}$
Fe	$12,4 \pm 0,1$	-	-	-
Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub>	11,4	1,2	1,2	10,8
Fe <sub>85</sub> Ni <sub>15</sub>	$10,7 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,1$

Tabla 3.4: Números de coordinación  $n_{ij}$  calculados por *Machine Learning* (salvo el Fe<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub>, que son sólo datos DFT) para los compuestos metálicos líquidos a los estados termodinámicos de 1875 K y 0 GPa. Todos están dentro de una diferencia de  $\pm 0,1$  respecto de los calculados *ab-initio*. Esto se puede corroborar en las Figuras (3.1), (3.2).

Los resultados del cálculo de los factores de estructura parciales de Ashcroft-Langreth,  $S_{ij}(q)$ , se representan en la Figura (3.3).

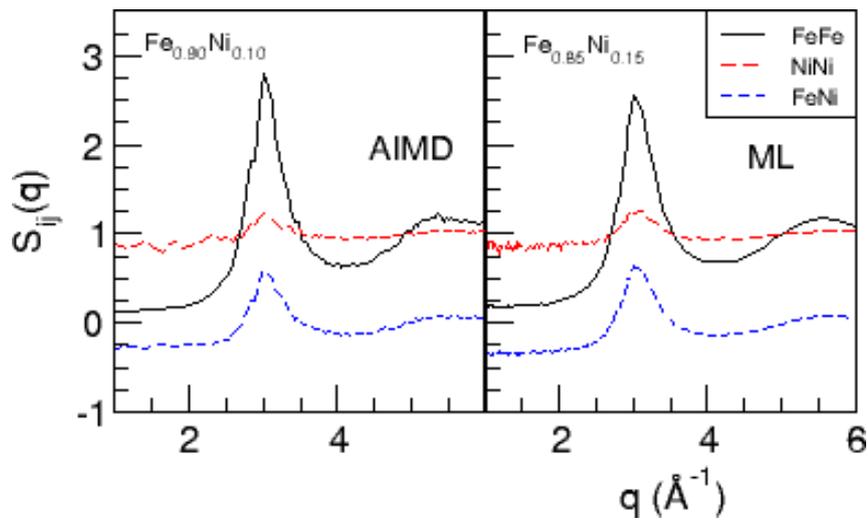


Figura 3.3: Comparación de la función  $S_{ij}(q)$  de los datos AIMD del Fe<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> y de los de ML para el Fe<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub>. No se muestran las funciones correspondientes *ab-initio* para Fe<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub> ya que se solapan totalmente con los resultados de ML.

Los factores de estructura totales  $S_T(q)$  se han calculado usando las funciones de la Figura (3.3) y siguiendo el procedimiento descrito en Ec. 2.45, tomando como longitudes de *scattering* 0,945 fm para el hierro y 1,03 fm para el níquel [39], obteniendo los resultados mostrados en la Figura (3.4). Para las funciones  $S_{NN}(q)$ , el resultado se muestra en la Figura (3.5).

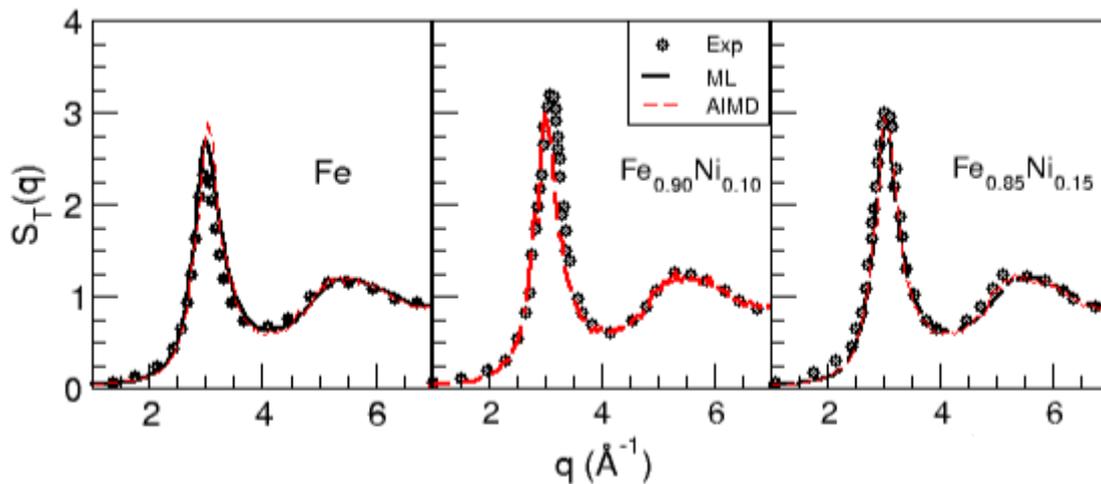


Figura 3.4: Comparación de la función  $S_T(q)$  entre los datos DFT, ML y experimentales (obtenida a través de difracción de neutrones) [38].

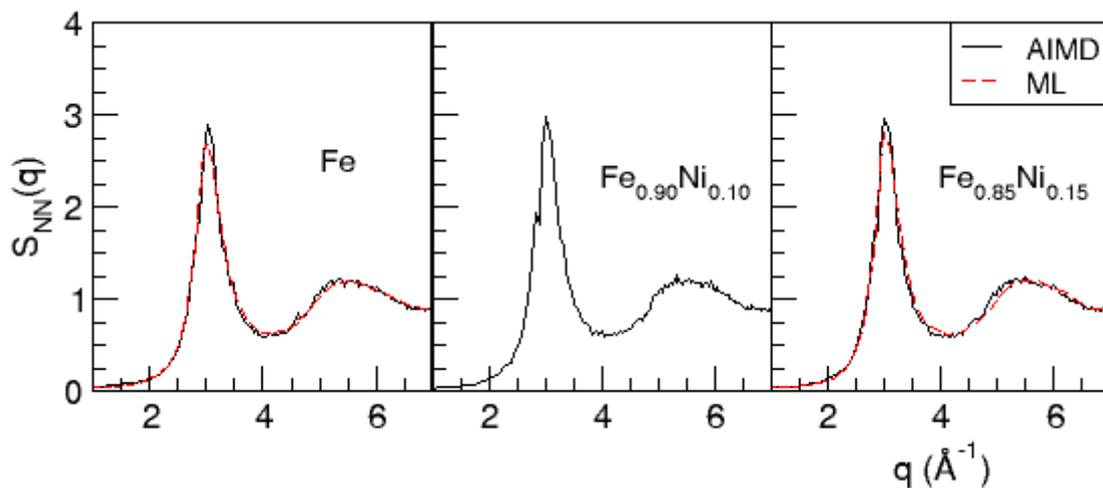


Figura 3.5: Funciones  $S_{NN}(q)$  *ab-initio* y ML para los diferentes compuestos metálicos ( $S(q)$  para el hierro puro).

En primer lugar, se observa una buena comparación entre los resultados experimentales y las simulaciones AIMD, lo cual demuestra que las aproximaciones realizadas en los cálculos DFT son adecuadas para representar tanto Fe puro como la aleación Fe-Ni. Por otro lado, los resultados AIMD y de ML comparan muy bien, lo cual avala el buen ajuste del potencial con la red neuronal. Finalmente, se puede observar que todas las  $S_T(q)$  son muy parecidas. Esto se debe a que el níquel y el hierro son átomos muy similares, por lo que la estructura del sistema no cambia prácticamente.

### 3.3. Propiedades dinámicas

Respecto a la dinámica individual, a partir de las trayectorias de AIMD y ML, hemos calculado la función  $Z(t)$  para cada tipo de átomo. Los resultados se muestran en la Figura (3.6).

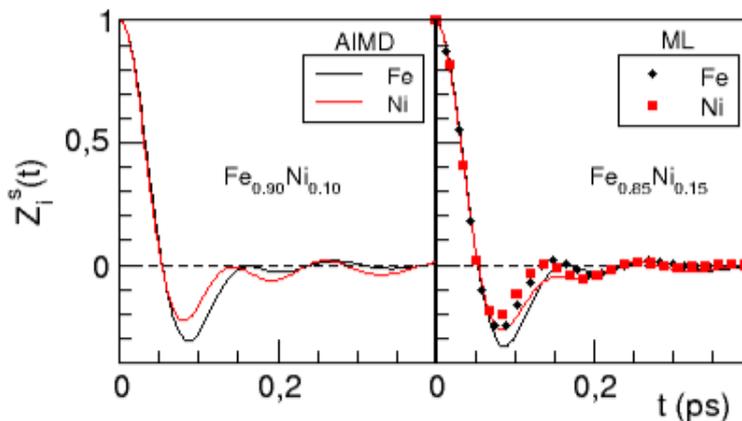


Figura 3.6: Funciones de autocorrelación de velocidades normalizadas para cada tipo de átomo de la aleación.

Se puede ver que en un principio, la función  $Z(t)$  (para ambos casos) disminuye hasta valores negativos y luego aumenta. Esta caída inicial representa las colisiones de un átomo con la caja descrita por sus primeros vecinos. Al colisionar, este rebota y su velocidad cambia de sentido, lo que da una correlación negativa. Después aumenta un poco y vuelve a disminuir debido a las colisiones con sus segundos vecinos, terceros vecinos, etc, dando lugar a oscilaciones de  $Z(t)$  cada vez más pequeñas en torno a 0.

A partir de la Ec.(2.50), podemos calcular los coeficientes de difusión. Estudios anteriores han mostrado que esta magnitud es bastante sensible al tamaño de la caja de simulación, dando resultados más fiables cuanto mayor sea esta [40]. Por ese motivo, en este trabajo solamente se muestran los valores correspondientes a los cálculos ML, cuya caja de simulación es sensiblemente mayor a la de las simulaciones DFT, y proporcionan por tanto resultados más correctos.

A partir de las  $Z(t)$  calculadas, para el hierro puro, el coeficiente de difusión de sus átomos es de  $0,561 \pm 0,005 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ . Para el  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ , toma valores de  $D_{\text{Fe}} = 0,476 \pm 0,006 \text{ \AA}^2/\text{ps}$  y  $D_{\text{Ni}} = 0,472 \pm 0,008 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ .

Si seguimos este mismo procedimiento a través de  $r^2(t)$  usando Ec.(2.52), se obtiene que para el hierro puro,  $D = 0,560 \pm 0,007 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ . Y paralelamente en la aleación,  $D_{\text{Fe}} = 0,476 \pm 0,008 \text{ \AA}^2/\text{ps}$  y  $D_{\text{Ni}} = 0,475 \pm 0,010 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ . Vemos que los valores obtenidos por ambas técnicas coinciden.

Se observa que, en lo que se refiere a la difusividad, el efecto que se produce al introducir Ni en Fe es una disminución de la movilidad atómica. Esto es debido a que el Ni es un átomo más pesado que el Fe, lo cual se traduce en un menor valor de ambos coeficientes de difusión,  $D_{Fe}$  y  $D_{Ni}$ , ya que no solo afecta a la movilidad del propio Ni sino también al Fe por las colisiones con el Ni.

En lo relacionado a las propiedades colectivas, tras obtener las funciones de scattering intermedio,  $F(q, t)$  y  $F_{ij}(q, t)$  para diferentes valores de  $q$ , se han calculado sus transformadas temporales de Fourier obteniendo los factores de estructura parciales dinámicos,  $S(q, \omega)$  y  $S_{ij}(q, \omega)$ . Para las aleaciones, haciendo una combinación lineal de estos  $S_{ij}(q, \omega)$  según la Ec.(2.56) con las concentraciones pertinentes de cada compuesto metálico, se obtiene el factor de estructura global para distintos valores de  $q$ . Los resultados de  $S(q, \omega)$  para Fe puro y de  $S_{NN}(q, \omega)$  para  $Fe_{85}Ni_{15}$  se muestran en la Figura (3.7), obtenidos a partir de las simulaciones AIMD y de ML.

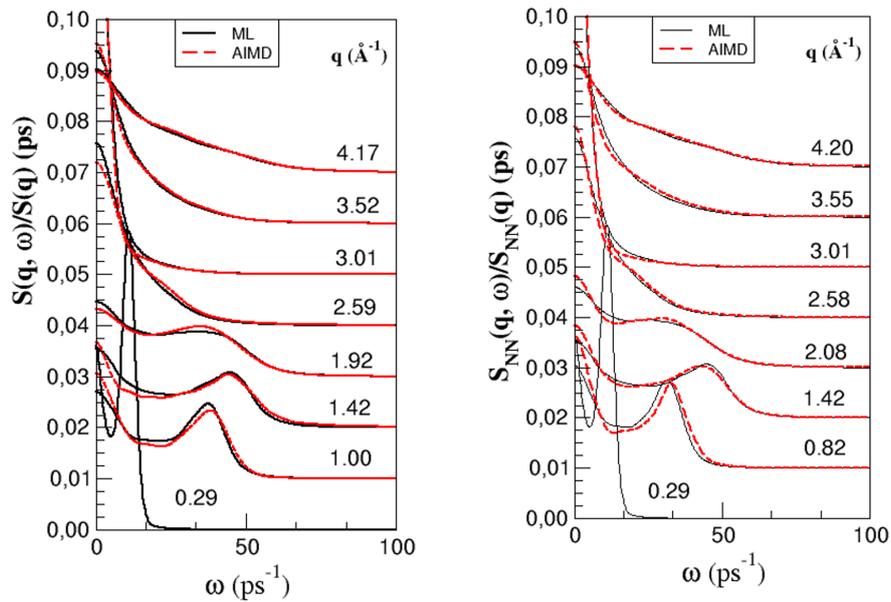


Figura 3.7: Factores de estructura globales calculados para distintos valores de  $q$  para Fe puro; a la izquierda, y para  $Fe_{85}Ni_{15}$ ; a la derecha.

Analizando la Figura (3.7), se observa que, a medida que el valor de  $q$  aumenta, existe una tendencia en el pico lateral de la función de estructura a desplazarse inicialmente hacia frecuencias mayores para después disminuir hacia frecuencias menores, mostrando la dispersión de las ondas. Adicionalmente, a medida que la onda se dispersa, el pico se va ensanchando, lo cual se relaciona con un aumento en la atenuación de las ondas. La dependencia de estos picos con el módulo de  $\vec{q}$  define, como hemos dicho, la relación de dispersión. Recalcar que, gracias al uso de ML, podemos acceder a valores de  $q$  más pequeños, valores a los que DFT no alcanza. Prueba de

ello es el factor de estructura global con ML para  $q_{\min} = 0,29 \text{ \AA}^{-1}$ , mientras que en los cálculos DFT el  $q_{\min} \approx 0,6 \text{ \AA}^{-1}$  en los tres sistemas (no dibujado).

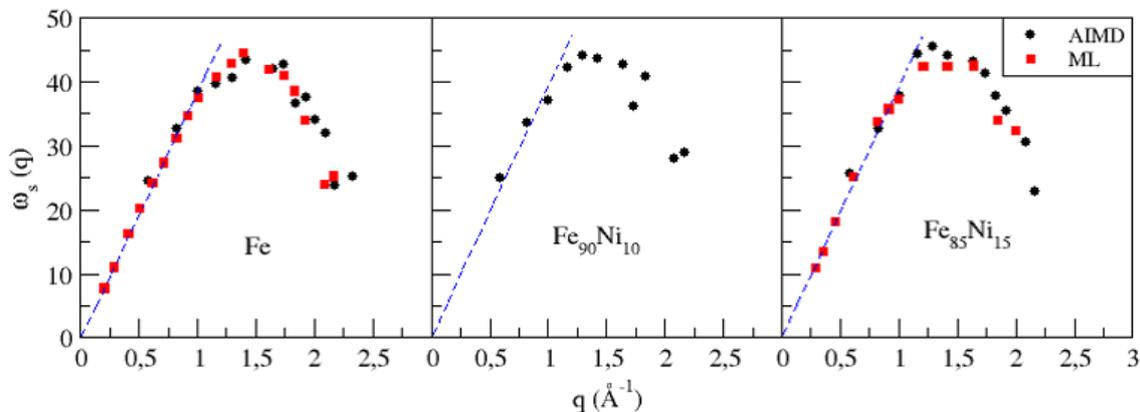


Figura 3.8: Relaciones de dispersión AIMD (círculos negros) y ML (cuadrados rojos) de los tres compuestos metálicos estudiados junto con la extrapolación lineal a  $q \rightarrow 0$  (línea discontinua) utilizando los datos ML para Fe puro y  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$  y los de AIMD para  $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ .

Las relaciones de dispersión obtenidas han sido ploteadas en la Figura (3.8). Al poder llegar a valores de  $q$  más pequeños gracias a la utilización de ML, obtenemos una relación de dispersión mucho más completa (DFT no provee de resultados para  $q$  menores que aproximadamente  $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ ) y por tanto podemos realizar una extrapolación en la zona lineal de  $q$  pequeños mucho más precisa y con menor incertidumbre para obtener la velocidad adiabática del sonido.

En el apartado teórico se comentó un camino alternativo para la determinación de la velocidad adiabática del sonido, a través de la relación de dispersión de las corrientes longitudinales. Los resultados obtenidos mediante este método encajan dentro del rango de valores mostrados en la Tabla (3.5) según las incertidumbres reseñadas.

Compuestos metálicos	$c_{s\text{AIMD}}$	$c_{s\text{ML}}$	$c_{s\text{exp}}$
Fe	$4099 \pm 153$	$3919 \pm 44$	$3830 \pm 10$ [41]
$\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$	$4145 \pm 208$	-	$3953 \pm 30$ [42]
$\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$	$4176 \pm 266$	$3936 \pm 108$	$3920 \pm 30$ [42]

Tabla 3.5: Valores calculados de la velocidad adiabática del sonido  $c_s$ , en unidades de m/s, para los compuestos metálicos a 1875 K y presión nula.

En los resultados AIMD y ML se observa que, a medida que añadimos níquel a la aleación, la velocidad adiabática de propagación del sonido tiende a aumentar ligeramente, de acuerdo con

los resultados experimentales. Por otro lado, remarcar que los datos ML cuentan con una mayor fiabilidad (menor incertidumbre) comparándolos con DFT, debido a que en la extrapolación lineal contamos con varios puntos para  $qs$  menores que  $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ , ausentes en los datos DFT.

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado *Propiedades dinámicas* 2.4.2, los valores calculados para la viscosidad se muestran en la Tabla (3.6), así como las medidas experimentales junto con sus respectivas incertidumbres asociadas.

<b>Compuestos metálicos</b>	$\eta_{AIMD}$	$\eta_{ML}$	$\eta_{exp}$
Fe	$4,7 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,5$	$5,2$ [43] / $5,3$ [44]
Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub>	$4,7 \pm 0,5$	-	$5,05 \pm 0,05$ [45]
Fe <sub>85</sub> Ni <sub>15</sub>	$4,5 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,5$	$4,90 \pm 0,05$ [45]

Tabla 3.6: Valores calculados para la viscosidad de cizalladura  $\eta$ , en unidades de GPa · ps, para los compuestos metálicos a 1875 K y presión nula.

El comportamiento que muestran los resultados AIMD y ML para la viscosidad nos indican la misma tendencia que los datos experimentales: a medida que se agrega más concentración de níquel a la aleación, la viscosidad del fluido tiende a disminuir. En este caso, al contrario que con el cálculo de  $c_s$ , se puede observar que el *Machine Learning* no proporciona una ventaja tan apreciable desde el punto de vista de reducir la incertidumbre comparándolo con DFT, si bien los valores obtenidos concuerdan algo mejor con los datos experimentales.

## Capítulo 4

# Conclusiones Finales

Mediante el uso de DFT, se han estudiado diversas propiedades estáticas y dinámicas de los compuestos metálicos Fe puro, Fe<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> y Fe<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub> a una presión de 0 GPa y a una temperatura de 1875 K, y el empleo de *Machine Learning* ha permitido mejorar la precisión en algunas de esas propiedades.

Sobre las propiedades estáticas, las funciones de distribución radial y los números de coordinación calculados por DFT y por ML dan resultados muy similares y con un bajo margen de incertidumbre. Los factores de estructura totales obtenidos por ambas técnicas se ajustan bastante bien a los experimentales, y toman todos una forma muy similar, debido a que el níquel y el hierro son átomos muy parecidos. Esto se ve reflejado en las gráficas de  $S_{NN}(q)$ , donde todas son prácticamente iguales y denotan una diferencia casi nula en la estructura global de los tres sistemas líquidos.

Respecto a la dinámica, ML entrega unos valores de los coeficientes de difusión que indican que a medida que se introduce níquel en la aleación, el hierro ve disminuida su movilidad dentro del sistema, debido a que el átomo de níquel es ligeramente más pesado que el de hierro.

En el cálculo del factor dinámico de estructura global es donde más se aprecia la ventaja de usar *Machine Learning*, pudiendo llegar a valores de  $q$  más pequeños e influyendo directamente en el cálculo de la velocidad adiabática del sonido, donde los resultados indican que aumentar la concentración de níquel en la aleación provoca un aumento en dicha velocidad. Además, los datos ML cuentan con un menor rango de incertidumbre que los que proporciona DFT.

Por otro lado, en el cálculo de la viscosidad, *Machine Learning* entrega resultados muy similares a los de DFT en cuanto a la incertidumbre, pero en general más cercanos a los resultados experimentales. Ambos orientan sus resultados hacia una disminución de la viscosidad a me-

dida que aumentamos la proporción de níquel, hecho que está en consonancia con los datos experimentales.

Esperamos que estos resultados que aquí se reportan contribuyan hacia una mejor comprensión sobre el ferroníquel y sus aplicaciones tecnológicas, y en un futuro a sus implicaciones en geofísica.

# Bibliografía

- [1] Kei Hirose, Stéphane Labrosse y John Hernlund. «Composition and state of the core». En: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 41 (2013), págs. 657-691.
- [2] Henry Pierce Stapp. «The copenhagen interpretation». En: *American journal of physics* 40.8 (1972), págs. 1098-1116.
- [3] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu y Frank Laloe. «Quantum Mechanics, Volume 1». En: *Quantum Mechanics* 1 (1986).
- [4] Eugene Leimanis y Nicholas Minorsky. «Dynamics and nonlinear mechanics. Some recent advances in the dynamics of rigid bodies and celestial mechanics». En: *Dynamics and nonlinear mechanics. Some recent advances in the dynamics of rigid bodies and celestial mechanics* (1958).
- [5] Klaus Capelle. «A bird's-eye view of density-functional theory». En: *Brazilian journal of physics* 36 (2006), págs. 1318-1343.
- [6] Pierre Hohenberg y Walter Kohn. «Inhomogeneous electron gas». En: *Physical review* 136.3B (1964), B864.
- [7] Eberhard KU Gross y Reiner M Dreizler. *Density functional theory*. Vol. 337. Springer Science & Business Media, 2013.
- [8] Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira y Miguel AL Marques. *A primer in density functional theory*. Vol. 620. Springer Science & Business Media, 2003.
- [9] Viraht Sahni, K-P Bohnen y Manoj K Harbola. «Analysis of the local-density approximation of density-functional theory». En: *Physical Review A* 37.6 (1988), pág. 1895.
- [10] Norman Henry March. «Electron density theory of atoms and molecules». En: *The Journal of Physical Chemistry* 86.12 (1982), págs. 2262-2267.
- [11] Walter Kohn y Lu Jeu Sham. «Self-consistent equations including exchange and correlation effects». En: *Physical review* 140.4A (1965), A1133.
- [12] Giovanni B Bachelet, Don R Hamann y Michael Schlüter. «Pseudopotentials that work: From H to Pu». En: *Physical Review B* 26.8 (1982), pág. 4199.

- [13] Leonard Kleinman y DM Bylander. «Efficacious form for model pseudopotentials». En: *Physical Review Letters* 48.20 (1982), pág. 1425.
- [14] Norman Troullier y José Luís Martins. «Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations». En: *Physical review B* 43.3 (1991), pág. 1993.
- [15] Donald W Brenner. «The art and science of an analytic potential». En: *physica status solidi (b)* 217.1 (2000), págs. 23-40.
- [16] Gabriel R Schleder et al. «From DFT to machine learning: recent approaches to materials science—a review». En: *Journal of Physics: Materials* 2.3 (2019), pág. 032001.
- [17] Y Mishin. «Machine-learning interatomic potentials for materials science». En: *Acta Materialia* 214 (2021), pág. 116980.
- [18] Jörg Behler y Michele Parrinello. «Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces». En: *Physical review letters* 98.14 (2007), pág. 146401.
- [19] Alexander V Shapeev. «Moment tensor potentials: A class of systematically improvable interatomic potentials». En: *Multiscale Modeling & Simulation* 14.3 (2016), págs. 1153-1173.
- [20] Albert P Bartók et al. «Gaussian approximation potentials: The accuracy of quantum mechanics, without the electrons». En: *Physical review letters* 104.13 (2010), pág. 136403.
- [21] Aidan P Thompson et al. «Spectral neighbor analysis method for automated generation of quantum-accurate interatomic potentials». En: *Journal of Computational Physics* 285 (2015), págs. 316-330.
- [22] Venkatesh Botu et al. «Machine learning force fields: construction, validation, and outlook». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.1 (2017), págs. 511-522.
- [23] Alireza Khorshidi y Andrew A Peterson. «Amp: A modular approach to machine learning in atomistic simulations». En: *Computer Physics Communications* 207 (2016), págs. 310-324.
- [24] Michael Gastegger et al. «WACSF - Weighted Atom-Centered Symmetry Functions as Descriptors in Machine Learning Potentials». En: *The Journal of Chemical Physics* 148 (12-2017). DOI: [10.1063/1.5019667](https://doi.org/10.1063/1.5019667).
- [25] Berk Onat, Christoph Ortner y James R Kermode. «Sensitivity and dimensionality of atomic environment representations used for machine learning interatomic potentials». En: *The Journal of Chemical Physics* 153.14 (2020).
- [26] Věra Kurková. «Kolmogorov's theorem and multilayer neural networks». En: *Neural networks* 5.3 (1992), págs. 501-506.
- [27] Kristof T Schütt et al. «Machine learning meets quantum physics». En: *Lecture Notes in Physics* (2020).

- [28] Beatriz González del Río et al. «Dynamic properties of liquid metals and their free surface with first principles molecular dynamics». En: (2017).
- [29] Jean-Pierre Hansen y Ian Randal McDonald. *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. Academic press, 2013.
- [30] Beatriz González del Río et al. «Propiedades estructurales y dinámicas del Berilio, Calcio y Bario líquidos. Un estudio de dinámica molecular ab initio sin orbitales (OF-AIMD)». En: (2013).
- [31] Joël Martín Dalmas et al. «Estudio de primeros principios de la estructura y difusión de tritio en la aleación líquida de litio-plomo». En: (2019).
- [32] Umberto Balucani y Marco Zoppi. *Dynamics of the liquid state*. Vol. 10. Clarendon Press, 1995.
- [33] Nonia Vaquero Sabater et al. «Estudio de primeros principios de la estructura y difusión del Helio en la aleación líquida de Litio-Plomo». En: (2021).
- [34] Paolo Giannozzi et al. «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials». En: *Journal of physics: Condensed matter* 21.39 (2009), pág. 395502.
- [35] John P Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. «Generalized gradient approximation made simple». En: *Physical review letters* 77.18 (1996), pág. 3865.
- [36] Hidekazu Kobatake y Jürgen Brillo. «Density and thermal expansion of Cr–Fe, Fe–Ni, and Cr–Ni binary liquid alloys». En: *Journal of Materials Science* 48 (2013), págs. 4934-4941.
- [37] Bhalchandra Vinayak Jayawant. *Electromagnetic levitation and suspension techniques*. 1981.
- [38] G. J. Cuello et al. «Microscopic structure of Fe-Ni and Fe-Ni-S molten alloys of geophysical interest». En: *Phys. Rev. B* 69 (9 2004), pág. 094201. DOI: [10.1103/PhysRevB.69.094201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094201). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.094201>.
- [39] George Edward Bacon. «Neutron diffraction. 3». En: (1975).
- [40] Mohan Chen et al. «Liquid li structure and dynamics: A comparison between OFDFT and second nearest-neighbor embedded-atom method». En: *AIChE Journal* 61.9 (2015), págs. 2841-2853.
- [41] Ph M Nasch, MH Manghnani y RA Secco. «Sound velocity measurements in liquid iron by ultrasonic interferometry». En: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 99.B3 (1994), págs. 4285-4291.
- [42] Murli H Manghnani y Takehiko Yagi. «Properties of earth and planetary materials at high pressure and temperature». En: *Geophysical Monograph Series* 101 (1998).

- [43] Marc J Assael et al. «Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron». En: *Journal of physical and chemical reference data* 35.1 (2006), págs. 285-300.
- [44] Mitsuo Shimoji y Toshio Itami. *Atomic transport in liquid metals*. Trans Tech Publ, 1986.
- [45] Yuzuru Sato et al. «Viscosities of Fe–Ni, Fe–Co and Ni–Co binary melts». En: *Measurement Science and Technology* 16.2 (2005), pág. 363.