



---

**Universidad de Valladolid**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

**Grado en Física**

**Estudio microscópico de la aleación líquida Li-Pb y su interacción con He en reactores de fusión nuclear**

**Autor: David Ferreras Iglesias**

**Tutores: Beatriz González del Río y Luis Enrique González Tesedo**

**Año 2024**

# Índice general

<b>1. Motivación</b>	<b>1</b>
<b>2. Metodología</b>	<b>4</b>
2.1. Datos de referencia: DFT . . . . .	4
2.2. Creación del potencial: Machine Learning . . . . .	6
2.3. Dinámica molecular: Cálculos previos . . . . .	9
2.4. Propiedades fundamentales . . . . .	10
2.4.1. Propiedades estructurales o estáticas . . . . .	11
2.4.2. Propiedades dinámicas . . . . .	13
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>15</b>
3.1. Propiedades estáticas . . . . .	15
3.1.1. Función de distribución radial . . . . .	15
3.1.2. Factor de estructura . . . . .	17
3.2. Propiedades dinámicas: coeficientes de difusión . . . . .	19
3.2.1. Desplazamiento cuadrático medio . . . . .	19
3.2.2. Función de correlación de velocidades . . . . .	21
3.3. Burbujas de helio . . . . .	24
<b>4. Conclusiones</b>	<b>30</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>31</b>

## **Resumen**

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado es estudiar las propiedades estáticas y dinámicas de la aleación líquida Li-Pb y su interacción con los átomos de helio a 950 K. El estudio está enfocado en realizar un avance para el futuro uso de la aleación Li-Pb como breeding blanket en los reactores nucleares.

Las predicciones realizadas se han basado en el uso de una superficie de energía potencial obtenida con una red neuronal entrenada a partir de datos calculados (teoría del funcional de la densidad). Se han obtenido las funciones de distribución radial y el factor de estructura para diversas concentraciones de He. Estas últimas han resultado ser idénticas a los datos experimentales. Se han calculado los coeficientes de difusión de los tres elementos de la aleación y se ha analizado la agrupación en burbujas de los átomos de helio.

## **Abstract**

The main objective of this Final Degree Thesis is to study the static and dynamic properties of the liquid Li-Pb alloy and its interaction with helium atoms at 950 K. The study is focused on making a breakthrough for the future use of Li-Pb alloy as breeding blanket in nuclear reactors.

The predictions have been based on the use of a potential energy surface obtained with a neural network trained on data calculated with DFT (density functional theory). Radial distribution functions and structure factor have been obtained for various He concentrations. The latter were found to be identical to the experimental data. The diffusion coefficients of the three elements of the alloy were calculated and the bubble clustering of the helium atoms was analysed.

# Capítulo 1

## Motivación

En el horizonte de las fuentes energéticas del futuro, la fusión nuclear surge como una prometedora alternativa capaz de proporcionar una fuente de energía limpia, sostenible y segura. En este contexto, la investigación se ha centrado en la búsqueda de materiales avanzados que no solo permitan la viabilidad técnica de la fusión, sino que también aborden desafíos cruciales como la estabilidad del plasma y la gestión eficiente de los subproductos radiactivos. Entre estos materiales, la aleación de litio y plomo ha captado la atención de la comunidad científica debido a sus propiedades únicas que podrían contribuir significativamente al éxito de los reactores de fusión.

La fusión nuclear, emulando el proceso que alimenta al sol, implica la fusión de núcleos ligeros para liberar una cantidad extraordinaria de energía. Este proceso, a diferencia de la fisión nuclear utilizada en la actualidad, presenta ventajas intrínsecas, como una mayor abundancia de los combustibles primarios, sobre todo de deuterio, y la generación mínima de residuos radioactivos de larga duración. Sin embargo, la implementación práctica de la fusión enfrenta numerosos desafíos, y la elección de materiales adecuados se presenta como una pieza clave en este complejo rompecabezas. La aleación de litio y plomo, con su capacidad para actuar como refrigerante, multiplicador de neutrones y regenerador de litio, se presenta como una opción intrigante para mitigar los desafíos inherentes a la fusión nuclear. Además de sus propiedades termofísicas favorables, esta aleación muestra una resistencia a la corrosión y una conductividad térmica que la posicionan como una candidata ideal para entornos de alta radiación.

Dentro de la fusión nuclear, uno de los procesos más destacados es la fusión de isótopos del hidrógeno, en concreto el deuterio y el tritio. La reacción nuclear más accesible desde el punto de vista energético es la fusión de dos isótopos de hidrógeno, un núcleo de deuterio con un núcleo de tritio, dando lugar a un núcleo de helio y un neutrón de alta energía.

De esta forma, para replicar la fusión nuclear de las estrellas en reactores aquí en la Tierra, es necesario disponer de deuterio y tritio. El deuterio se halla fácilmente en la naturaleza, pero el tritio sí que supone un problema, ya que es un elemento radioactivo con un período de semi-desintegración

de aproximadamente 12 años y que, de forma natural, solo se encuentra en las capas altas de la atmósfera y en escasa abundancia. Para resolver este problema, entra en juego la parte del reactor conocida como blanket. El blanket es una pieza fundamental de la mayoría de los diseños de reactores nucleares propuestos en la actualidad, el cual consiste en una capa de un material determinado que recubre la zona interna del reactor donde ocurren las reacciones de los núcleos ligeros. En la actualidad, el proyecto de reactor de fusión más grande del mundo es el *ITER*[1], donde el blanket únicamente realiza las tareas de captura y transmisión de la energía y protección de las paredes del reactor contra el bombardeo de neutrones y la radiación liberada. Pero en los proyectos de futuro, donde destaca el DEMO, el blanket va a pasar a ser un breeding blanket, siendo su principal misión la obtención de tritio. Dentro de las propuestas de breeding blanket, está DCLL (Dual Coolant Lithium Lead)[2], la cual pretende utilizar como material refrigerante una aleación líquida con el litio como uno de sus componentes.

En este trabajo de fin de grado se realiza un aporte al estudio de la viabilidad de un breeding blanket formado por una aleación de litio y plomo, estudiando el comportamiento de esta aleación a la temperatura de  $950\text{ K}$ . Debido a la complejidad de su estudio experimental, un método de apoyo son las simulaciones. En primer lugar se descarta trabajar con potenciales tradicionales, debido a que este modelo no es capaz de explicar con un alto grado de precisión las diversas interacciones que tienen lugar entre los distintos componentes del sistema. Entonces, se hace uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), como hizo N. Vaquero en su Trabajo de Fin de Grado [3]. La DFT, tiene la ventaja de ofrecer una gran precisión y es muy útil para sistemas de decenas o centenas de átomos. Pero por otro lado, su principal inconveniente es que su complejidad en los cálculos escala de manera cúbica, esto significa que aumentar el número de total partículas en un factor 10 incrementa la complejidad y el tiempo en los cálculos en un factor de  $10^3$ . Esto imposibilita utilizar DFT cuando se trabaja con sistemas de gran tamaño. En este caso, ya que se desea estudiar la aleación Li-Pb usando las proporciones experimentales de  $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$  es necesario trabajar con un sistema de, al menos, 1000 partículas. Además, posteriormente se agrega helio y de manera muy diluida. Por tanto, es necesario que el número total de partículas sea aún más elevado para que, aunque el litio y el helio se encuentren en proporciones bajas, las cantidades totales de estas partículas sean lo suficientemente altas como para poder estudiar sus propiedades con buena estadística y menos incertidumbre.

Por tanto, se necesita un método en el que no se pierda la precisión de la DFT, pero que computacionalmente hablando, sea mucho menos costoso para poder realizar las simulaciones en una cantidad de tiempo aceptable. Aquí es donde entra en juego el Machine Learning. A partir de los datos recopilados por M.M.G. Alemany et al.[4] para aleaciones de Li-Pb puras y N.Vaquero[3]. con la inclusión de 26 átomos de helio, se ha entrenado un potencial con redes neuronales para que tenga la misma energía potencial y fuerzas atómicas que el potencial obtenido por DFT. De esta manera, se consigue un potencial que tiene un costo computacional similar al de los potenciales interatómicos

tradicionales, su complejidad en el número de operaciones escala de manera lineal con el número de átomos, y una precisión parecida a la que se obtiene con la DFT. Se entrará en más detalle respecto a la DFT y sus problemas y la solución que presenta el uso de Machine Learning en las Secciones 2.1 y 2.2.

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. Datos de referencia: DFT

En este epígrafe se va realizar una breve explicación sobre la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), teoría en la que se sustenta el modelo a partir del cual se obtuvieron los datos de referencia con los que se ha entrenado el potencial utilizado en este trabajo.

La teoría del funcional de la densidad se origina en la década de 1960, gracias a los trabajos fundamentales de Hohenberg, Kohn y Sham[5, 6]. La DFT es una teoría ab initio que permite calcular las propiedades de un sistema electrónico a partir de la densidad electrónica  $n(\vec{r})$  del mismo, evitando así tener que resolver la ecuación de Schrödinger para cada electrón del sistema. De esta manera, se pasa de necesitar encontrar una función de  $3N_e$  variables, como es la función de onda, a solo tener que determinar una función de 3 variables espaciales. Se define la densidad electrónica a partir de la función de onda del sistema de la siguiente manera:

$$n(\vec{r}) = N_e \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_e} \quad (2.1)$$

siendo  $N_e$  el número de electrones del sistema.

La DFT se basa en dos teoremas fundamentales demostrados por Hohenberg y Kohn[5]. El primero establece que la energía total de un sistema de electrones en su estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental  $n_0$ ,

$$E[\psi_0] = E[n_0] \quad (2.2)$$

donde  $\psi_0$  es la función de onda del estado fundamental. Esto significa que, para un sistema dado, existe una única densidad electrónica que minimiza la energía total. El segundo teorema además asegura que esta densidad electrónica minimizante es la densidad del estado fundamental del sistema,

$$E[n_0] \leq E[n'] \quad (2.3)$$



Esto quiere decir que, la información completa sobre el sistema se encuentra en su densidad electrónica, y por tanto, no es necesario conocer la función de onda.

La esencia de la DFT es entonces la búsqueda de un funcional de energía que dependa únicamente de la densidad electrónica. Este funcional de energía  $E(n)$  es una función que contiene toda la información del sistema.

Posteriormente, Kohn y Sham[6] plantearon una segunda formulación de la DFT, siendo esta la más utilizada en la práctica para realizar simulaciones. Ellos consideran un sistema ficticio de electrones no interactuantes con la misma densidad  $n(\vec{r})$  que el sistema real de interés. Esto permite aislar todas las interacciones electrón-electrón en un solo término, la energía de intercambio y correlación,  $E_{xc}[n]$ . Entonces, desarrollando la DFT[7], se demuestra que el funcional de la energía se puede escribir como

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.4)$$

donde  $T_s[n]$  es la energía cinética del sistema ficticio de electrones no interactuantes,  $E_{ext}[n]$  la interacción de los electrones con los iones y  $E_H[n]$  la energía electrostática de Hartree, la cual viene dada por la siguiente expresión,

$$E_H = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{s} \frac{n(\vec{r})n(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} \quad (2.5)$$

Kohn y Sham demostraron que un sistema de partículas interactuantes se puede escribir como un sistema de partículas no interactuantes las cuales se moverán en un potencial externo efectivo  $v_{KS}$ , denominado potencial de Kohn y Sham. De esta manera se transforma un sistema de varios cuerpos interactuantes, en un sistema formado por partículas ficticias que no interactúan entre sí pero que se mueven en el potencial efectivo  $v_{KS}$ , el cual incluye todos los efectos de interacción entre las partículas.

Este sistema se puede resolver en términos de orbitales de una sola partícula  $\phi_i$ , los cuales son soluciones autoconsistentes de la ecuación de Schrödinger. Los orbitales satisfacen las ecuaciones

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}[n, \vec{r}] \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

las cuales se resuelven de manera autoconsistente ya que  $v_{KS}$  depende explícitamente de la densidad  $n(\vec{r})$ , la cual se obtiene a partir de los orbitales ocupados

$$n(\vec{r}) = \sum_{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.7)$$

Las expresiones (2.6) y (2.7) son conocidas como las ecuaciones de Kohn-Sham, y con ellas podemos calcular exactamente la energía cinética en el estado fundamental  $T_s$

$$T_s = \int d\vec{r} \sum_{occ} \phi(\vec{r}) * \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\vec{r})\right) \quad (2.8)$$

Por tanto, de la ecuación (2.1) solo nos queda por abordar el término  $E_{xc}[n]$ , para el cual se han desarrollado aproximaciones muy efectivas[8, 9].

En la práctica, se propone una densidad electrónica con la que se halla  $v_{KS}$  y resolviendo la ecuación (2.6) se obtienen los  $\phi_i$ . Con los  $\phi_i$  se calcula una nueva densidad electrónica con la ecuación (2.7) que, si no es consistente con la propuesta inicial, se utiliza como nueva propuesta de densidad electrónica y se comienza de nuevo el proceso hasta alcanzar la convergencia de  $n(\vec{r})$ .

El mayor problema de este método reside en que para sistemas de miles de electrones el proceso de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham puede llevar horas de cálculos computacionales y, si además se quiere estudiar la dinámica del sistema, hay que volver a realizar los cálculos cada vez que se muevan los átomos. Este problema hace que para grandes sistemas, con miles de átomos, este método sea inabordable, lo que aboca al uso de Machine Learning[10] para tratar de agilizar el proceso.

## 2.2. Creación del potencial: Machine Learning

El Machine Learning (ML) es un campo de la inteligencia artificial que ha experimentado un rápido crecimiento en las últimas décadas. El ML se centra en desarrollar algoritmos y modelos que permitan a las máquinas aprender automáticamente a partir de datos, sin ser programadas explícitamente para tareas específicas. En este contexto, aprendizaje se refiere a la capacidad de un sistema para mejorar el desempeño en una tarea específica a medida que se le proporcionan más datos.

En física de materiales, el objetivo final es conseguir información sobre ciertas propiedades de un material. Previamente, se ha hablado del enfoque de la DFT, y los problemas que surgían, siendo el principal el excesivo coste computacional. Para evitar este problema se puede trabajar con diferentes modelos, el más sencillo es utilizar los potenciales interatómicos tradicionales.

Los potenciales interatómicos parametrizan el espacio de configuraciones del sistema, y expresan su energía potencial como una función de las posiciones atómicas. Esta función se puede representar como una hipersuperficie de dimensión  $3N$ , siendo  $N$  el número de átomos del sistema, y se conoce como superficie de energía potencial (PES, potential energy surface)[11]. Una vez conocida la PES, se pueden calcular las fuerzas que actúan sobre cada átomo individual en cualquier configuración atómica como  $\vec{F}_i = -\partial E / \partial \vec{r}_i$ . Durante la creación de estos potenciales se supone la partición de

la energía potencial en energías atómicas individuales  $E = \sum_i E_i$ , y cada una de ellas se puede expresar como una función de las posiciones de los átomos vecinos. Esta partición de la energía solo es válida para interacciones de corto alcance, ya que se ignora la interacción del átomo con el resto de átomos que se consideran muy alejados. La partición de la energía es la que acelera el proceso de calcular la energía total, ya que lo convierte en un procedimiento que escala de manera lineal con el número de átomos  $N$  y permite calcular las energías individuales de forma paralela. Debido a esta gran velocidad en los cálculos, se puede trabajar con sistemas de millones de átomos. Los potenciales tradicionales tienen una base teórica fuerte ya que el potencial surge del entendimiento de la física que hay detrás de las interacciones físicas que rigen el sistema, lo cual les confiere la virtud de la transferibilidad, es decir, la posibilidad de extrapolarlos para datos que se encuentran fuera del dominio de los datos utilizados como referencia.

Pero los potenciales interatómicos tradicionales tienen diversos problemas: su precisión es muy limitada, ya que solo se pueden ajustar pocos parámetros (entre 10 y 20), y se comportan especialmente mal con materiales complejos con diversos tipos de interacciones, como la aleación líquida y desordenada que se quiere estudiar. Para cubrir las deficiencias de este modelo y de la DFT, se hace uso del ML.

El enfoque en la utilización del ML, consiste en olvidarse de las leyes físicas subyacentes, y concentrarse en predecir la PES mediante la interpolación con los datos conocidos, en este caso la base de datos utilizada son los datos recopilados mediante el uso de DFT.

Los potenciales calculados con ML también están basados en considerar solamente las interacciones de corto alcance y la partición de la energía potencial. Sin embargo, en este caso los parámetros utilizados deben ser invariantes bajo las mismas operaciones que la variable que se quiere predecir, en este caso la energía potencial. Por ejemplo, la posición de los átomos no es invariante bajo translaciones, por lo que no es un parámetro válido. Se utilizan unas funciones conocidas como descriptores, funciones que representan los datos de entrada pero manteniendo las invarianzas. La elección adecuada de los descriptores puede tener un gran impacto en el rendimiento y la capacidad predictiva del agortimo utilizado. Se han realizado muchas investigaciones relacionadas con la búsqueda y el desarrollo de descriptores, en este caso se han utilizado descriptores gaussianos desarrollados por Behler y Parrinello en 2007[12], basados en funciones de simetría, radial y angular. Los descriptores gaussianos con simetría radial son de la siguiente forma:

$$G_i^{rad} = \sum_{j \neq i}^N e^{-\eta(r_{ij}-\mu)^2} f_c(r_{ij}) \quad (2.9)$$

donde  $\eta$  es la anchura de la gaussiana,  $\mu$  indica donde está centrada la gaussiana,  $r_{ij}$  la distancia interatómica, y  $f_c(r_{ij})$  una función de corte dada por la siguiente expresión,

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[ \cos\left(\frac{\pi r_{ij}}{r_c}\right) + 1 \right], & \text{si } r_{ij} \leq r_c \\ 0, & \text{si } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.10)$$

con  $r_c$  la distancia de corte, distancia hasta donde se tienen en cuenta los vecinos a la hora de calcular los descriptores.

Por otro lado, los descriptores gaussianos angulares siguen la siguiente expresión,

$$G_i^{ang} = 2^{1-\zeta} \sum_{j \neq i}^N \sum_{k \neq i,j}^N (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\zeta e^{-\eta(r_{ij}-\mu)^2} e^{-\eta(r_{ik}-\mu)^2} e^{-\eta(r_{jk}-\mu)^2} f_c(r_{ij}) f_c(r_{ik}) f_c(r_{jk}) \quad (2.11)$$

donde  $\theta_{ijk}$  es el ángulo que forman los átomos  $i, j, k$ ,  $\lambda$  es igual a  $\pm 1$ , cambiando el máximo del término angular entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$  y  $\zeta$  controla la anchura del término angular.

Dentro del Machine Learning existen muchos algoritmos de aprendizaje. En este estudio se han utilizado las redes neuronales[13]. Las redes neuronales son modelos que emulan de forma simplificada el modo en que el sistema nervioso procesa la información. Su funcionamiento consiste en un número elevado de unidades de procesamiento interconectadas, como si fuesen las neuronas de un cerebro. Las neuronas se encuentran organizadas en capas, en las que cada neurona posee dos funciones, una función lineal que multiplica por pesos los datos de entrada que recibe y los suma, y una función de activación que genera la señal de salida de esa neurona. Esta función de activación no es lineal, lo que hace que las redes neuronales sean no lineales, una característica muy importante ya que les otorga una gran flexibilidad a la hora de aprender cualquier tipo de problema. Otra parte importante de las redes neuronales es el sesgo, el cual se añade al resto de datos que recibe cada neurona. A través del sesgo, se puede ajustar el umbral de activación de la neurona, lo que significa que incluso si todas las entradas son cero, el sesgo puede permitir que la neurona se active y genere una salida distinta de cero. Las capas se clasifican en tres tipos, la capa de entrada, cuyas neuronas reciben los datos de entrada, la capa de salida, cuyas neuronas generan la respuesta o propiedad final y las capas ocultas, las cuales se encuentran entre las dos anteriores y proporcionan parámetros ajustables adicionales y mejoran la flexibilidad del modelo. Como se ha mencionado, las neuronas se conectan con pesos, variables aleatorias que se van ajustando a medida que la red aprende con el entrenamiento.

El funcionamiento de una red neuronal sería el siguiente. La primera capa de neuronas, la de entrada, recibe un grupo de datos, y cada neurona de la capa realiza el conjunto de operaciones arriba indicadas sobre los datos recibidos y emite una señal de salida. Estas señales de salida son los datos que utiliza la segunda capa de neuronas como datos de entrada, y así sucesivamente hasta llegar a la última capa, la capa de salida, donde se genera la respuesta final. En el caso del cálculo de la PES, la capa de salida está formada por una sola neurona que ajusta la respuesta. Al ir iterando este proceso se obtiene cada vez una respuesta que se ajusta mejor a los datos de entrada. En este caso particular, la PES de salida predicha se va ajustando mejor a los datos de entrada obtenidos mediante las simulaciones con DFT.

En este estudio se ha trabajado con el software SIMPLE-NN[14] y la red neuronal utilizada tiene las siguientes características: está formada por 4 capas con 50 neuronas por capa. Las neuronas están totalmente conectadas, esto quiere decir que cada neurona está conectada a todas las neuronas de capa anterior y de la siguiente. De esta forma se pueden usar tensores para representar las operaciones, lo que permite el uso de la GPU, haciendo que los cálculos sean más rápidos. La función de activación utilizada es la tangente hiperbólica. Se han utilizado 78 descriptores gaussianos para cada elemento. De los 78 descriptores, 24 son de tipo radial centrados en cero, es decir, con  $\mu = 0$ , y 54 son angulares, también centrados en cero. Se ha usado una distancia de cutoff  $f_c = 6,0\text{\AA}$  y como función error se ha utilizado

$$\varepsilon = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left( \frac{E^i - E_{\text{DFT}}^i}{N_i} \right)^2 + \frac{\tau_1}{M} \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha=1}^3 \left[ F_{\alpha}^i - (F_{\alpha}^i)_{\text{DFT}} \right]^2 \quad (2.12)$$

siendo  $E^i$  y  $F_{\alpha}^i$  las energías y las fuerzas atómicas predichas y  $E_{\text{DFT}}^i$  y  $(F_{\alpha}^i)_{\text{DFT}}$  las energías y fuerzas atómicas de la base de datos de entrenamiento.

### 2.3. Dinámica molecular: Cálculos previos

Durante las últimas décadas las simulaciones de dinámica molecular (MD, molecular dynamics) se han convertido en una herramienta indispensable para el estudio del comportamiento de las propiedades de los materiales en función de las interacciones y la dinámica de los átomos.

En el presente estudio, el software utilizado para realizar las simulaciones es el LAMMPS [15, 16](Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Antes de comenzar las simulaciones deben fijarse algunos parámetros iniciales que determinen las condiciones del sistema. Se estableció una temperatura de  $T = 950\text{ K}$ , una presión  $p = 1\text{ bar}$  y número total de partículas de la aleación litio-plomo de  $N = 30000$  (Exceptuando el caso de 1000 átomos de He, donde  $N = 29000$ ). Como la aleación es 15,7% Li y 84,3% Pb,  $N_{\text{Li}} = 4710$  y  $N_{\text{Pb}} = 25290$ . Se realizan simulaciones variando la cantidad de átomos de helio presentes en la aleación: 0, 1, 3, 5, 26, 55, 125 y 1000 átomos de helio. Durante las simulaciones se utilizan las fuerzas atómicas obtenidas a partir de la red neuronal para mover los átomos, que en un principio se colocan de manera aleatoria dentro de una caja de lado  $L$ , a las nuevas posiciones tras un paso de tiempo  $dt$ . Se han estudiado los distintos sistemas durante 100000 pasos de tiempo de  $4\text{ fs}$  para la aleación  $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$  y de  $2,5\text{ fs}$  para las aleaciones con helio. Para que el número total de átomos de cada elemento dentro de la caja se mantenga constante se han aplicado condiciones de contorno periódicas, es decir, un átomo que sale por una cara de la caja entra de nuevo por la cara contraria.

En primer lugar es necesario calcular el lado  $L$  correspondiente a cada aleación a las condiciones de presión y temperatura antes mencionadas. Para ello se realizó en cada caso una simulación

*NPT*, es decir, fijando el número de partículas, presión y temperatura. Al realizar esta simulación se obtiene el volumen correspondiente a las condiciones del sistema. La simulación *NPT* se hizo para las aleaciones con 0, 26, 55, 125 y 1000 átomos de helio. Para los casos de 1, 3 y 5 átomos de helio se toma el mismo volumen que para la aleación sin átomos de helio, ya que la concentración de helio en estos casos es realmente pequeña y no genera cambios en el volumen.

Después se realizó una simulación *NVT*, fijando el volumen como el valor obtenido durante la simulación *NPT*. Como resultado de las simulaciones, se han obtenido las trayectorias de las partículas dentro de la caja de lado  $L$ , a partir de las cuales se han calculado una serie de propiedades estáticas y dinámicas de la aleación líquida. A lo largo de todo el estudio, ha trabajado solo con las 90000 últimas configuraciones, ya que en las simulaciones, durante las 10000 primeras configuraciones el sistema está termalizándose, es decir, ajustando su temperatura hasta llegar a la temperatura de 950  $K$ . En la tabla 2.1 se muestran varios datos de las simulaciones realizadas. Entre ellos la densidad numérica volumétrica  $\rho_v$ , definida como

$$\rho_v = \frac{N}{V} \quad (2.13)$$

$N_{He}$	$N$	$\%_{He}$	$\rho_v(\text{\AA}^{-3})$	dt (fs)
0	30000	0	0,029662	4,0
1	30001	0,0033	0,029663	2,5
3	30003	0,0100	0,029665	2,5
5	30005	0,0166	0,029667	2,5
26	30026	0,0866	0,029668	2,5
55	30055	0,1830	0,029675	2,5
125	30125	0,4149	0,029685	2,5
1000	30000	3,3333	0,029726	2,5

Tabla 2.1: Datos de las simulaciones *NVT* realizadas, a partir de las cuales se han calculado las diferentes propiedades estáticas y dinámicas.  $N_{He}$  es el número de partículas de helio.  $N$  es el número total de partículas.  $\%_{He} = (N_{He}/N) \cdot 100$  es la concentración porcentual de He en la muestra.  $\rho_v$  numérica volumétrica.  $dt$  es el paso del tiempo empleado en  $fs$ .

## 2.4. Propiedades fundamentales

Una propiedad esencial para describir el movimiento térmico de un sistema es la densidad numérica[7] definida como

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_i(t)) \quad (2.14)$$

siendo  $N$  el número total de partículas,  $\delta$  la delta de Dirac y  $\vec{R}_i$  la posición de la  $i$ -ésima partícula. La densidad numérica media se expresa con el símbolo  $\rho$ .

### 2.4.1. Propiedades estructurales o estáticas

Se definen como propiedades estructurales o estáticas aquellas que describen propiedades promediadas a lo largo del tiempo.

#### **Función de distribución radial: $g(r)$**

La interacción que existe entre las partículas de un sistema da lugar a la existencia de correlaciones entre ellas. La distribución de las partículas que conforman un sistema líquido no será perfectamente homogénea con un parámetro de celda definido como en el caso de los sólidos, pero tampoco será completamente aleatoria.

La función de distribución radial o función de distribución de pares  $g(r)$ [17] tiene en cuenta estas correlaciones espaciales debidas al potencial de interacción.  $\rho \cdot g(\vec{r})$  es la densidad de probabilidad de encontrar una partícula a cierta distancia  $r$  desde una partícula de referencia en el origen. Se define tal que

$$\rho g(\vec{r}) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{ij}) \right\rangle \quad (2.15)$$

Se puede interpretar la función de distribución radial (FDR)[18] de la siguiente forma: si  $g(r) = 1$ , significa que la densidad de probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $r$  es igual a la densidad promedio del líquido. Si  $g(r) > 1$  la densidad de probabilidad en  $r$  es mayor a la promedio y si  $g(r) < 1$  entonces es menor.

La forma general de la función de distribución radial para un líquido monoatómico denso es la siguiente: Para valores de  $r$  cercanos a 0,  $g(r)$  tomará también un valor prácticamente nulo, esto se debe a que la energía para forzar que dos átomos estén pegados es muy elevada, resultando en un estado muy poco probable. En  $r = r_{max}$ , la FDR presenta un primer pico, siendo esta la distancia a la capa de vecinos más cercana. El segundo pico marca la distancia a la segunda capa de vecinos más cercana y así sucesivamente. Estas oscilaciones que observamos a partir del primer pico se deben a que las partículas del líquido se agrupan en clusters, imitando a las celdas de vecinos de los cristales. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre en los cristales, en la FDR de un fluido podemos observar que incluso en las regiones de probabilidad baja existe una cierta densidad de partículas debido a que los fluidos no poseen una estructura fija como los cristales. Esta es una característica que distingue a los fluidos de los sólidos, y provoca que las posibilidades de difusión aumenten en gran medida. Las oscilaciones de la FDR van decreciendo hasta que  $r$  sobrepasa el rango de correlaciones, normalmente una distancia varias veces mayor que el diámetro atómico, punto a partir del cual  $g(r)$  es prácticamente 1, significando que el sistema se comporta como un continuo sin estructura.

Para el caso de líquidos de varios componentes, la FDR se descompone en conjuntos de pares de elementos, con unas características muy similares a las comentadas para el caso de un líquido monoatómico.

**Factor de estructura estática:  $S(q)$**

El factor de estructura estática es una herramienta valiosa para analizar la organización microscópica de los átomos en un líquido, ya que es una cantidad que se puede obtener experimentalmente. Denotado como  $S(q)$ , el factor de estructura estática se puede construir a partir de  $g(\vec{r})$ . Se define de la siguiente manera

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{q}) \rho(-\vec{q}) \rangle \quad (2.16)$$

donde  $q$  es el vector de onda y  $\rho(\vec{q})$  es la transformada de Fourier de  $\rho(\vec{r})$

$$\rho(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_j}$$

Desarrollando la ecuación (2.16),

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho \int [g(\vec{r}) - 1] e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.17)$$

Si el sistema es isótropo  $S(\vec{q}) = S(q)$ , y la expresión 2.17 pasa a ser

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (2.18)$$

La interpretación del factor de estructura estática implica analizar los picos y valles de  $S(q)$ . Los picos en  $S(q)$  indican la presencia de estructuras ordenadas o correlaciones en la distribución de partículas a ciertas longitudes de onda  $2\pi/q$ . La posición y la intensidad de estos picos proporcionan información sobre la organización del líquido a nivel atómico o molecular. La forma de  $S(q)$  en líquidos simples es muy similar a la de  $g(r)$ , apareciendo un pico de mayor amplitud en  $q_{peak} = \frac{2\pi}{r_{max}}$ , seguido de oscilaciones que se van a atenuando a medida que  $q$  aumenta. A pequeñas longitudes de onda, es decir, para grandes  $q$ ,  $g(r)$  es ínfimo y la contribución en la ecuación (2.18) de la integral es prácticamente 0, por lo que,  $S(q) \rightarrow 1$ . Por otro lado, cuando  $q \rightarrow 0$ , es decir, a grandes distancias, la función  $S(q)$  refleja un promedio de ciertas características importantes de  $g(r)$ , entre ellas, el comportamiento asintótico hacia la unidad de  $g(r)$  que se mencionó previamente. Entonces, se espera que  $S(0)$  este relacionado con alguna propiedad macroscópica del sistema.

En experimentos de dispersión de rayos X o neutrones, el factor de estructura estática se determina midiendo la sección eficaz en función de la dispersión angular de las ondas incidentes. El análisis de los patrones de dispersión permite obtener información sobre la estructura a escala nanométrica.



En líquidos formados por varios componentes, al igual que la FDR, el factor de estructura estática se descompone en conjuntos de pares de elementos, con unas características muy parecidas a las comentadas para un líquido monoatómico.

### 2.4.2. Propiedades dinámicas

Se denominan propiedades dinámicas a aquellas que describen como cambia el sistema a lo largo del tiempo.

El estudio de las propiedades dinámicas de la aleación se va a basar principalmente en el cálculo del coeficiente de difusión de las diferentes partículas del sistema.

#### Coeficiente de difusión

El coeficiente de difusión es una medida de la rapidez con la que las partículas se dispersan en un fluido debido al movimiento térmico aleatorio y a los choques con el resto de partículas del sistema. El coeficiente de difusión puede ser obtenido de diversas maneras. En este estudio se ha calculado a partir de su relación con las dos siguientes magnitudes dependientes del tiempo, el desplazamiento cuadrático medio y la función de correlación de velocidades.

Se define el desplazamiento cuadrático medio  $R^2(t)$  de la partícula  $i$ -ésima como

$$R^2(t) = \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2.19)$$

$R^2(t)$  es una magnitud que mide la distancia promedio que recorre un átomo a lo largo de un intervalo de tiempo  $t$ . Esta función al principio sigue un comportamiento cuadrático, mientras el átomo se comporta como una partícula libre, que después se transforma en un comportamiento lineal, debido a que el átomo entra en la fase de comportamiento difusivo.

La función de correlación de velocidades  $Z(t)$  de la partícula  $i$ -ésima moviéndose a través de un fluido se define como

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}_i(t) \vec{v}_i(0) \rangle \quad (2.20)$$

y es una medida de la proyección de la velocidad en un instante  $t$  sobre su velocidad en el instante inicial,  $t = 0$ . Esta función proporciona información sobre la persistencia de las correlaciones entre las velocidades de una partícula a lo largo del tiempo. Si la función decae rápidamente, es que las velocidades de la partícula están poco correlacionadas entre sí en distintos instantes de tiempo, sin embargo, si la función decae de manera más pausada, existirá una mayor persistencia en las correlaciones de velocidad.

El valor para el instante inicial,  $Z(t = 0)$ , se determina conforme al teorema de equipartición de la energía:

$$Z(t = 0) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}_i^2(0) \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (2.21)$$

y para velocidades a tiempos largos, es decir, cuando  $t$  tienda a infinito, se espera que ya no exista correlación con la velocidad inicial, por lo que:

$$Z(t \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.22)$$

La relación del desplazamiento cuadrático medio con el coeficiente de difusión  $D$  viene dada por la ecuación de Einstein para la difusión:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle}{t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{R^2(t)}{t} \quad (2.23)$$

Por otro lado, es posible conectar  $R^2(t)$  con la función  $Z(t)$ . Para ello, se parte de que

$$\vec{r}(t) - \vec{r}(0) = \int_0^t \vec{v}(t') dt' \quad (2.24)$$

Se eleva al cuadrado y se promedia la integral (2.24) sobre todas las condiciones iniciales, obteniendo

$$\begin{aligned} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle &= \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle \vec{v}(t_2) \cdot \vec{v}(t_1) \rangle = \\ &= 3 \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 Z(t_2 - t_1) = 6 \int_0^t dt_1 \int_0^{t-t_1} dt_2 Z(t_2 - t_1) = \\ &= 6 \int_0^t d\tau \int_0^{t-\tau} dt_1 Z(\tau) = 6 \int_0^t d\tau (t - \tau) Z(\tau) \end{aligned} \quad (2.25)$$

donde se han utilizado las propiedades de simetría respecto a la inversión del tiempo y la invarianza bajo traslaciones temporales. Finalmente, se llega a la expresión que relaciona el coeficiente de difusión con  $Z(t)$

$$D = \int_0^\infty dt Z(t) \quad (2.26)$$

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

En este capítulo se van a presentar los resultados obtenidos. En primer lugar las propiedades estáticas y dinámicas para las aleaciones con 0, 1, 3, 5, 26, 55 y 125 átomos de helio, y después las burbujas que se forman en el caso de los 1000 átomos de helio debido a la tendencia a agregarse de estos.

### 3.1. Propiedades estáticas

Para analizar los datos, se separan las concentraciones en dos grupos: el primero, formado por las concentraciones de 1, 3 y 5 átomos de helio; y segundo, formado por las de 26, 55 y 125; y todas ellas se van a comparar con el caso en el que hay 0 átomos de helio en la aleación. Esta separación se realiza para observar el efecto que tiene el hecho de que los átomos de helio interactúen entre sí, cosa que no ocurre en el primer grupo debido a que la proporción de átomos de helio en la aleación es minúscula.

#### 3.1.1. Función de distribución radial

Se muestran los datos obtenidos para las funciones de distribución radial parciales. Como en el sistema hay tres elementos, existen seis combinaciones:  $g_{\text{LiLi}}(r)$ ,  $g_{\text{PbPb}}(r)$ ,  $g_{\text{HeHe}}(r)$ ,  $g_{\text{LiPb}}(r)$ ,  $g_{\text{LiHe}}(r)$ ,  $g_{\text{PbHe}}(r)$ .

Analizando la Figura 3.1, los átomos de litio tienen una mayor tendencia a estar cerca de otros átomos de plomo, ya que aunque la distancia a la que se encuentra el primer pico es muy similar, el pico es más alto. En el caso de los átomos helio, es posible observar una ligera propensión a situarse más cerca de los átomos de litio que de los de plomo.

En este caso, calcular la función de distribución radial de los átomos de helio respecto a otros átomos de helio no tiene mucho sentido, ya que para las concentraciones de 0 y 1 átomo de helio no se puede calcular, y para las de 3 y 5 átomos las concentraciones son tan bajas que los átomos de helio prácticamente no interactúan entre sí. En la gráfica de los 3 átomos de helio se puede ver esta interacción nula y para los 5 átomos solo algo de ruido, pero nada reseñable.

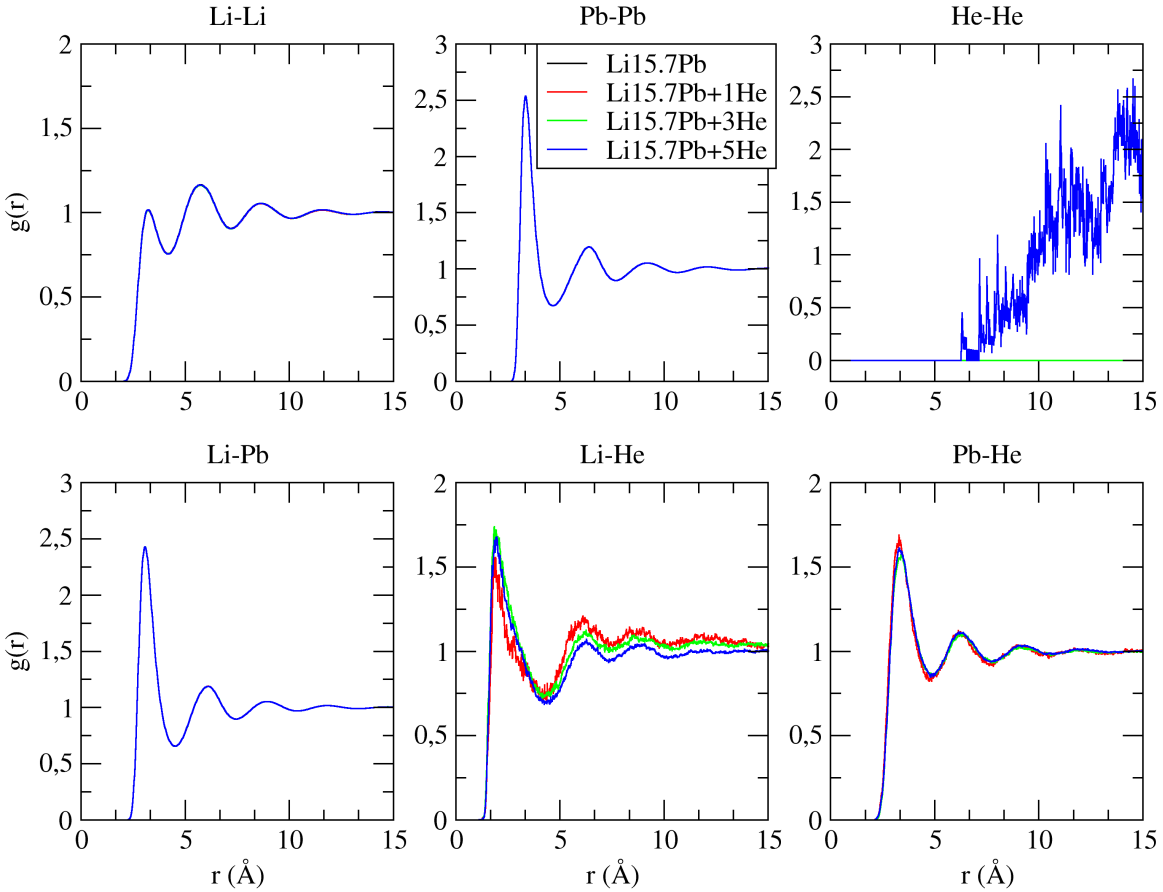


Figura 3.1: Funciones  $g(r)$  con He atómico

Para el grupo de mayores concentraciones de helio, los átomos de litio conservan esa tendencia de permanecer cerca de átomos de plomo que se observaba para menores concentraciones de helio. Pero, respecto a los átomos de helio se pueden percibir diferencias muy claras. Estos cambios se deben a que el aumento en la proporción de helio provoca que las partículas de helio interactúen entre sí. En  $g_{\text{HeHe}}(r)$  se observa que esta interacción se produce de forma que los átomos de helio se juntan formando clusters, grupos de átomos de helio. Esto a su vez es la causa del cambio que se produce en las funciones  $g(r)$  de los átomos de litio y plomo respecto del helio, las cuales disminuyen al aumentar la concentración de helio. La explicación de este suceso es que al formarse clusters de átomos de helio, las partículas en el interior de la agrupación solo están rodeadas por otros átomos de helio, disminuyendo en consecuencia la interacción del helio con los átomos de litio y plomo, hecho que se observa en esta disminución de las  $g(r)$ .

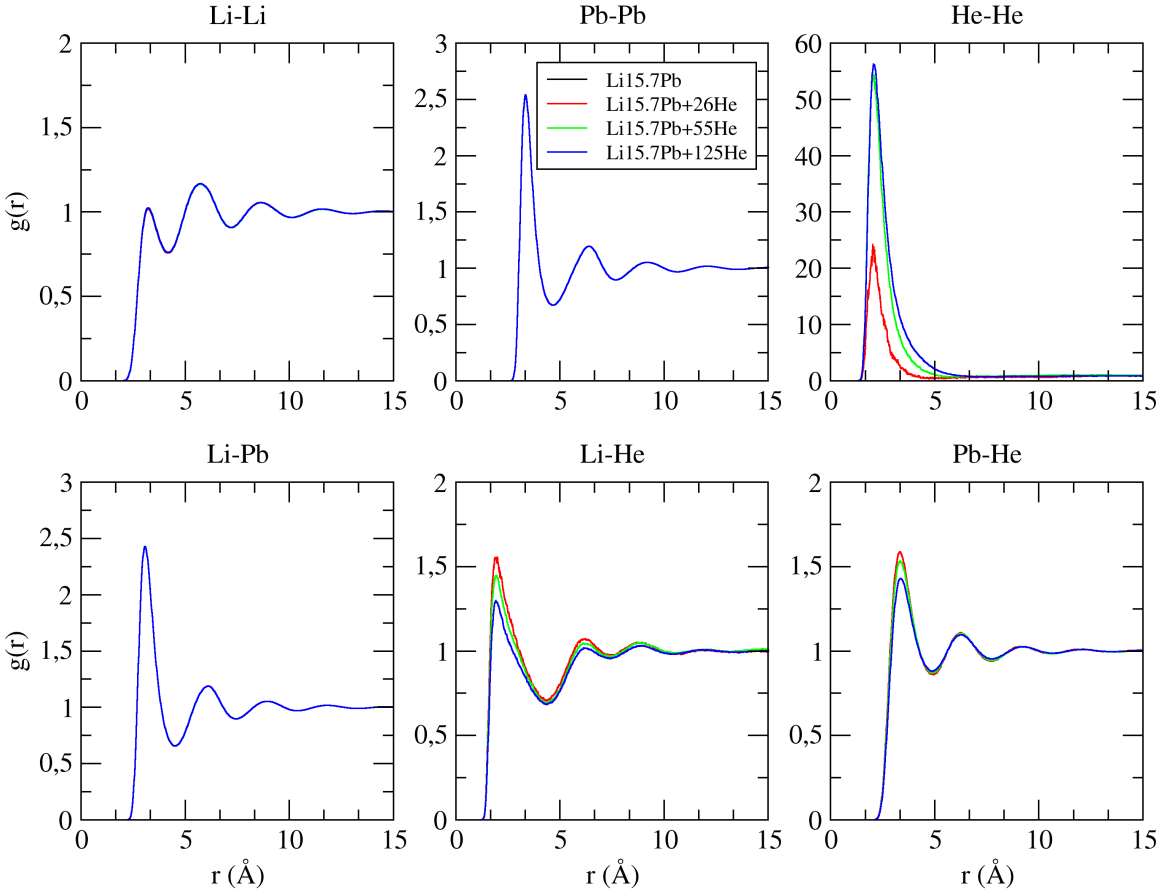


Figura 3.2: Funciones  $g(r)$  con He agrupado en clusters

### 3.1.2. Factor de estructura

Se muestran los resultados obtenidos para los factores de estructura parciales. Al igual que para  $g(r)$  existen seis combinaciones:  $S_{\text{LiLi}}(q)$ ,  $S_{\text{PbPb}}(q)$ ,  $S_{\text{HeHe}}(q)$ ,  $S_{(\text{LiPb})}(q)$ ,  $S_{\text{LiHe}}(q)$ ,  $S_{\text{PbHe}}(q)$ . En el cálculo del factor de estructura se puede observar una de las grandes ventajas que ofrece el ML respecto a la DFT, y es que al ser  $q = 2\pi/r$ , el poder trabajar con simulaciones de mayor tamaño hace que sea posible obtener datos de  $S(q)$  para valores de  $q$  más pequeños.

El mayor interés del factor de estructura es la posibilidad de comparar los resultados obtenidos con resultados experimentales, ya que todas las propiedades físicas de los materiales se miden en la red recíproca, así que aunque no se puedan sacar conclusiones añadidas de la aleación respecto de las aportadas con el cálculo de  $g(r)$ , estos resultados se pueden comparar con medidas realizadas en laboratorio.

En la Figura 3.3 se observa que las funciones  $S_{\text{HeHe}}(q)$  para 1, 3 y 5 átomos de helio permanecen

con valores prácticamente constantes en torno a la unidad, esto indica que para estas cantidades de helio no se forman clusters. Sin embargo, en la Figura 3.4 se puede visualizar un pico para valores pequeños de  $q$ , que señalan la agregación de los átomos de helio.

Para el sistema con las tres componentes (Li, Pb y He) no hay medidas experimentales, ni de rayos X ni de neutrones, por lo que no se puede comparar el resultado obtenido con los experimentos. Pero para la aleación pura sí, y la comparación con esos datos es excelente, coincidiendo con los resultados vistos en el estudio con DFT [4].

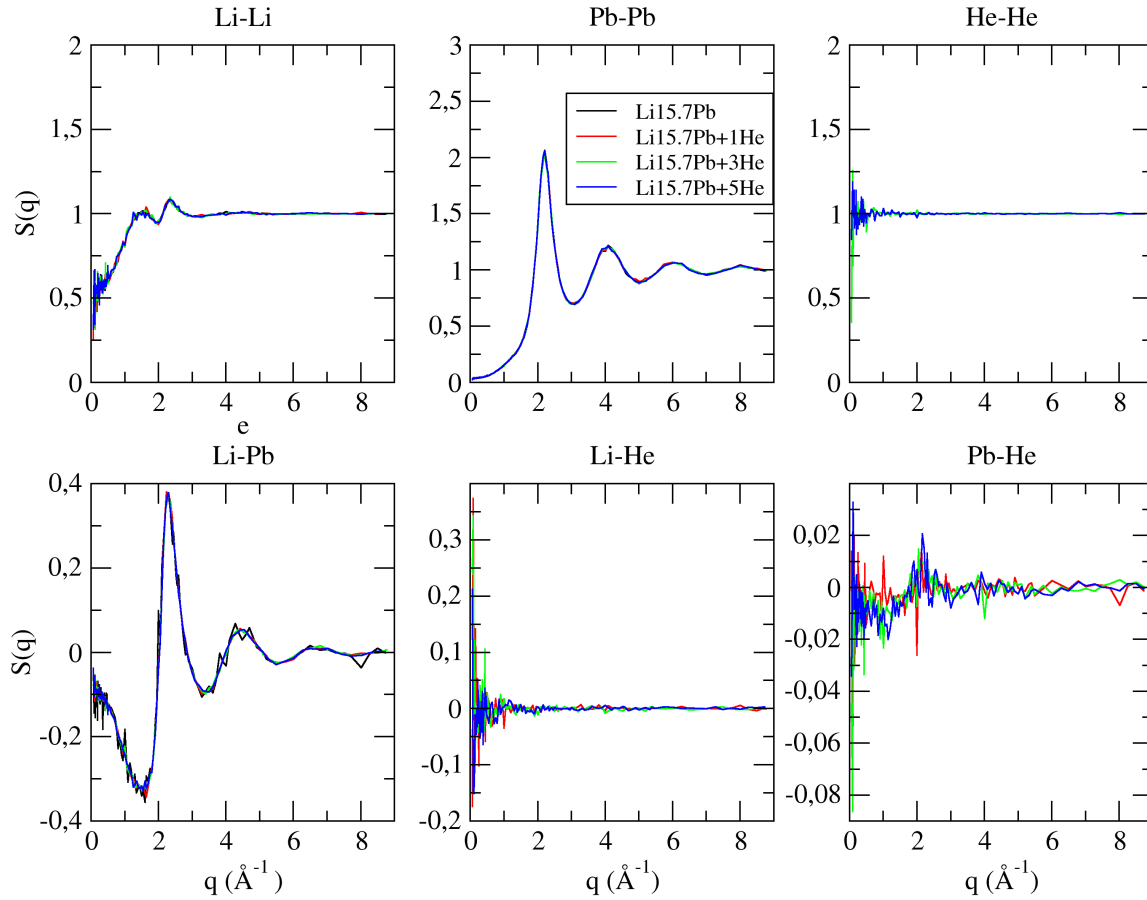


Figura 3.3:  $S(q)$  con He atómico

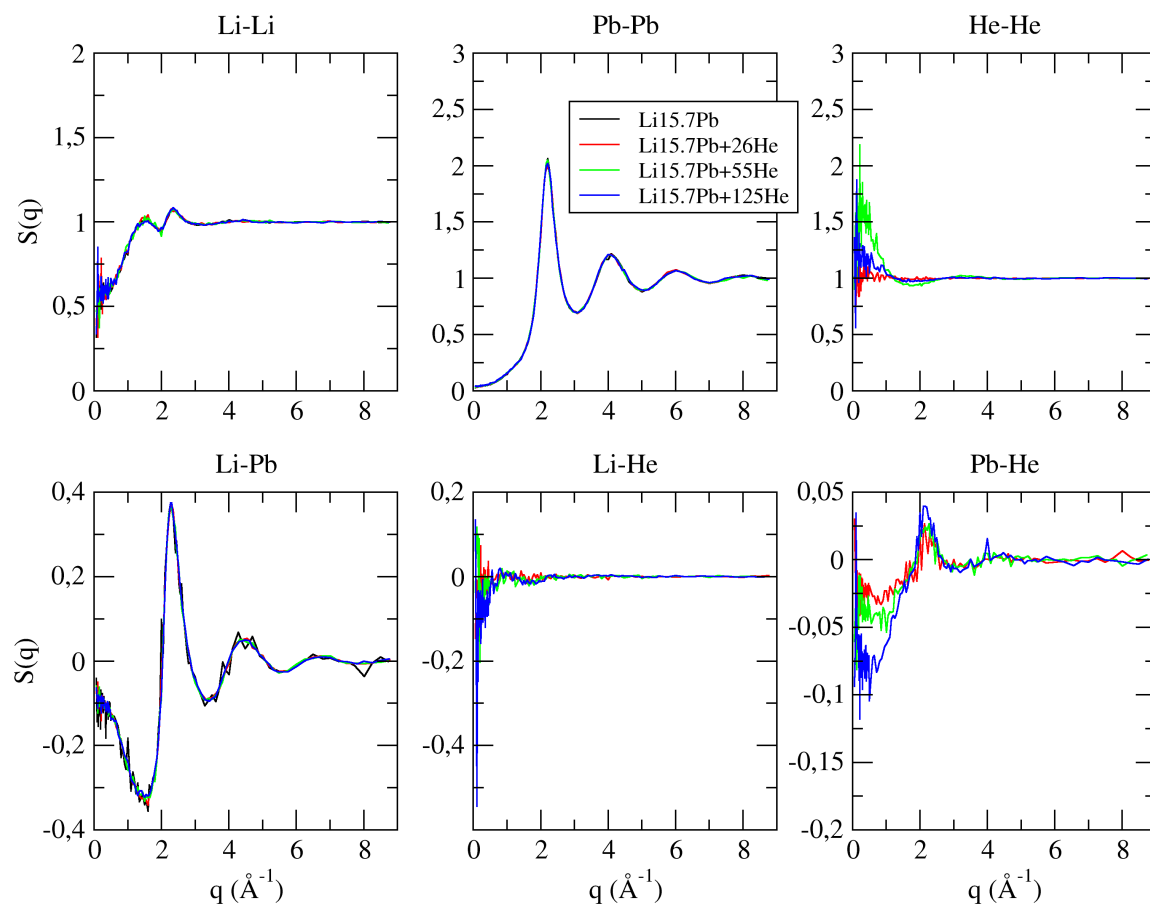


Figura 3.4:  $S(q)$  con He agrupado en clusters

## 3.2. Propiedades dinámicas: coeficientes de difusión

### 3.2.1. Desplazamiento cuadrático medio

Los datos del desplazamiento cuadrático medio han sido obtenidos utilizando dos programas. El primer programa separa las configuraciones de los aproximadamente 30000 átomos totales en ficheros con grupos de 2000 átomos, es decir, crea ficheros con las trayectorias que siguen 2000 átomos (el último grupo no llega a los 2000 átomos, está formado por los átomos sobrantes de los 30000, y corresponden a los átomos de helio). Esto se hace para no saturar la memoria RAM del ordenador al ejecutar el segundo programa. Este segundo programa se aplica sobre cada fichero creado previamente. Su funcionamiento consiste en calcular  $R^2(t)$  utilizando la ecuación (2.19). Para ello, en primer lugar, el programa lee las posiciones de cada partícula en las 90000 configuraciones con las que se trabaja, y se establece qué configuración toma como instante inicial y cuál toma como instante final. Por ejemplo, en este caso se ha elegido que vaya tomando la configuración inicial cada 40 configuraciones, y que calcule  $R^2(t)$  durante 2000 configuraciones, lo cual corresponde a un

intervalo de tiempo de 0,500 ns. Por último el programa hace el promedio de las funciones  $R^2(t)$  calculadas. Se procede de esta forma para tener un mayor número de funciones a la hora de hacer el promedio y así poder hacer mejor estadística.

Después de aplicar este segundo programa en todos los ficheros, se hace la media de todas las funciones obtenidas para cada elemento, dando lugar a los resultados que se observan en la Figura 3.5. Haciendo uso de la expresión (2.23), se derivan las funciones y se ajustan estas derivadas a una recta constante. Por último, se dividen las constantes entre 6 y se obtienen los coeficientes de difusión. Estos se muestran en la Tabla 3.1.

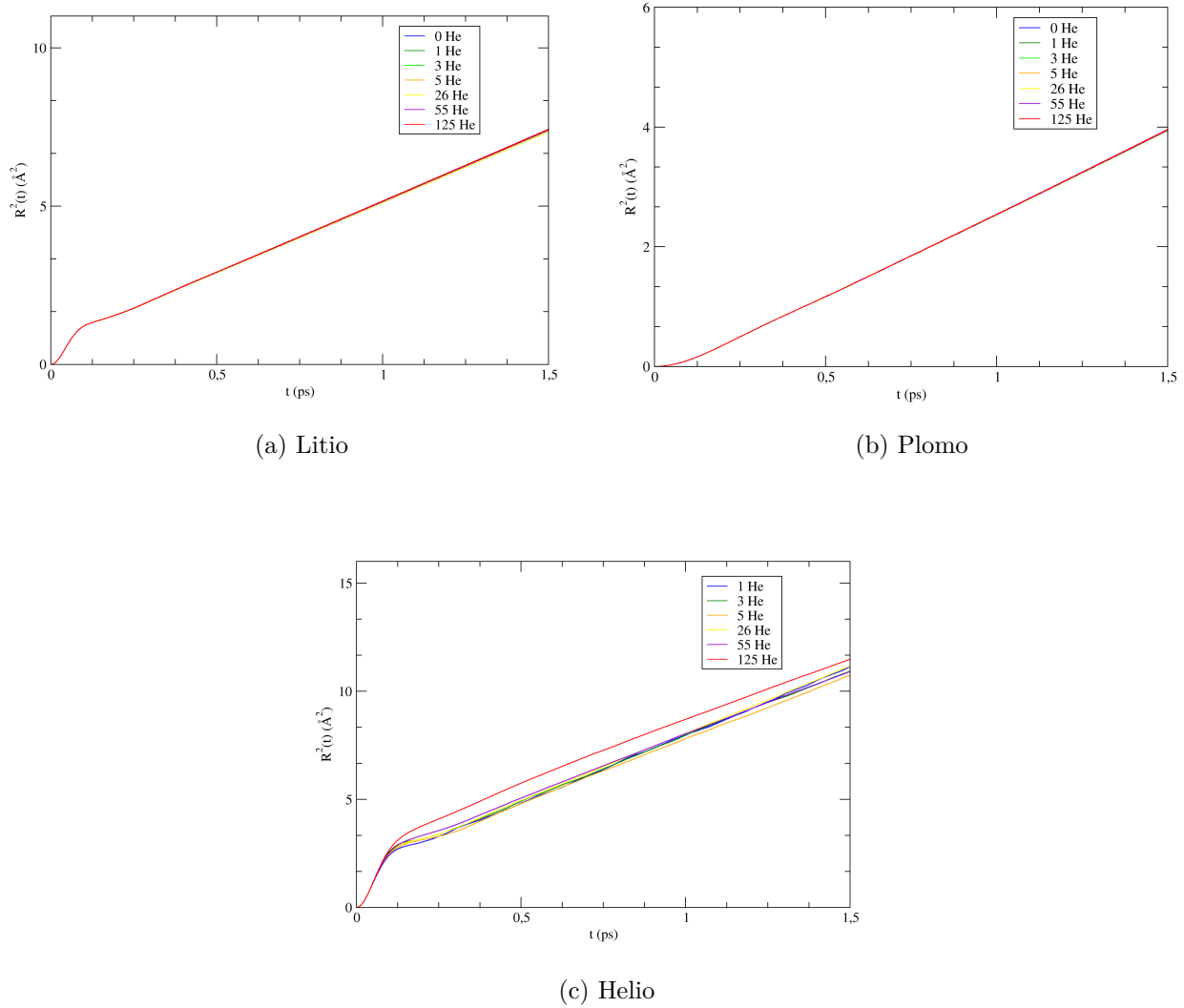


Figura 3.5: Funciones  $R^2(t)$  para cada elemento

Se puede observar que para los átomos de litio y de plomo que el cambio en la cantidad de átomos de helio presentes en la aleación no afecta en su desplazamiento cuadrático medio. Es interesante analizar el caso del helio, donde se puede observar un cambio significativo en la función correspondiente a los 125 átomos de helio. El tiempo durante el que el comportamiento de la

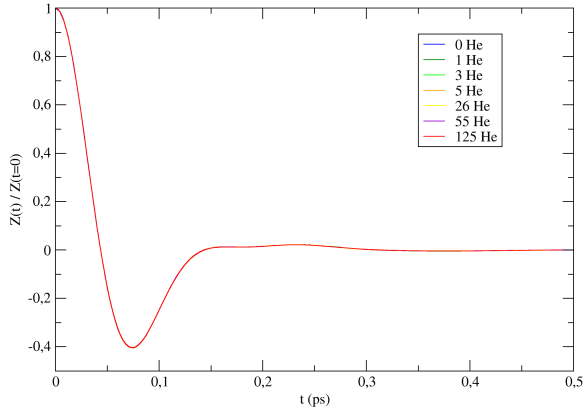


función es cuadrático es más largo que para cantidades de helio menores y la pendiente del posterior comportamiento lineal es menor. Lo primero, indica que las agrupaciones formadas por los átomos de helio provocan que tarde más tiempo en alcanzar el comportamiento difusivo. Por otro lado, se ha visto previamente que el valor del coeficiente de difusión es directamente proporcional a la pendiente de  $R^2(t)$  en su fase lineal, por lo que se puede deducir que el valor de  $D$  será menor, como luego se podrá ver en la Tabla 3.1.

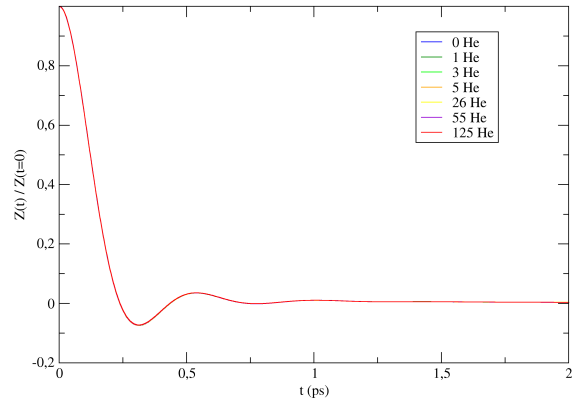
### 3.2.2. Función de correlación de velocidades

Los datos de la función de correlación de velocidades han sido obtenidos de forma muy similar a los del desplazamiento cuadrático medio. Se utilizan los mismos ficheros con las configuraciones ya separadas en grupos de 2000 átomos que se usaron para el cálculo de  $R^2(t)$ . El programa utilizado para el cálculo de  $Z(t)$  en primer lugar lee la posición de cada átomo en las 90000 configuraciones, y utiliza las coordenadas de las partículas en configuraciones sucesivas para calcular las velocidades de las partículas en cada dirección (x, y, z). Estas velocidades se calculan dividiendo las diferencias de las coordenadas en la configuración anterior y posterior entre el tiempo transcurrido entre esas configuraciones. Al igual que en el caso del cálculo de  $R^2(t)$ , se establece qué configuración toma como instante inicial y cuál toma como instante final, y haciendo uso de la ecuación (2.20) se calculan las  $Z(t)$  que posteriormente se promedian. En este caso, se ha elegido que tome la configuración inicial cada 40 configuraciones, y que calcule  $Z(t)$  durante 1400 configuraciones, un intervalo de tiempo de 0,35 ns. Por último, para poder analizar los resultados obtenidos, se normalizan dividiendo las  $Z(t)$  por  $Z(0)$ , calculada con el teorema de equipartición (2.21).

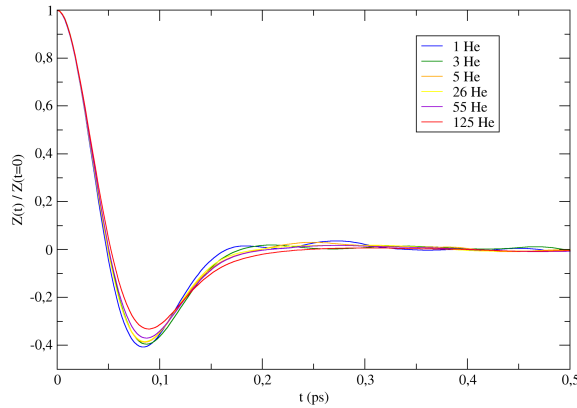
Una vez se ha aplicado este programa en todos los ficheros, se calcula la media de todas las funciones correspondientes a cada elemento, dando lugar a los resultados de la Figura 3.6. Para calcular los coeficientes de difusión se hace uso de la ecuación (2.26), es decir, se integra, y se ajustan los resultados obtenidos a rectas constantes. Por último, se multiplican estas constantes por  $Z(0)$ , ya que habíamos normalizado los resultados, dando lugar a los coeficientes de difusión. Los coeficientes de difusión se muestran en la Tabla 3.1.



(a) Litio



(b) Plomo



(c) Helio

Figura 3.6: Funciones  $Z(t)/Z(0)$  para cada elemento

Analizando la Figura 3.6 se observa que, al igual que en el caso de  $R^2(t)$ , la presencia de un mayor número de átomos de helio no provoca cambios en las funciones  $Z(t)$  del litio y el plomo. Se puede estudiar en las funciones  $Z(t)$  el fenómeno físico de la retrodispersión (backscattering), fenómeno en el que las ondas y partículas, al interactuar con una superficie o un medio, cambian de dirección y regresan en la dirección opuesta a la que venían originalmente (por eso  $Z(t)$  adquiere valores negativos). Se puede ver que los mínimos de las funciones del litio y del helio son más bajos que los del plomo. Esto se debe a que los átomos de litio y helio son menos másicos que los del plomo, por lo que al chocar con otras partículas, que habitualmente serán átomos de plomo debido a que se encuentra en mayor proporción, los átomos de litio y helio saldrán rebotados con velocidades mucho mayores que los átomos de plomo.

Si observamos con más detalle la Figura 3.6c, se observa que cuanto mayor es la cantidad de átomos de helio, el mínimo de la función  $Z(t)$  es más alto. Aquí se puede observar otra prueba de la

agrupación de los átomos de helio, sobre todo para el caso de los 125 átomos, ya que este aumento en el mínimo significa un aumento de la masa, debido a los grupos que tienden a formar los átomos de helio.

$N_{He}$	$D_{R^2}$ ( $\text{\AA}^2/ps$ )	$D_Z$ ( $\text{\AA}^2/ps$ )	$D$ ( $\text{\AA}^2/ps$ )
0	0,769	0,766	$0,767 \pm 0,002$
1	0,765	0,759	$0,762 \pm 0,002$
3	0,761	0,760	$0,760 \pm 0,001$
5	0,759	0,755	$0,757 \pm 0,002$
26	0,766	0,760	$0,763 \pm 0,003$
55	0,767	0,758	$0,762 \pm 0,004$
125	0,770	0,768	$0,769 \pm 0,001$

(a) Litio

$N_{He}$	$D_{R^2}$ ( $\text{\AA}^2/ps$ )	$D_Z$ ( $\text{\AA}^2/ps$ )	$D$ ( $\text{\AA}^2/ps$ )
0	0,507	0,495	$0,501 \pm 0,006$
1	0,494	0,482	$0,488 \pm 0,006$
3	0,493	0,482	$0,488 \pm 0,006$
5	0,494	0,483	$0,488 \pm 0,006$
26	0,494	0,483	$0,488 \pm 0,006$
55	0,494	0,483	$0,488 \pm 0,006$
125	0,496	0,485	$0,490 \pm 0,006$

(b) Plomo

$N_{He}$	$D_{R^2}$ ( $\text{\AA}^2/ps$ )	$D_Z$ ( $\text{\AA}^2/ps$ )	$D$ ( $\text{\AA}^2/ps$ )
1	1,11	0,98	$1,05 \pm 0,06$
3	0,95	0,91	$0,93 \pm 0,02$
5	1,04	1,15	$1,09 \pm 0,05$
26	1,03	0,98	$1,01 \pm 0,02$
55	0,97	0,99	$0,98 \pm 0,01$
125	0,91	0,93	$0,92 \pm 0,01$

(c) Helio

Tabla 3.1: Resultados obtenidos del cálculo de los coeficientes de difusión para los átomos de los tres elementos.  $D_{R^2}$  son los coeficientes de difusión calculados a partir de  $R^2(t)$ ,  $D_{Z(t)}$  son los coeficientes de difusión calculados a partir de  $Z(t)$  y  $D$  el promedio de ambos.

En la Tabla 3.1 se observa que los coeficientes de difusión para el litio y el plomo casi no se ven afectados al añadir partículas de helio a la aleación, al menos en estas cantidades. Esto se podía deducir de las funciones de  $R^2(t)$  y  $Z(t)$ , ya que son prácticamente idénticas para todas las

concentraciones de helio. Para el caso de los coeficientes de difusión del helio, se puede percibir que estos tienden a disminuir al aumentar el número de partículas de helio.

### 3.3. Burbujas de helio

En este epígrafe se va a tratar con profundidad el punto principal de este estudio, las burbujas de helio. En primer lugar se comprobará si se forman o no estas burbujas, aunque partiendo de investigaciones previas[3, 19, 20] y de los resultados obtenidos en epígrafes anteriores, se puede presuponer que sí ocurre este fenómeno. Después se analizará como se distribuyen los átomos de litio y plomo alrededor de las burbujas.

Las burbujas de helio se forman cuando existe una tendencia en los distintos átomos de helio de juntarse y permanecer unidos. Se ha podido observar que, efectivamente, esta tendencia existe. Para un estudio más profundo, observamos directamente las posiciones de los 1000 átomos de helio en 100000 configuraciones, separadas entre ellas por un paso de tiempo  $dt = 2,5 ps$ , de esta forma se puede verificar que, aunque en los instantes iniciales estos se encuentren dispersos y separados entre sí, se van formando clusters o grupos cada vez más grandes, dando lugar en los instantes finales a una sola burbuja de helio. Se puede observar la evolución de como se van agrupando los átomos de helio a lo largo del tiempo en la Figura 3.7. Se puede ver directamente la posición de los átomos de helio dentro de la caja en las representaciones realizadas con el software Ovito[21] en la Figura 3.8. La proporción de helio es del 3,3333 %, esta es una proporción excesivamente grande y que en ningún caso va a aparecer experimentalmente, pero así se fuerza poder ver el fenómeno utilizando tiempos muchos más pequeños.

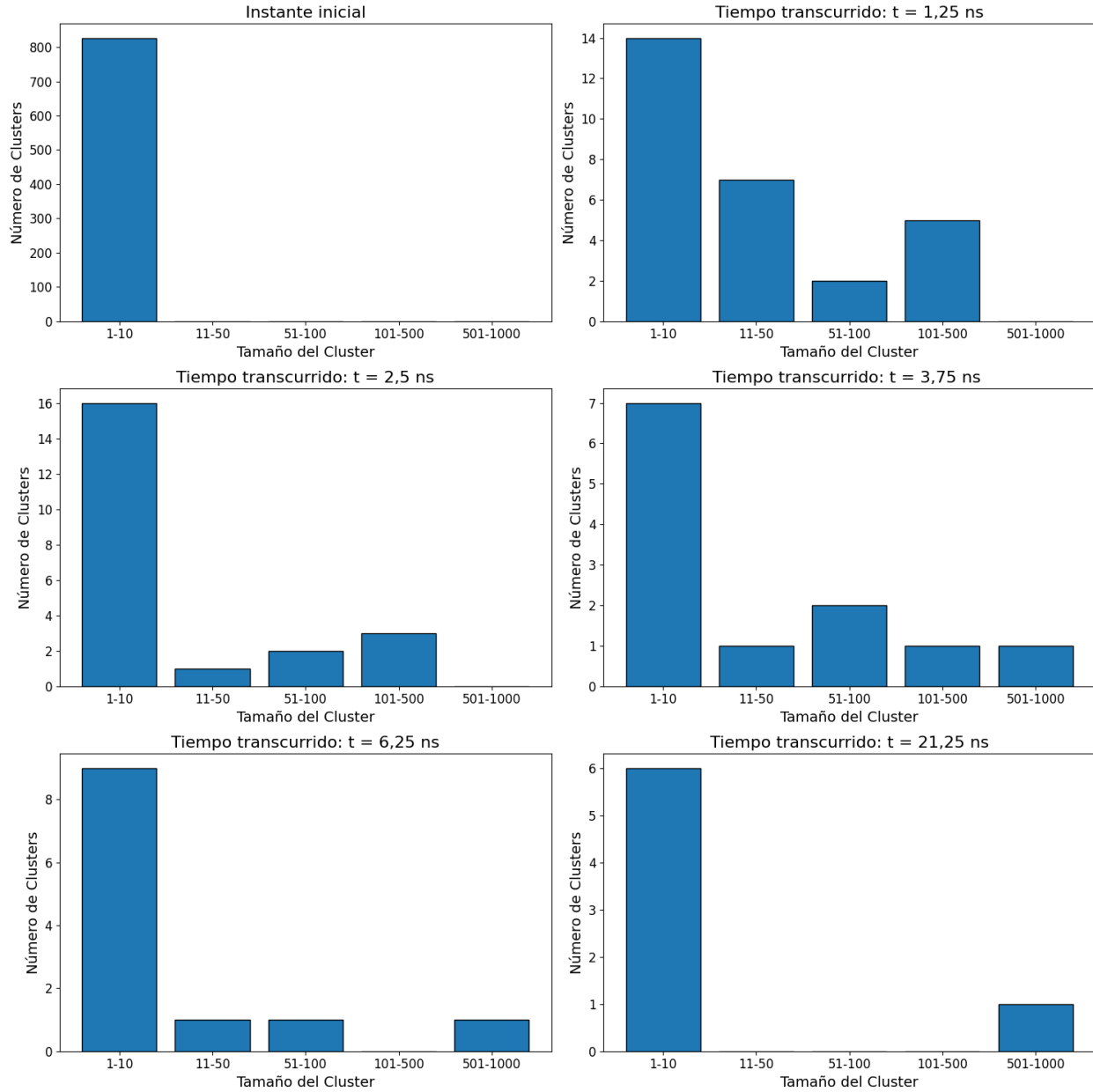
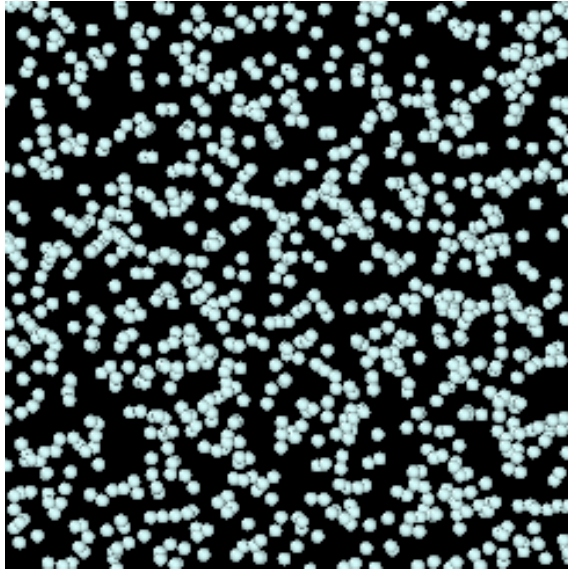
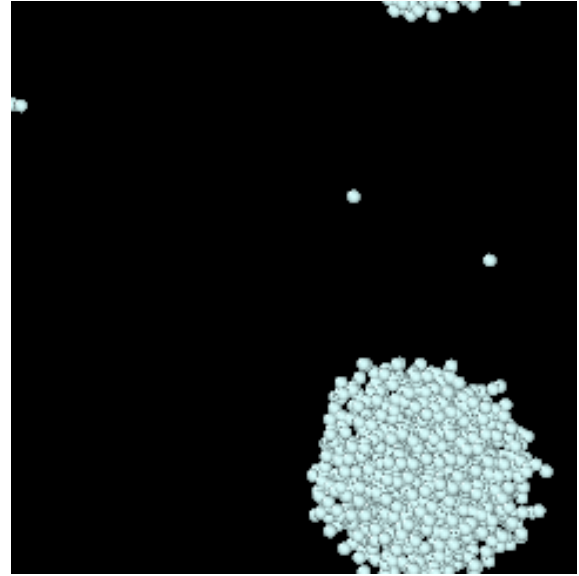


Figura 3.7: Histogramas que muestran la cantidad de clusters de átomos de helio que hay, separados en rangos de tamaño, para seis instantes de tiempo

En el histograma correspondiente al instante inicial hay 827 clusters, todos ellos de 1 a 10 partículas, siendo la inmensa mayoría átomos de helio sueltos. En el instante de tiempo  $t = 6,25 ns$  nos encontramos ya dos grandes burbujas, una de 73 átomos de helio y la más grande de 900. Finalmente, en el instante de tiempo  $t = 21,25 ns$ , prácticamente todos los átomos de helio se han congregado en una burbuja, de 994 átomos de helio.



(a) Instante inicial,  $t = 0 \text{ ns}$



(b)  $t = 21,25 \text{ ns}$

Figura 3.8: Representación hecha con el software Ovito de las posiciones de los átomos de helio en dos instantes de tiempo para la aleación con 1000 átomos de helio. La primera imagen corresponde al instante inicial, donde todos los átomos de helio se encuentran dispersos. La segunda al instante  $t = 21,25 \text{ ns}$ , momento en el que prácticamente todos los átomos de helio se han juntado formando una burbuja.

También resulta interesante determinar si existe alguna tendencia entre los distintos elementos de la aleación para agruparse alrededor de la burbuja de helio. ¿Tenderán a rodearla más átomos de litio que de plomo?, ¿Será al revés y la rodearán más átomos de plomo que de litio?, ¿O la distribución será uniforme sin que exista un elemento privilegiado?

Para responder a estas preguntas se ha calculado el perfil de densidad  $\rho(r)$  de cada elemento respecto al centro de masas de la burbuja de helio. Representando gráficamente los tres perfiles de densidad se obtiene la Figura 3.9.

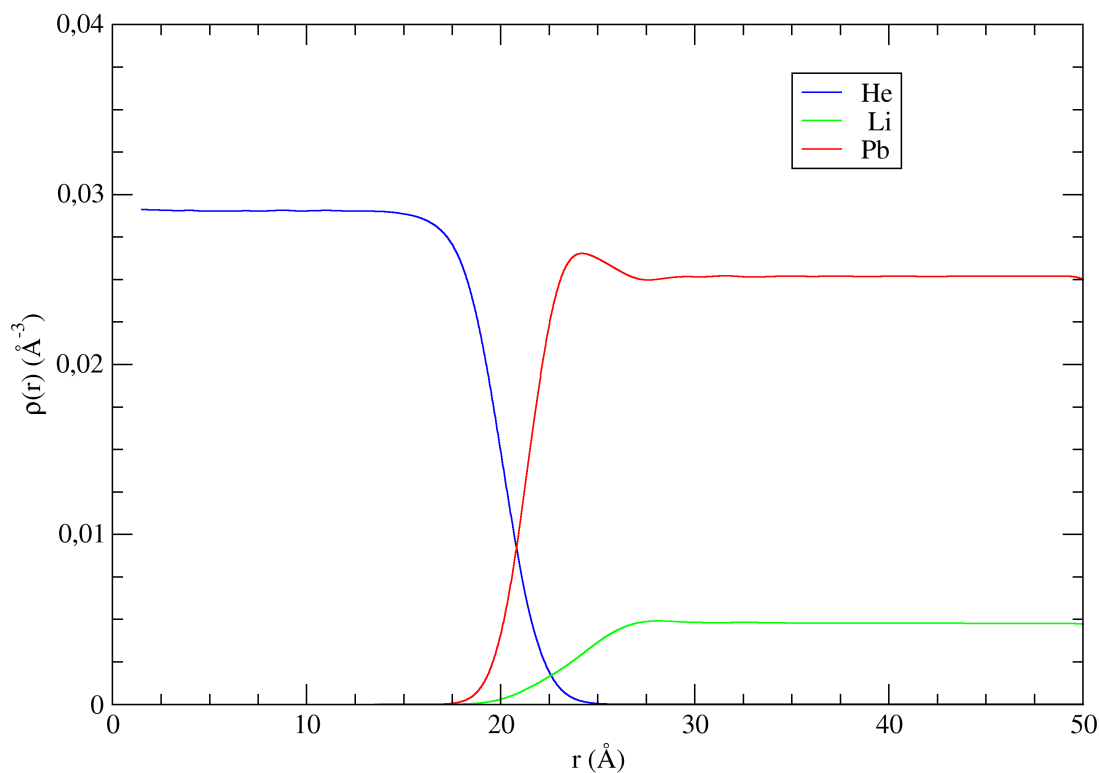


Figura 3.9: Funciones  $\rho(r)$  de los tres elementos respecto al centro de masas de la burbuja de He

Analizando los perfiles se puede ver que en su mayoría son los átomos de plomo los que rodean la burbuja de helio, pero esto se puede deber simplemente a que en la aleación el porcentaje de átomos de plomos es mucho mayor que el de átomos de litio, lo que se desea comprobar es si hay algún cambio significativo en la distribución de estas partículas por la existencia de la burbuja de helio. Entonces, se multiplican las funciones  $g(r)$  calculadas para ambos por el número total de partículas y se dividen por el número de partículas correspondiente al elemento para el que se calcula la función. Procediendo de esta forma se obtiene Figura 3.10, donde las funciones están normalizadas.

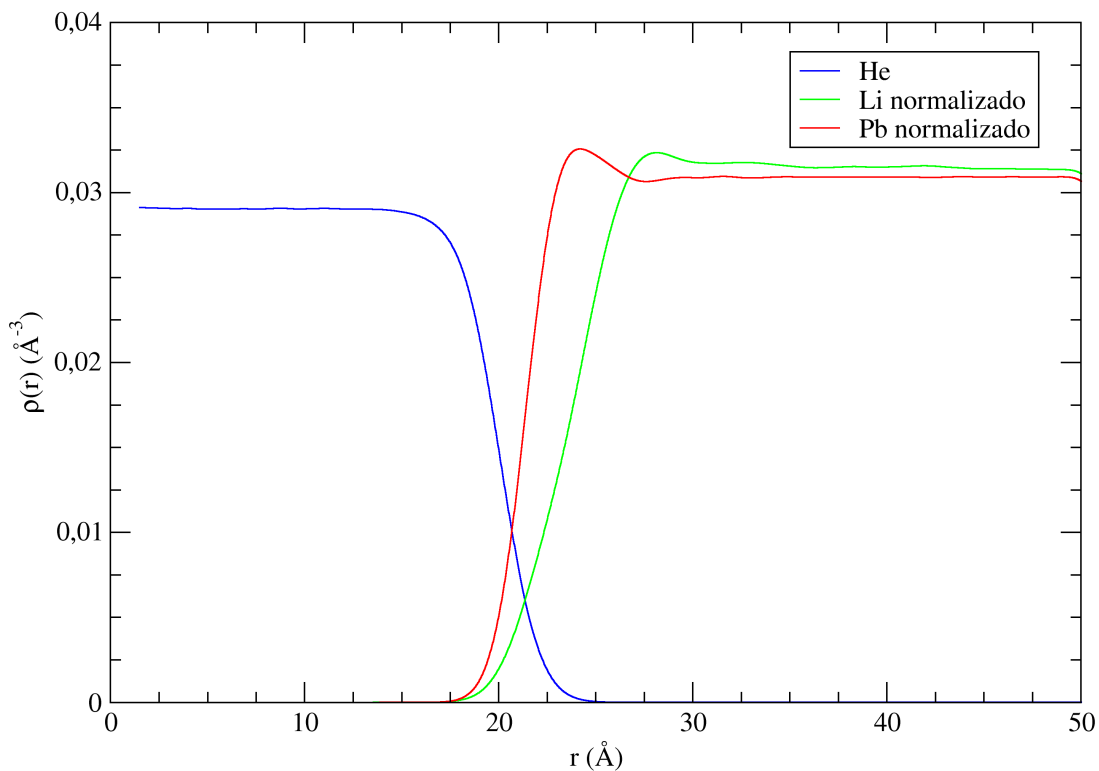


Figura 3.10: Funciones  $\rho(r)$  de la burbuja de helio respecto del litio y del plomo normalizadas

Se puede observar, que al normalizar las funciones  $\rho(r)$ , ambas presentan valores similares, pero la correspondiente al plomo muestra su pico de mayor amplitud antes que la del litio, indicando que un átomo de plomo tiene una mayor probabilidad de estar en una posición cercana a la burbuja que un átomo de litio.

Con el perfil de densidad también es posible estimar el radio  $R$  de la burbuja, teniendo en cuenta que se considera como límite de la burbuja la distancia en la que la densidad de átomos de helio es la mitad que la densidad máxima. Se obtiene un radio  $R = 20,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

Por último, se ha calculado la función  $R^2(t)$  para el centro de masas de la burbuja. Se ha calculado la función durante 4000 configuraciones, separadas por un paso de tiempo  $dt = 0,25 \text{ ps}$ , es decir para un tiempo total de  $1 \text{ ns}$ .



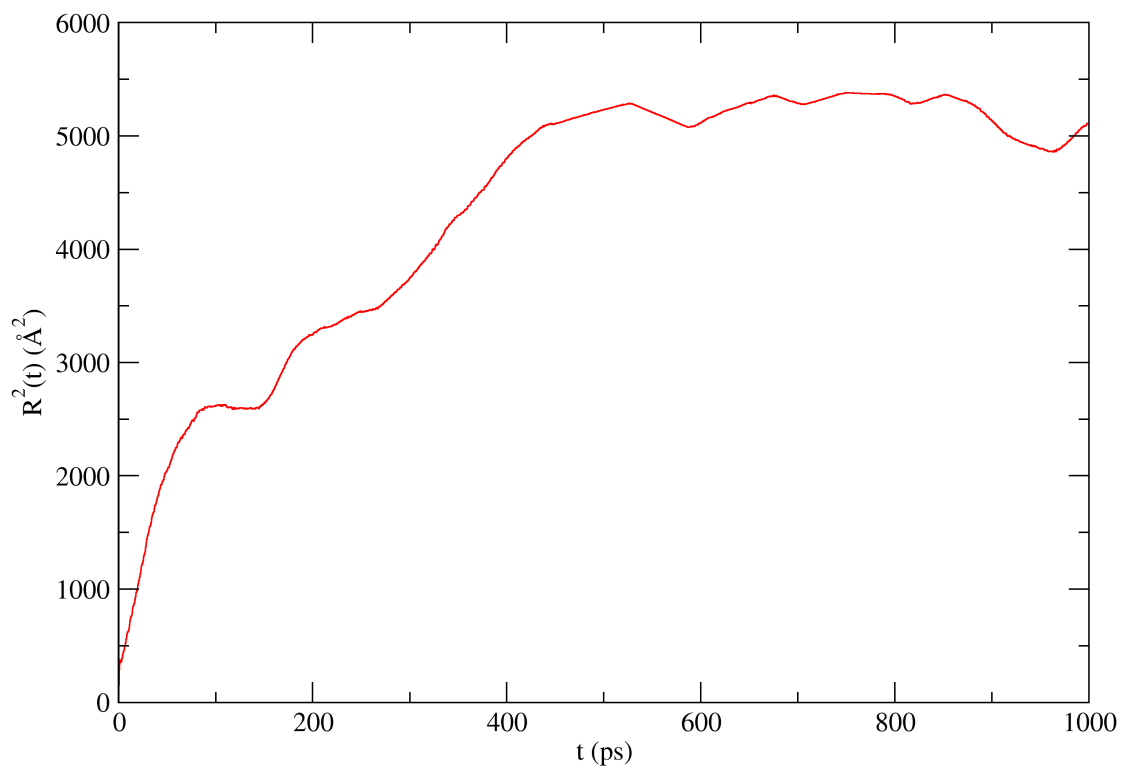


Figura 3.11: Función  $R^2(t)$  para el centro de masas de la burbuja

La función no llega a mostrar el comportamiento lineal, esto significa que el intervalo de tiempo de  $1\text{ ns}$  no es suficiente para que la burbuja empiece su comportamiento difusivo. Por tanto, con estos datos no es posible calcular el coeficiente de difusión  $D$  de la burbuja.

# Capítulo 4

## Conclusiones

En este trabajo se han calculado por primera vez diversas propiedades estáticas y dinámicas de la aleación líquida  $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$  y de aleaciones Li-Pb con distintas cantidades de átomos de He, a una temperatura de  $950\text{ K}$ . Estos cálculos realizados mediante simulaciones basadas en el uso de ML, más concretamente utilizando redes neuronales.

Para analizar la estructura estática del sistema se calcularon las funciones de distribución radial  $g(r)$  y los factores de estructura estática  $S(q)$ . Mostraron que los átomos de helio tienden a juntarse formando clusters. También se pudo observar que los clusters de helio están más rodeados de átomos de litio que de plomo. Además, se comprobó que los datos de  $S(q)$  obtenidos con las simulaciones coinciden con los datos experimentales más recientes.

En relación a las propiedades dinámicas, se calcularon los coeficientes de difusión para las partículas de los distintos elementos de la aleación. De esta forma se comprobó que la presencia de átomos de helio en bajas concentraciones no afecta a la difusión de las partículas de litio y plomo. Para el caso de las partículas de helio, se observó que un aumento en el número de átomos de helio, y por tanto un aumento en la formación de clusters, provoca una disminución del coeficiente de difusión.

Por otro lado, se estudió un sistema con 1000 partículas de helio, una concentración del 3,3333%, y se comprobó que dejando pasar el tiempo suficiente, en este caso  $21,25\text{ ns}$ , prácticamente todos los átomos de helio se juntan en una gran burbuja. Se estudiaron los perfiles de densidad de los tres elementos respecto al centro de masas de la burbuja. Con esto, se pudo observar que en el caso de una gran burbuja, son las partículas de plomo las que se acercan más a la burbuja. Resultado contrario al obtenido en el caso de los pequeños clusters, los cuales estaban rodeados por más átomos de litio. El motivo de que esto ocurra es desconocido y queda como un futuro objeto de estudio. El perfil de densidad del helio permitió la estimación del radio de la burbuja. Por último se estudió la dinámica de la burbuja calculando su función  $R^2(t)$  y se descubrió que un tiempo de  $1\text{ ns}$  no es suficiente para comenzar a observar el comportamiento difusivo de la burbuja, por lo que en un

futuro habrá que realizar este estudio en un intervalo de tiempo mayor.

# Bibliografía

- [1] ITER Organization. Towards demo-what will the blanket teach us?, 2019. <https://www.iter.org/newsline/-/3323>.
- [2] Belit Garcinuño, David Rapisarda, Rodrigo Antunes, Marco Utili, Iván Fernández-Berqueruelo, Javier Sanz, and Ángel Ibarra. The tritium extraction and removal system for the dcll-demo fusion reactor. *Nuclear Fusion*, 58(9):095002, 2018.
- [3] Vaquero Sabater Nonia. Estudio de primeros principios de la estructura y difusión del helio en la aleación líquida de litio-plomo. *Universidad de Valladolid*, 2021.
- [4] MMG Alemany, Jaime Souto-Casares, Luis E González, and David J González. Static structure, collective dynamics and transport coefficients in the liquid li-pb alloy. an ab initio molecular dynamics study. *Journal of Molecular Liquids*, 344:117775, 2021.
- [5] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [6] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [7] B. González del Río. *Dynamic Properties of Liquid Metals and their Free Surface with First Principles Molecular Dynamics*. Ph.D Thesis, Universidad de Valladolid, 2017.
- [8] John P Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12):8822, 1986.
- [9] A Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange (1993) j. *Chem. Phys*, 98:5648.
- [10] Felix Brockherde, Leslie Vogt, Li Li, Mark E Tuckerman, Kieron Burke, and Klaus-Robert Müller. Bypassing the kohn-sham equations with machine learning. *Nature communications*, 8(1):872, 2017.
- [11] Y Mishin. Machine-learning interatomic potentials for materials science. *Acta Materialia*, 214:116980, 2021.

- [12] Jörg Behler and Michele Parrinello. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Physical review letters*, 98(14):146401, 2007.
- [13] Documentación de ibm spss modeler. <https://www.ibm.com/docs/es/spss-modeler/saas?topic=nodes-neural-networks>.
- [14] Kyuhyun Lee, Dongsun Yoo, Wonseok Jeong, and Seungwu Han. Simple-nn: An efficient package for training and executing neural-network interatomic potentials. *Computer Physics Communications*, 242:95–103, 2019.
- [15] Molecular Massively Parallel Simulator. Lammmps, 2013.
- [16] Andreas Singraber, Jorg Behler, and Christoph Dellago. Library-based lammmps implementation of high-dimensional neural network potentials. *Journal of chemical theory and computation*, 15(3):1827–1840, 2019.
- [17] Jean Pierre Hansen and Ian R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, San Diego [etc, 3rd ed., reprint edition, 2007.
- [18] David Chandler. *Introduction to modern statistical mechanics*. Oxford University Press, New York [etc, 1987.
- [19] R Conrad, L Debarberis, V Coen, and T Flament. Irradiation of liquid breeder material pb 17li with in-situ tritium release measurements in the libretto 2 experiment. *Journal of nuclear materials*, 179:875–878, 1991.
- [20] L Batet, Jordi Fradera, E Mas de les Valls, and LA Sedano. Numeric implementation of a nucleation, growth and transport model for helium bubbles in lead–lithium hcll breeding blanket channels: Theory and code development. *Fusion engineering and design*, 86(4-5):421–428, 2011.
- [21] Alexander Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito—the open visualization tool. *Modelling and simulation in materials science and engineering*, 18(1):015012, 2009.