



TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Física

Mención en Física de Materiales

Estudio de propiedades estructurales y dinámicas del Fe líquido a altas presiones y temperaturas mediante simulaciones de primeros principios y redes neuronales

Autor: Ariandy Vargas Jaquez

Tutora: Beatriz González del Río

Índice

1. Resumen	2
2. Introducción	2
3. Teoría Funcional de la Densidad	3
3.1. Aproximaciones iniciales	3
3.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn	4
3.3. Método de Kohn-Sham	5
4. Simulaciones computacionales	6
4.1. Introducción	6
4.2. Dinámica molecular	6
4.3. Potenciales en dinámica molecular clásica	7
4.4. Potenciales de <i>Machine Learning</i>	9
4.4.1. Conceptos Generales	9
4.4.2. Construcción de Potenciales de <i>Machine Learning</i>	9
4.4.3. Descriptores y Modelos de Regresión	10
4.4.4. Funciones de Simetría	10
4.4.5. Modelos de Regresión	11
5. Redes neuronales	11
5.1. Entrenamiento y optimización de la red neuronal	13
5.2. Entrenamiento y optimización de la red neuronal para Fe líquido	15
6. Método computacional	20
7. Resultados	20
7.1. Propiedades estáticas	20
7.1.1. Factor de estructura	21
7.1.2. Función de distribución de pares	23
7.1.3. Función de distribución radial	25
7.2. Propiedades dinámicas	27
7.2.1. Dinámica de una sola partícula	27
7.2.2. Dinámica colectiva	31
8. Conclusiones	34
Referencias	36

Agradecimientos

Siendo el año 2024, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a las personas e instituciones que han hecho posible este trabajo, el cual marca la culminación del Máster en Física. En primer lugar, agradezco a la Fundación Carolina por otorgarme una beca que me permitió venir a este gran país. También extendo mi gratitud a la Universidad de Valladolid, institución copatrocinadora de la beca, gracias a la cual he podido cursar el Máster. Asimismo, agradezco a la institución en la que laboro en la República Dominicana, el Instituto Técnico Superior Comunitario, por su colaboración inestimable que me permitió venir a España.

Agradezco profundamente a mi tutora de Trabajo de Fin de Máster, la Dra. Beatriz González del Río, por su paciencia, dedicación y entrega. También agradezco al Dr. David J. González y al Dr. Luis E. González, quienes también me han guiado en este proceso de mucho aprendizaje. Agradezco al coordinador del Máster, el Dr. Iván Santo Tejido, y a todos los profesores del Máster por su invaluable apoyo.

A mis compañeros de clase y amigos, cuyo apoyo ha sido fundamental para concluir este desafiante, pero gratificante camino. A mis compañeros de carrera, siempre atentos, y a mis amigos y familiares, aunque en la distancia, siempre han estado ahí brindándome ánimos y apoyo constante.

1. Resumen

El presente trabajo se centra en el desarrollo y aplicación de un potencial interatómico de aprendizaje automático (*Machine Learning Interatomic Potential*, MLIP) de redes neuronales (NN, *Neural Network*) entrenado a partir de energías y fuerzas calculadas con simulaciones de primeros principios (AIMD, *Ab Initio Molecular Dynamics*). Este potencial se utiliza posteriormente en simulaciones de dinámica molecular clásica (CMD, *Classical Molecular Dynamics*) del hierro a lo largo de su línea de fusión en cuatro estados termodinámicos, con presiones de 58, 96, 157 y 262 GPa, y temperaturas de 2900, 3800, 4500 y 5700 K. Los dos estados termodinámicos más altos están a condiciones del núcleo externo terrestre. Los resultados de las simulaciones se utilizan luego para calcular algunas propiedades estáticas y dinámicas del hierro, las cuales se comparan con las obtenidas en simulaciones de primeros principios y algunos datos experimentales disponibles.

Este nuevo potencial ha permitido ampliar el tamaño del sistema estudiado a 6400 átomos, durante tiempos de hasta 200 ps, manteniendo una precisión comparable con las simulaciones AIMD, lo que mejora significativamente la fiabilidad estadística. Los resultados obtenidos demuestran que el potencial de NN permite realizar simulaciones de sistemas más grandes y durante tiempos más prolongados manteniendo una alta precisión comparada con las simulaciones AIMD. Las propiedades estructurales, como la función de distribución de pares y el factor de estructura, así como las propiedades dinámicas, como la función de autocorrelación de velocidad, el coeficiente de autodifusión, el coeficiente de viscosidad, la velocidad del sonido adiabática, la velocidad de las ondas de sonido transversales y la frecuencia de Einstein muestran una buena concordancia con datos experimentales existentes y estudios realizados mediante simulaciones AIMD.

En conclusión, el uso de potenciales MLIP en simulaciones de dinámica molecular (MD, del inglés *Molecular Dynamics*) representa un avance significativo en las simulaciones atomísticas al permitir estudiar sistemas con precisión comparable a las simulaciones AIMD, pero a un costo computacional similar al de las simulaciones de CMD.

2. Introducción

El estudio de las propiedades del hierro es de gran interés en geofísica para comprender mejor el núcleo externo de la Tierra, ya que este es su principal componente [29]. Además, la comprensión de fenómenos originados en el núcleo, como la generación del campo magnético terrestre y el transporte de calor y masas, requiere conocer las propiedades dinámicas del hierro. Sin embargo, las condiciones extremas de temperatura y presión a las que se encuentra esta estructura de la Tierra dificultan el diseño de experimentos para estudiar las propiedades de este elemento.

Las simulaciones por ordenador se presentan como una solución viable para investigar sistemas que presentan desafíos experimentales, como el hierro en las condiciones del núcleo externo de la Tierra. Hasta ahora, se ha utilizado principalmente la técnica de MD para el estudio teórico del hierro en el amplio rango de presiones y temperaturas de la estructura interna de la Tierra. Por un lado, se han empleado simulaciones CMD, en las que las interacciones entre partículas se obtienen a partir de potenciales de modelo efectivos, para estudiar las propiedades del Fe sólido y líquido. Estas simulaciones han utilizado principalmente *embedded atom model* [23].

Por otro lado, se encuentran las simulaciones AIMD, donde la energía y las fuerzas se obtienen

mediante cálculos de estructura electrónica realizados a lo largo de la trayectoria iónica, asumiendo la naturaleza cuántica de las interacciones mediadas por electrones. En consecuencia, AIMD presenta mayor precisión que CMD, pero con un costo computacional significativamente mayor. Los estudios teóricos del Fe con AIMD se han concentrado en presiones altas, mientras que las presiones bajas han sido menos investigadas [23].

Aunque las simulaciones AIMD presentan una mayor precisión en comparación con las simulaciones CMD, estas tienen un costo computacional mucho más elevado y están limitadas a pocos cientos de átomos y una pocas decenas de picosegundos [42]. Dentro de las simulaciones CMD, se encuentran los llamados potenciales tradicionales, que utilizan una base física, de ecuaciones clásicas, para construir potenciales de interacción mediante una fórmula analítica con parámetros ajustables, entre estos potenciales están los de tipo Lennard-Jones, Tersoff, Stillinger-Weber, entre otros. Estos potenciales no consideran la naturaleza cuántica de las interacciones, lo cual permite extender las escalas temporales y espaciales simulables en comparación con AIMD, aunque a costa de una pérdida de precisión. Por otro lado, se encuentran los potenciales de ML o MLIP, que en la última década han tenido un amplio desarrollo [45]. Estos potenciales se presentan con el objetivo de combinar la precisión de los cálculos de las simulaciones AIMD con un costo computacional similar al de las simulaciones CMD [42]. Sin embargo, a diferencia de los potenciales tradicionales en CMD, los MLIP utilizan modelos de regresión, por lo que requieren grandes bases de datos para su entrenamiento.

Dentro de los potenciales de *Machine Learning* se encuentran aquellos que utilizan un modelo de regresión basado en redes neuronales NN, que son modelos de regresión muy flexibles [42]. En este trabajo se desarrollará un potencial MLIP de NN con datos de energías y fuerzas calculados mediante simulaciones AIMD realizadas por González *et al.* en 2023 [23]. Posteriormente, se utilizará este potencial para realizar simulaciones CMD con LAMMPS usando 6400 átomos de Fe a distintas presiones y temperaturas cercanas a la línea de fusión del Fe. A partir de las configuraciones calculadas, se estudiarán diferentes propiedades estructurales y dinámicas del Fe. Los resultados se compararán con los obtenidos mediante las simulaciones AIMD de González *et al.* en 2023 [23] y algunos datos experimentales.

3. Teoría Funcional de la Densidad

Podemos afirmar que el punto de partida para la Teoría Funcional de la Densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*) viene de la idea de que la densidad electrónica se puede utilizar para describir de forma completa sistemas de muchos electrones. Los primeros intentos de conseguir este objetivo lo encontramos en los trabajos publicados por Llewellyn Thomas [59] y Enrico Fermi [19] de forma independiente en 1927. La propuesta de estos dos autores se conoce hoy como el modelo Thomas-Fermi, en el que se aproxima la energía de un sistema de electrones en función de su densidad electrónica, pero no incluye los efectos de energía cinética electrónica de intercambio y correlación de manera precisa. Posteriormente, Paul Dirac propuso en 1930 una corrección a este modelo en el que introducía un término de intercambio a la energía total para incluir los efectos cuánticos del principio de exclusión de Pauli [16].

3.1. Aproximaciones iniciales

Para hablar de la DFT primero debemos empezar por presentar una serie de aproximaciones en las que se realizan suposiciones en el sistema con el fin de resolver la ecuación de Schrödinger

para sistemas de muchos cuerpos.

Aproximación de Born-Oppenheimer: se desacopla el movimiento de los núcleos y de los electrones, dado que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones (en el caso del átomo de hidrógeno la masa en reposo del núcleo es 1836 veces la masa en reposo del electrón). Estos últimos se ajustan instantáneamente a un cambio adiabático de las posiciones de los núcleos [10, 57].

Aproximación de Hartree: es un método en el que se aproximan las funciones de onda de un átomo de N electrones como un producto de funciones de onda de un solo electrón (orbitales atómicos) y en la que los electrones se mueven en un campo creado por la distribución promedio de todos los demás electrones [28].

Aproximación de Hartree-Fock: introduce un determinante de Slater para asegurar que la función de onda del sistema sea antisimétrica respecto al intercambio de cualquier par de electrones, cumpliendo así con el principio de exclusión de Pauli [20].

3.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn

En 1964 Pierre Hohenberg y Walter Kohn realizan una publicación [30] en la que establecen dos teoremas que se consideran la base de la DFT.

Primer teorema: también conocido como “teorema de la existencia y unicidad” establece que: “Para un sistema de N partículas interactuando bajo el efecto de un potencial externo $V_{ext}(r)$, hay una correspondencia uno a uno entre la densidad de su estado fundamental $\rho(\vec{r})$ y el potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ ”. Esto implica que la densidad electrónica es suficiente para determinar el hamiltoniano del sistema y, por tanto, todas sus propiedades observables.

Segundo teorema: establece que “se puede definir un funcional universal para la energía en el estado fundamental $E[\rho]$ en términos de la densidad en el estado fundamental $\rho(\vec{r})$, válida para cualquier potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Para un $V_{ext}(\vec{r})$ particular, la energía exacta del estado fundamental del sistema es el valor del mínimo global de este funcional y la densidad $\rho(\vec{r})$ que minimiza el funcional es la densidad exacta $\rho_0(\vec{r})$ del estado fundamental.”

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1)$$

En donde $F[\rho]$ es el funcional universal que incluye la energía cinética de los electrones y la energía de interacción entre ellos. Estos teoremas no nos dan una definición de la energía del sistema ni dan ninguna información de cómo obtenerla, solo nos dicen que la energía es un funcional de la densidad electrónica. Con la aplicación de los teoremas de Hohenberg y Kohn la DFT reduce el problema de N cuerpos a la determinación de una función de tres dimensiones, $\rho(\vec{r})$, la cual minimiza el funcional de la energía $E[\rho(\vec{r})]$. Aunque este funcional no se conoce de manera exacta, sí se pueden realizar algunas aproximaciones.

3.3. Método de Kohn-Sham

En el año 1965 se publica el trabajo de Walter Kohn y Lu Jeu Sham [35] en el que se presenta una forma de aproximar el funcional universal. Este hecho inició el camino de las aplicaciones prácticas de la DFT. El método de Kohn-Sham (KS) mapea el sistema de electrones interactuantes a un sistema de electrones no interactuantes que tiene la misma densidad que el estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

Para el sistema no interactuante con N electrones, la densidad de carga del estado fundamental se representa como una suma de los orbitales de un electrón, llamados orbitales de KS:

$$\rho_0(\vec{r}) = \rho_S(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (2)$$

Donde el subíndice S denota la densidad del sistema de electrones no interactuantes y las funciones $\psi_i(\vec{r})$ son las N soluciones de la ecuación de KS:

$$\hat{H}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (3)$$

El funcional de la energía en el esquema de KS es:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (4)$$

En donde $T_S[\rho]$ es la energía cinética de los electrones no interactuantes, $E_H[\rho]$ es la energía de interacción clásica culombiana, $E_{xc}[\rho]$ es la energía de correlación e intercambio electrónico y $V_{ext}[\rho]$ es el potencial externo sobre los electrones que, en ausencia de campos eléctricos y/o magnéticos, es el potencial creado por los iones sobre los electrones de valencia.

Autoconsistencia de la ecuación de Kohn-Sham La densidad electrónica la podemos obtener por medio de la resolución de la ecuación de KS autoconsistente:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (5)$$

En donde V_{eff} es el potencial efectivo

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (6)$$

Las ecuaciones de KS permiten sustituir el problema de N electrones interactuantes por otro de N ecuaciones independientes de tipo Schrödinger de N electrones no interactuantes bajo la acción del potencial efectivo. Dado que el hamiltoniano del sistema depende de la función de densidad electrónica, y esta de los orbitales de KS, las ecuaciones de KS forman un conjunto de ecuaciones no lineales acopladas resolubles por medio de un procedimiento autoconsistente. El procedimiento es el siguiente: 1) se propone una densidad inicial, ρ_0 ; 2) con esta densidad se construye el hamiltoniano del sistema; 3) se buscan los valores propios con los que se obtienen

los orbitales de KS, ψ_i ; 4) con ψ_i se crea una nueva densidad electrónica ρ_1 ; 5) se repite este proceso hasta que se logra la convergencia de la densidad electrónica.

4. Simulaciones computacionales

4.1. Introducción

El avance en el desarrollo de los ordenadores ha permitido, desde los años 50, su uso en el estudio de propiedades de materiales mediante simulaciones. Las simulaciones se han consolidado como una herramienta poderosa debido a que permiten:

1. Analizar sistemas complejos sin necesidad de recurrir a aproximaciones excesivamente restrictivas.
2. Establecer un vínculo entre modelos teóricos y resultados experimentales.
3. Identificar comportamientos, propiedades y magnitudes que no pueden ser determinadas experimentalmente.
4. Sustituir experimentos cuando estos son muy costosos o no existen medios tecnológicos para realizarlos.

En la Figura 1 se presenta un diagrama ilustrativo del proceso seguido en el estudio de un sistema físico real mediante métodos experimentales, teóricos y computacionales, así como la comparación entre estos.

4.2. Dinámica molecular

La dinámica molecular es el estudio de cómo los átomos y moléculas se mueven e interactúan a lo largo del tiempo [40]. Esto se suele realizar mediante simulaciones por ordenador. Esta técnica se inició con los trabajos de Alder y Wainwright [1, 2] sobre transiciones de fases en sistemas de esferas duras y el estudio del problema de muchos cuerpos. La dinámica molecular se ha perfeccionado hasta la actualidad, convirtiéndose en una de las herramientas más populares para estudiar estructuras moleculares, propiedades termodinámicas y la dinámica de sistemas.

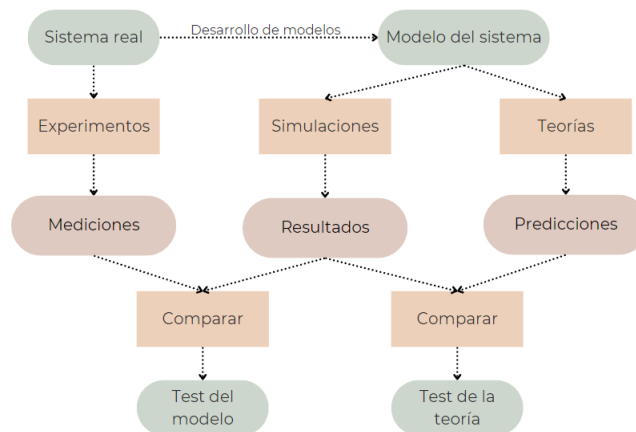


Figura 1: Diagrama de flujo del desarrollo de experimentos, teorías y simulaciones.

Existen dos versiones en dinámica molecular: CMD y AIMD. En CMD, las interacciones entre átomos se obtienen a partir de potenciales de modelos efectivos, es decir, modelos que predicen la

energía y las fuerzas clásicas que actúan sobre los átomos para una configuración atómica dada. Los potenciales efectivos toman una fórmula analítica con unas pocas decenas de parámetros que deben ajustarse para obtener ciertos valores de propiedades experimentales. Los cálculos con estos potenciales escalan linealmente con el número de átomos [42].

En AIMD, las energías y las fuerzas se obtienen a partir de los cálculos de estructura electrónica realizados a lo largo de la trayectoria iónica de MD, tomando en cuenta la naturaleza cuántica del sistema [23]. Las simulaciones AIMD se basan en la DFT, permitiendo realizar estos cálculos aunque sean computacionalmente muy costosos [23], ya que escalan de manera cúbica con el número de partículas del sistema [42]. Actualmente, AIMD permite realizar simulaciones con unos pocos cientos de átomos durante decenas de picosegundos.

En la Figura 2 se ilustran las diferentes herramientas utilizadas en simulaciones por ordenador, donde se pueden apreciar las escalas espaciales y temporales accesibles con cada una de ellas.

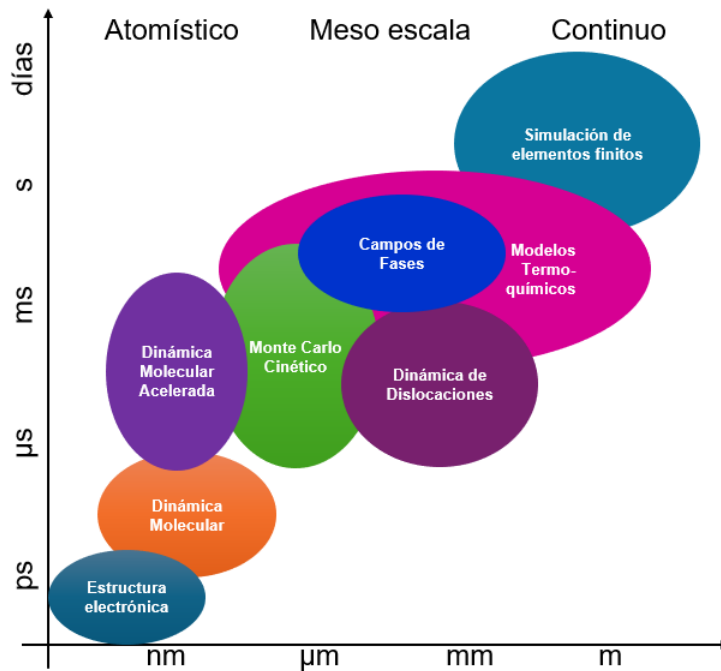


Figura 2: Métodos teóricos y computacionales utilizados en simulaciones. Imagen adaptada de [53].

4.3. Potenciales en dinámica molecular clásica

Una forma de estudiar sistemas mucho más grandes, con escalas espaciales más allá del orden del nanómetro y escalas temporales más allá del orden del picosegundo, es utilizando los llamados potenciales tradicionales. Con estos se pueden simular sistemas con hasta $\sim 10^6$ partículas. Este tamaño de escalas es posible a costa de una menor precisión en las simulaciones.

El proceso de construir un potencial interatómico tradicional se basa en la parametrización del espacio de configuraciones para poder representar la superficie de energía potencial del sistema (PES, del inglés *Potential Energy Surface*). Se puede dividir en tres pasos:

1. La energía total del sistema E se particiona en energía asignada a átomos individuales E_i , es decir, $E = \sum E_i$. Las fuerzas que actúan sobre los átomos individuales para cada

configuración se calculan como $\mathbf{F}_i = \partial E_i / \partial \mathbf{r}_i$.

2. Expresar cada energía atómica E_i como una función de las posiciones atómicas $\mathbf{R}_i \equiv (r_{i1}, r_{i2}, \dots, r_{in_i})$ de los átomos vecinos hasta un radio de corte y una serie de parámetros \mathbf{p}_i . Es decir:

$$E_i = \Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{p}_i) \quad (7)$$

3. Ajuste de los parámetros del potencial con el objetivo de, tras la simulación, obtener valores de algunas propiedades lo más cercanos posibles a valores de referencia experimentales.

La función del potencial $\Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{p}_i)$ se basa en la comprensión física de la unión interatómica del material para el cual se está construyendo el potencial de interacción. Así, existen varios potenciales interatómicos que se han construido para distintos sistemas, entre los que se pueden mencionar: el *embedded atom method* (EAM) [15] y el potencial dependiente del ángulo (ADP) [43], diseñados para sistemas metálicos; los potenciales de Tersoff [58] y Stillinger-Weber [54], diseñados para materiales fuertemente covalentes; los potenciales de muchos cuerpos optimizados por carga (COMB) [41], los potenciales de orden de enlace reactivo (REBO) [55] y los campos de fuerzas reactivos (ReaxFF) [18], diseñados para sistemas moleculares y reacciones químicas [42]; o el potencial de Lennard-Jones, que funciona bien para sistemas de partículas que interactúan mediante fuerzas de van der Waals [32, 36]. En consecuencia, esto hace que los potenciales tradicionales no sean transferibles a otros tipos de sistemas. Por ejemplo, no sería adecuado utilizar un potencial Lennard-Jones para estudiar sistemas fuertemente covalentes.

En los potenciales tradicionales, la función del potencial $\Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{p}_i)$ depende de un pequeño número m (usualmente entre 10-20) de parámetros de ajuste globales $\mathbf{p}_i = (p_1, \dots, p_m)$. Estos se suelen obtener a partir de medidas experimentales y, a veces, un pequeño número de energías o fuerzas obtenidas mediante simulaciones DFT [42]. Estos parámetros dependerán del sistema en estudio, pero entre ellos suelen estar: la constante de red, la energía cohesiva, energías superficiales, etc. El ajuste iterativo de estos parámetros permite construir potenciales que predigan diversas propiedades con una precisión aceptable. Tras el ajuste, los potenciales deben ser probados para una serie de propiedades que no se encuentran dentro de las utilizadas en su construcción. El ajuste del peso de los parámetros en el potencial depende en gran medida de la pericia de los investigadores. Esto hace que la optimización de potenciales tradicionales sea una tarea tediosa y prolongada, y que sea bastante difícil de automatizar [42].

Debido a que los potenciales tradicionales se construyen desde una base física clásica aproximada, estos presentan una precisión limitada. Mientras que algunas propiedades se pueden predecir razonablemente bien, existen efectos que no se logran reproducir adecuadamente. Sistemas como el carbono o el silicio presentan dificultades para los potenciales tradicionales, así como también el estudio de las reacciones químicas. Pero es esta misma base física la que les confiere a los potenciales tradicionales una transferibilidad fuera del conjunto de datos de referencia; es decir, logran predecir con buena precisión propiedades que no se encuentran dentro de la base de datos de entrenamiento.

4.4. Potenciales de *Machine Learning*

4.4.1. Conceptos Generales

En la década de los 90 del siglo pasado, se planteó la idea de utilizar el aprendizaje automático ML para construir potenciales interatómicos que permitieran representar la PES [34] mapeando el espacio de configuración $3N$ -dimensional del sistema [42]. Sin embargo, es a partir de la última década que estos empiezan a ser utilizados ampliamente para acelerar el estudio de propiedades físicas de materiales [34]. Así nacen los potenciales interatómicos de aprendizaje automático MLIP [45] o simplemente potenciales de aprendizaje automático (MLP, del inglés *Machine Learning Potential*) [34, 49]. Estos potenciales están diseñados con el objetivo de proporcionar predicciones de la energía y fuerzas atómicas con la precisión de las simulaciones DFT, pero con un costo computacional similar al de los potenciales interatómicos tradicionales [45]. Estos potenciales están compuestos esencialmente de dos elementos: los descriptores o *fingerprints* y un modelo de regresión [45]. Los descriptores son funciones matemáticas que caracterizan el entorno atómico de los átomos, y el modelo de regresión se utiliza para proporcionar el valor de la energía por átomo asociado a un entorno atómico [42].

4.4.2. Construcción de Potenciales de *Machine Learning*

Mediante la inclusión de un conjunto discreto de estructuras calculadas mediante simulaciones con DFT, se mapea la PES mediante un modelo de regresión. El objetivo es obtener el modelo que mejor represente las energías de referencia e interpole para otras energías de testeo. Los parámetros de la regresión son optimizados durante el proceso de entrenamiento del MLIP.

A diferencia de los potenciales interatómicos tradicionales, que se basan en unos pocos parámetros de fundamentos físicos para construir su base de datos de entrenamiento, los MLIP se construyen a partir de bases de datos de entrenamiento de gran tamaño (10^3 o 10^4) que, sumado a la alta dimensionalidad del espacio de parámetros (del orden de 10^4) hacen que el entrenamiento de estos sea complejo.

El proceso de construcción de los MLIP sigue una secuencia muy parecida a la descrita para los potenciales tradicionales. Al igual que para un potencial interatómico tradicional, la energía total del sistema se particiona en la energía de los átomos individuales, es decir $E = \sum_i E_i$. El entorno local de un átomo i está definido por las posiciones $\mathbf{R}_i \equiv (\mathbf{r}_{1i}, \mathbf{r}_{2i}, \dots, \mathbf{r}_{in})$ de sus N vecinos dentro de un radio de corte r_c y el vector de posición local \mathbf{R}_i se mapea a la energía por átomo mediante la ecuación 7.

Sin embargo, en el caso de los MLIP, el mapeo entre el entorno atómico y la energía atómica se implementa en dos pasos: primero, se representa el entorno atómico local mediante un vector de parámetros estructurales locales, llamados descriptores atómicos $\mathbf{G}_i = (G_{i1}, G_{i2}, \dots, G_{iK})$; segundo, se mapea \mathbf{G}_i a E_i mediante un modelo de regresión (\mathcal{R}). Así, esto se puede resumir con la siguiente ecuación:

$$\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{G}_i \xrightarrow{\mathcal{R}} E_i \quad (8)$$

Los descriptores atómicos \mathbf{G}_i aseguran la invarianza de la energía frente a traslaciones, permutaciones y rotaciones, así como la suavidad de la PES. Otra ventaja del uso de los descriptores atómicos es que reemplazan el vector de posición \mathbf{R}_i por un vector de longitud fija K , ya que \mathbf{R}_i puede variar su tamaño de acuerdo con el número de vecinos del átomo analizado. Esto

es esencial para poder emplear un modelo de regresión. Una vez fijado K , la energía total se obtiene mediante un modelo de regresión, \mathcal{R} , mapeando el espacio de descriptores atómicos K -dimensional al espacio 1D de energías atómicas. Las fuerzas atómicas y el tensor de esfuerzos se obtienen a partir de la energía total del sistema.

4.4.3. Descriptores y Modelos de Regresión

Los descriptores atómicos $\mathbf{G}_i = (G_{i1}, G_{i2}, \dots, G_{iK})$ codifican el entorno local de cada átomo i en un número fijo de parámetros invariantes. La energía total del sistema se obtiene como suma de las energías atómicas obtenidas a partir de todos los entornos locales del sistema. El vector \mathbf{G}_i es una función de las posiciones de los átomos vecinos \mathbf{R}_i , y debe capturar el entorno atómico local de forma eficiente, ya que la precisión de los potenciales depende en gran manera de ello. La eficiencia de \mathbf{G}_i viene determinada por la habilidad de representar con descriptores distintos entornos diferentes, el tamaño del descriptor K y el costo computacional del cálculo de los descriptores. También es deseable que el conjunto de descriptores sea preciso, es decir, que sea capaz de reproducir el entorno local lo más exactamente posible, evitando que la reproducción del entorno local sea incompleta y que omita algunas características estructurales esenciales, o sobrecompleta y produzca discontinuidades en las predicciones de energías.

Existe una gran variedad de descriptores que se pueden utilizar, entre los que se pueden mencionar: descriptores gaussianos, descriptores de Zernike [33], descriptores de tensor de momento [50], superposición de posiciones atómicas (SOAP, *Smooth overlap of atomic positions*) [7], descriptores del potencial de análisis del vecino espectral (SNAP, *Spectral neighbor analysis potential*) [52], expansión de clúster atómico (ACE, *Atomic cluster expansion*) [17], entre otros. Es de interés para este trabajo las funciones de simetría de Behler y Parinello [8], que son un caso especial de los descriptores gaussianos. Estos descriptores utilizan combinaciones de funciones gaussianas de dos y tres cuerpos a través de términos radiales y angulares, multiplicados por una función de corte suave que determina la distancia hasta la cual se consideran los vecinos en el entorno atómico.

4.4.4. Funciones de Simetría

Las funciones de simetría introducidas por Behler y Parinello en 2007 [8] modelan el entorno químico local de un átomo a través de funciones de simetría radiales y angulares de los átomos circundantes. La función de simetría radial se construye como una suma de gaussianas con los parámetros η y μ .

$$G_i^{rad} = \sum_{j \neq i}^N \exp \left[-\eta (r_{ij} - \mu)^2 \right] f_c(r_{ij}) \quad (9)$$

en donde la suma se realiza sobre todos los átomos vecinos j alrededor de un átomo central i . Esta suma asegura la independencia del número de coordinación (invariancia frente a permutaciones). La gaussiana, $\exp \left[-\eta (r_{ij} - \mu)^2 \right] f_c(r_{ij})$, depende de la distancia entre los átomos i y j , r_{ij} , lo cual introduce la invariancia traslacional. El parámetro η permite controlar la amplitud de la gaussiana y μ representa el centro de la misma. $f_c(r_{ij})$ es la función de corte, que hace que la gaussiana decaiga lentamente a cero para distancias r_{ij} mayores que R_c .

Por otro lado, la función de simetría angular se construye a partir de todas las triadas de átomos

(átomo i, j y k) sumando los valores de los cosenos de los ángulos entre ellos $\theta_{i,j,k}$ como,

$$G_i^{\text{ang}} = 2^{1-\zeta} \sum_{j \neq i}^N \sum_{k \neq i,j}^N (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\zeta e^{-\eta(r_{ij}-\mu)^2} e^{-\eta(r_{ik}-\mu)^2} e^{-\eta(r_{jk}-\mu)^2} f_c(r_{ij}) f_c(r_{ik}) f_c(r_{jk}) \quad (10)$$

donde θ_{ijk} es el ángulo formado por los átomos i, j y k . λ toma los valores ± 1 , desplazando el máximo del término angular entre 0° y 180° . El parámetro ζ controla la amplitud del término angular. En sistemas multicomponentes, es decir, con más de una especie atómica, el número de funciones angulares G_i^{ang} aumenta mucho más rápidamente que para funciones radiales G_i^{rad} .

Como ya se comentó anteriormente, para determinar la distancia hasta la cual se consideran los vecinos en el entorno atómico, se emplea una función de corte f_c dependiente de las distancias interatómicas r_{ij} :

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[\cos \left(\frac{\pi r_{ij}}{r_c} \right) + 1 \right], & \text{si } r_{ij} \leq r_c \\ 0, & \text{si } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (11)$$

4.4.5. Modelos de Regresión

Por otro lado, existen muchos modelos de regresión (\mathcal{R}) con los que aproximar la PES, como procesos gaussianos, el modelo SNAP y las redes neuronales NN, entre otros. Una gran ventaja de las NN es que son aproximadores universales (no lineales), no limitadas por restricciones específicas del sistema material, lo que las hace bastante flexibles [42]. A los MLIP que utilizan un modelo de regresión de NN se les conoce como potenciales de redes neuronales (NNP, del inglés *Neural Network Potential*).

5. Redes neuronales

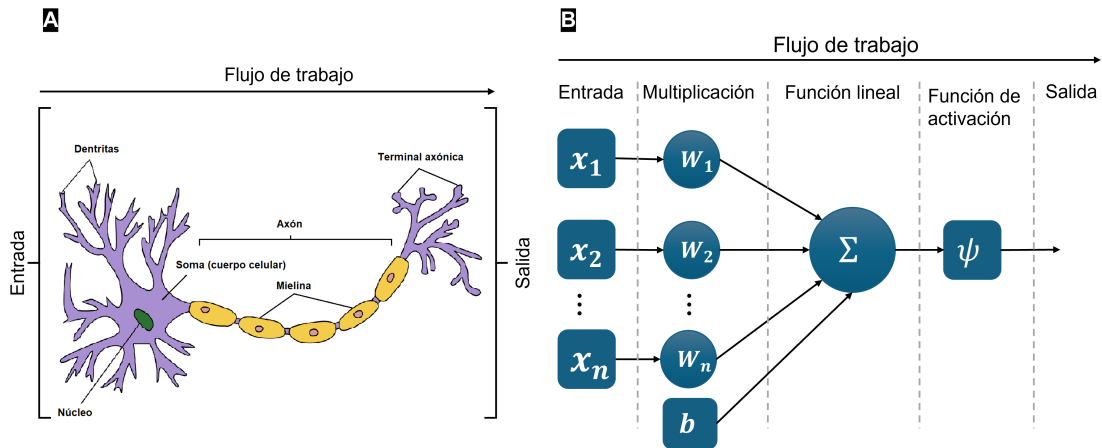


Figura 3: En A, representación simplificada de una neurona humana, en B, una neurona artificial. La imagen A tomada bajo licencia *creative commons*, la imagen B adaptada de [56].

Las redes neuronales artificiales NN tienen sus inicios en el trabajo de Frank Rosenblatt de 1958 [47], quien construyó un dispositivo llamado perceptrón con el objetivo de imitar el funcionamiento de las neuronas del cerebro humano. El componente básico de las NN son las neuronas

artificiales, las cuales constan de tres operaciones básicas: ponderación, suma y activación. En primer lugar, a cada valor de entrada x a la neurona se le asigna un peso W . Acto seguido, se suman todos los valores de entrada multiplicados por el peso asignado junto con el sesgo b . Finalmente, esta suma pasa a través de una función de activación o transferencia [56], lo que da lugar al valor de salida. En consecuencia, las NN son modelos matemáticos. En la Imagen B de la Figura 3, se puede ver un diagrama esquemático de una NN artificial, que como se puede apreciar presenta una estructura y funcionamiento similar a una neurona humana como la mostrada en la Imagen A de la Figura 3.

Para la creación y entrenamiento de la NN, se ha utilizado el software SIMPLE-NN [39], el cual emplea NN de alta dimensionalidad (HDNN, *high-dimensional neural network*). La HDNN consiste en una NN atómica para cada especie atómica y se utiliza la misma NN atómica para cada átomo de la misma especie química [39], vease Imagen A de la Figura 4. En este trabajo se utiliza una sola especie atómica. El vector descriptor \mathbf{G} es la entrada de la NN atómica y, partiendo de este, la NN atómica obtiene la energía atómica a la salida. Este proceso se ilustra en la imagen B de la Figura 4. Las capas que se encuentran entre las capas de entrada y salida se conocen como capas ocultas. Estas proporcionan parámetros ajustables adicionales y mejoran la flexibilidad del modelo [42].

La organización de las neuronas en capas y el proceso en el que la salida de una neurona se convierte en la entrada de otra, recorriendo la red desde la entrada a la salida, se conoce como propagación hacia adelante. Así, los valores en la k -ésima capa se propagan a la siguiente como:

$$a_j^{k+1} = f \left(\sum_{i=1}^{N_k} a_i^k W_{ij}^k + b^k \right) \quad (12)$$

Donde i es el índice del nodo en la k -ésima capa, j es el índice del nodo en la k -ésima capa más uno (k -ésima+1). N_k es el número de nodos en la k -ésima capa y W_{ij}^k son los pesos de la conexión entre los nodos de la capa k , a_i^k , y los nodos de la capa $k+1$, a_i^{k+1} . b^k es el peso para la k -ésima capa y f es la función de activación o transferencia [39]. La función de transferencia utilizada en este trabajo es la tangente hiperbólica.

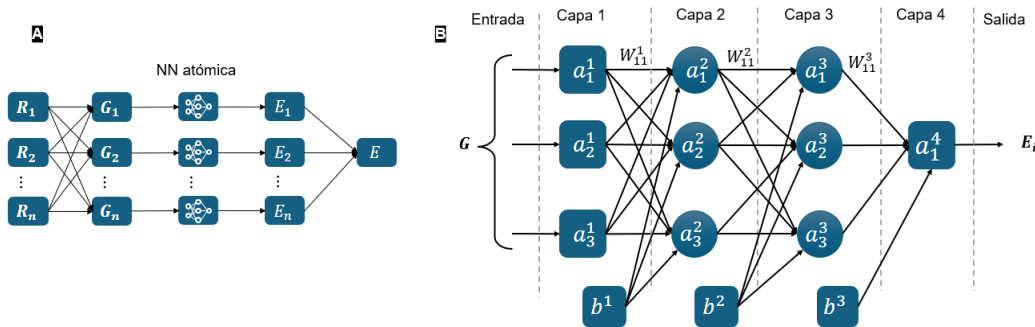


Figura 4: A, diagrama esquemático de una HDNN. \mathbf{R}_i indica las coordenadas y \mathbf{G}_i indica el descriptor en el i -ésimo átomo respectivamente. E_i indica la energía del i -ésimo átomo y E la energía total. B, diagrama esquemático de una NN atómica. a_i^k es el i -ésimo nodo de la k -ésima capa, W_{ij}^k es el peso de la conexión entre los nodos de las capas k , a_i^k , y $k+1$, a_i^{k+1} , y b^k es el sesgo de la k -ésima capa. Ambas imágenes fueron adaptadas de [39].

5.1. Entrenamiento y optimización de la red neuronal

La modificación de los hiperparámetros de la NN permite su optimización, lo que se logra añadiendo o quitando nodos o capas de la NN. El algoritmo de retropropagación de errores se utiliza para ajustar los pesos y los sesgos en la NN durante su entrenamiento. Este algoritmo se aplica desde la capa de salida hacia la capa de entrada, pasando por las capas intermedias.

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, θ , y los datos de referencia (DFT en este estudio) t_i . Así:

$$\epsilon(\theta) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [g(x_i, \theta) - t_i]^2 \quad (13)$$

La NN que mejor se ajuste se toma como solución al objetivo de encontrar un θ que minimice la función de error $\epsilon(\theta)$. Dada la existencia de mínimos locales en $\epsilon(\theta)$, se suele comenzar en una posición dada del espacio de parámetros y se actualiza θ en cada paso como:

$$\theta \leftarrow \theta - \gamma \cdot \nabla_{\theta} \epsilon(\theta) \quad (14)$$

donde γ es el ratio de aprendizaje. Esto se conoce como el método del gradiente descendente, representado en la Figura 5. Una forma de evitar quedar atrapados en mínimos locales y hacer más eficiente la búsqueda del mínimo es hacer que γ decrezca gradualmente, tal y como se representa en la Figura 5.

Durante el entrenamiento el modelo de la NN se ajusta de forma iterativa haciendo uso del conjunto de datos de entrenamiento. A una pasada completa del conjunto de datos de entrenamiento a través del modelo se le conoce con el nombre *epoch* o ciclo. El número de ciclos se establece con el objetivo de que el error cuadrático medio en la propiedad estructural predicha sea menor a una cantidad adecuada. Este número se puede indicar manualmente por el usuario o definiendo algún criterio de detención en el modelo, un ejemplo podría ser que el error cuadrático medio sea menor que valor X definido [21].

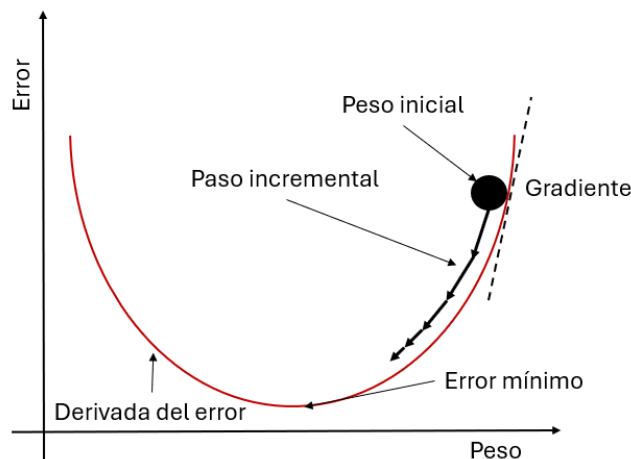


Figura 5: Representación gráfica del método del gradiente descendente. Imagen adaptada de [48].

Durante el entrenamiento de las NN, estas tienen la tendencia a sobreajustarse a los datos de entrenamiento, lo cual no es deseable ya que puede empeorar la capacidad predictiva del potencial. Este problema se puede solventar utilizando un pequeño porcentaje de la base de datos para realizar un monitoreo del error a cada paso del entrenamiento. A este pequeño porcentaje de datos se le llama conjunto de validación. El sobreajuste aparece como una divergencia entre los errores del entrenamiento y la validación [42]. Este indicador es utilizado para detener los ciclos de entrenamiento o *epoch* y de esta forma evitar el sobreajuste a los datos. A este criterio de parada se le conoce como la técnica *early stop* o parada temprana [24]. Por otro lado, también es necesario evitar el subajuste a los datos de entrenamiento. Tanto el subajuste como el sobreajuste dificultan la interpolación entre los valores de la base de datos de entrenamiento. Estas tres situaciones se ilustran en la Figura 6.

Para prevenir el sobreajuste o subajuste de los datos durante el entrenamiento de la NN, se utilizan técnicas de regularización. Una de las técnicas de regularización más comunes es el monitoreo del error de predicciones en el conjunto de datos de validación donde se incluye un error adicional en la función de error que depende de los pesos en la NN. Dos medidas del error bastante comunes son las conocidas como L_1 y L_2 . L_1 (*Lasso*) agrega la suma de los valores absolutos de los pesos al término de error, lo que tiende a generar modelos con muchos pesos iguales a cero. L_2 (*Ridge*) agrega la suma de los cuadrados de los pesos al término de pérdida, lo que tiende a generar modelos con pesos más pequeños, pero no necesariamente iguales a cero. La forma matemática de ambos modelos se muestra a continuación. La Ecuación 15 corresponde a L_1 y la 16 a L_2 :

$$\epsilon_R(\theta) = \epsilon(\theta) + \lambda \cdot \frac{1}{L} \sum_j |W_j| \quad (15)$$

$$\epsilon_R(\theta) = \epsilon(\theta) + \lambda \cdot \frac{1}{L} \sum_j W_j^2 \quad (16)$$

donde λ es un peso para este tipo de error. En este trabajo se ha utilizado el modelo de regularización L_2 con $\lambda = 10^{-6}$. Si en los datos de entrenamiento DFT tenemos energías (E_{DFT}^i), fuerzas atómicas (F_{DFT}^i) y tensores (T_{DFT}^i), la forma más simple y usual de la función de error a minimizar durante el entrenamiento de la NN es:

$$\begin{aligned} \epsilon = & \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(\frac{E^i - E_{DFT}^i}{N_i} \right)^2 \\ & + \tau_1 \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha=1}^3 [F_{\alpha}^i - (F_{\alpha}^i)_{DFT}]^2 \\ & + \tau_2 \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha,\beta=1}^3 [T_{\alpha\beta}^i - (T_{\alpha,\beta}^i)_{DFT}]^2 + L_2 \end{aligned} \quad (17)$$

donde τ_1 y τ_2 son pesos que se otorgan a los errores en las fuerzas y tensor de esfuerzos para igualar su contribución con la de la energía para el error total. En este trabajo se han utilizado un $\tau_1 = 0.1$ y $\tau_2 = 0.00001$

La base de datos de entrenamiento en este trabajo se configuró con un 80% de los datos para el entrenamiento del modelo, un 10% para la validación y un 10% para la prueba del modelo.

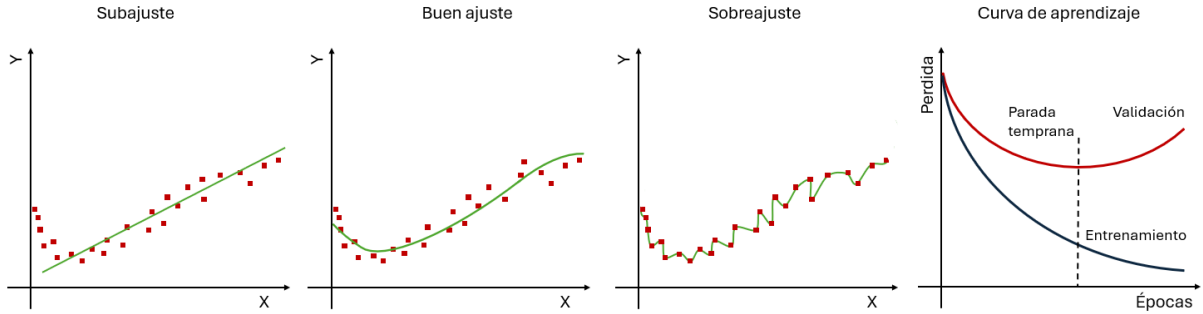


Figura 6: Representación ilustrativa del subajuste, sobreajuste y buen ajuste. En la gráfica de más a la derecha, una representación ilustrativa de las curvas de entrenamiento y validación, y señalamiento de la rampa de parada temprana.

5.2. Entrenamiento y optimización de la red neuronal para Fe líquido

El entrenamiento de la NN y su optimización se organizaron en distintos pasos que permitieron ajustar los parámetros de los descriptores atómicos así como los hiperparámetros de la NN del número de capas y neuronas por capa. Primero, se ajustaron los descriptores, después la arquitectura de la red y, por último, se hizo un entrenamiento con 2000 epochs. Las configuraciones empleadas para el entrenamiento y la validación fueron tomadas de los cálculos AIMD de Gonzalez 2023 [23]. Para el entrenamiento y la validación se emplearon más de 16000 configuraciones mientras que para el testeo final se emplearon más de 1600.

Inicialmente, se probaron diferentes descriptores, buscando el que mejor minimizara los valores de la energía, las fuerzas y la presión, indicando de esta manera una mejor descripción del entorno atómico. Las curvas de entrenamiento muestran en la Figura 7 para la energía, en la Figura 8 para las fuerzas y en la Figura 9 para la presión. Se muestran los resultados de las 4 opciones que se probaron. Para la primera opción 34 parámetros, 43 para la segunda, 52 para la segunda y 79 para la última.

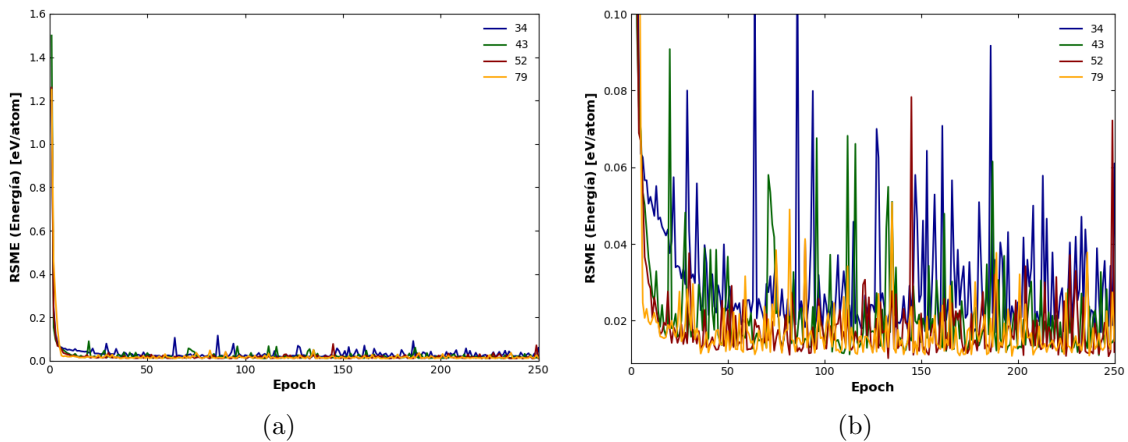


Figura 7: Curvas de aprendizaje de la energía para distintos descriptores en la NN, en la Imagen 7a se representa toda la curva, en la Imagen 7b se realiza una ampliación para los valores pequeños. Estas curvas de aprendizaje se corresponden al entrenamiento.

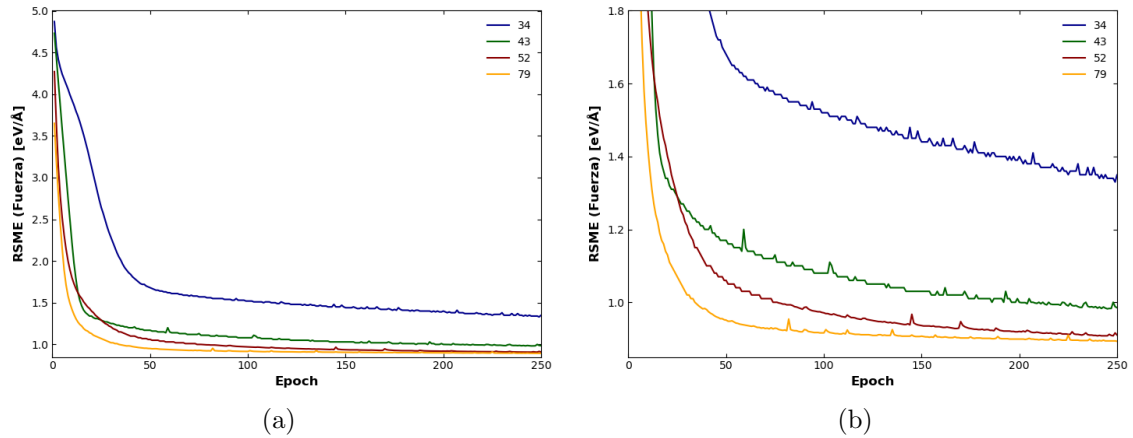


Figura 8: Curvas de aprendizaje de las fuerzas para distintos descriptores en la NN, en la Imagen 8a se representa toda la curva, en la Imagen 8b se realiza una ampliación para los valores pequeños. Estas curvas de aprendizaje se corresponden al entrenamiento.

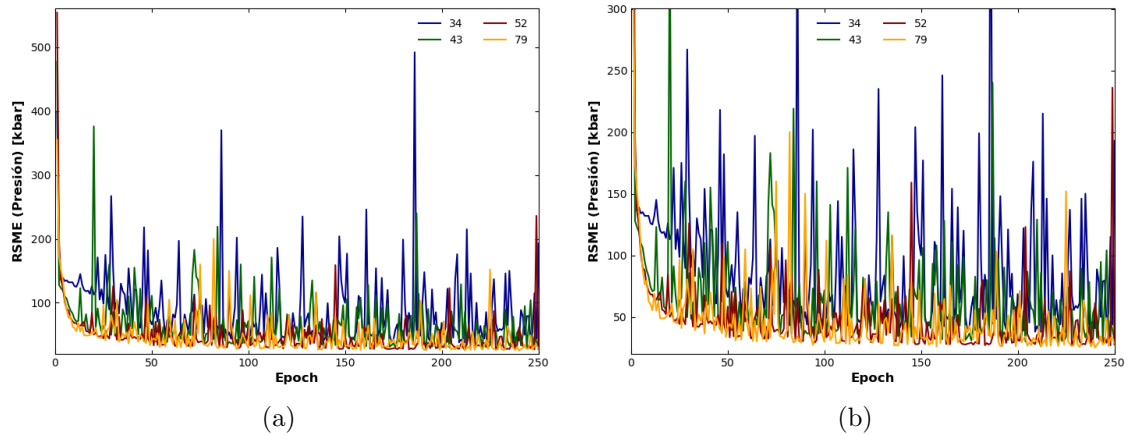


Figura 9: Curvas de aprendizaje de la presión para distintos descriptores en la NN, en la Imagen 9a se representa toda la curva, en la Imagen 9b se realiza una ampliación para los valores pequeños. Estas curvas de aprendizaje se corresponden al entrenamiento.

Guiándonos por el decaimiento de los valores en la curva de aprendizaje de la energía, las fuerzas y la presión, seleccionamos el descriptor 52 parámetros. Puede observarse en las curvas de las Figuras 7, 8 y 9 que este descriptor alcanza niveles más bajos, es decir, valores mínimos, para la energía, las fuerzas y la presión. Se observa claramente en la curva de aprendizaje de las fuerzas que esta opción alcanza valores mínimos en menos ciclos de aprendizaje (*epochs*).

Una vez encontrado el descriptor que mejor minimiza los valores de energía, fuerzas y presión, se optimizó la arquitectura de la NN. Primero, se realizaron entrenamientos dejando el número de neuronas por capa fijo en 50, y variando el número de capas de la red desde 3 hasta 6. Los resultados de las curvas de entrenamiento para la energía, las fuerzas y la presión se muestran en las Figuras 10, 11 y 12 respectivamente.

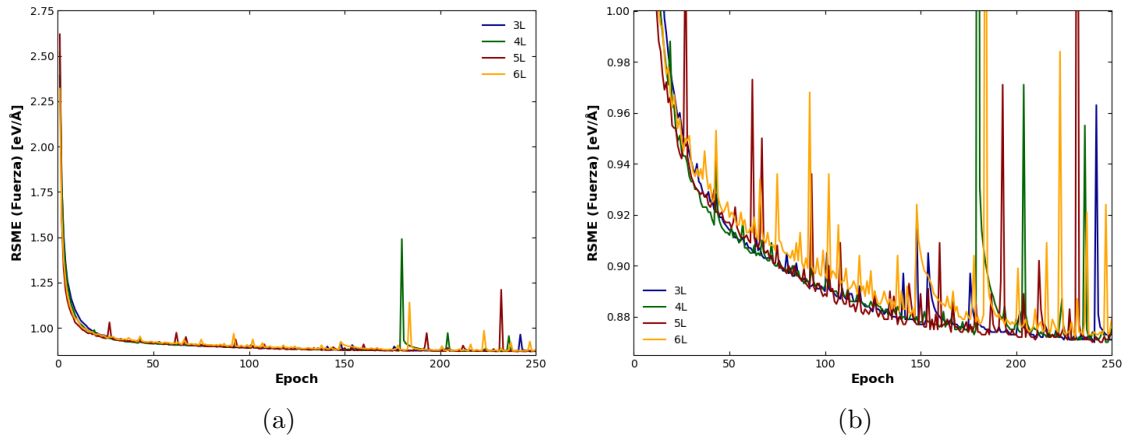


Figura 11: Curvas de aprendizaje de las fuerzas para distintos números de capas y número de nodos fijos en la NN. En la Imagen 7a se representa toda la curva, en la Imagen 7b se realiza una ampliación para los valores pequeños. Estas curvas de aprendizaje se corresponden al entrenamiento.

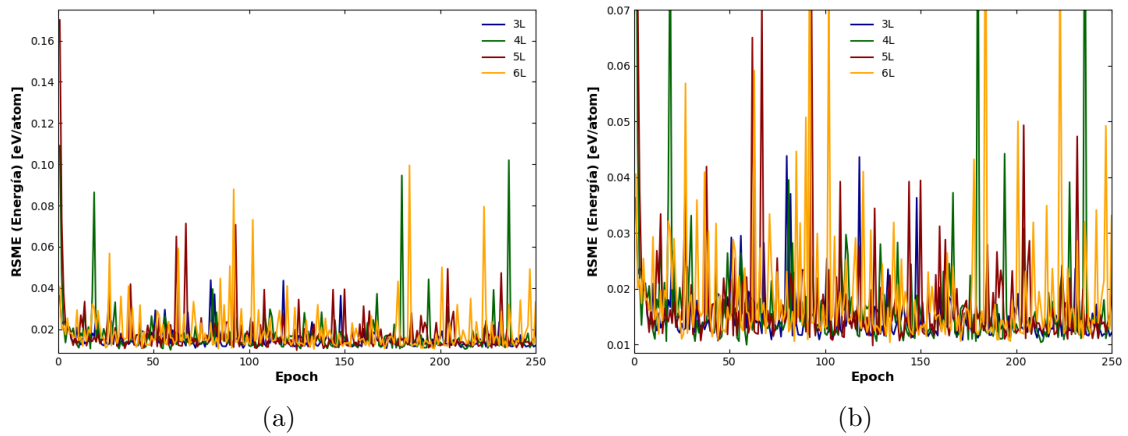


Figura 10: Curvas de aprendizaje de la energía para distintos números de capas y número de nodos fijos en la NN. En la Imagen 7a se representa toda la curva, en la Imagen 7b se realiza una ampliación para los valores pequeños. Estas curvas de aprendizaje se corresponden al entrenamiento.

Nuevamente, observando las curvas de aprendizaje de las tres magnitudes representadas, se eligió que el número de capas de la NN fuera 5, ya que esta configuración alcanza mínimos más profundos para la energía, las fuerzas y la presión.

Una vez encontrado el número de capas óptimo en la NN, se probaron dos números adicionales de nodos por capa, 100 y 150. Los resultados de las curvas de entrenamiento se muestran en las Figuras 13, 14 y 15.

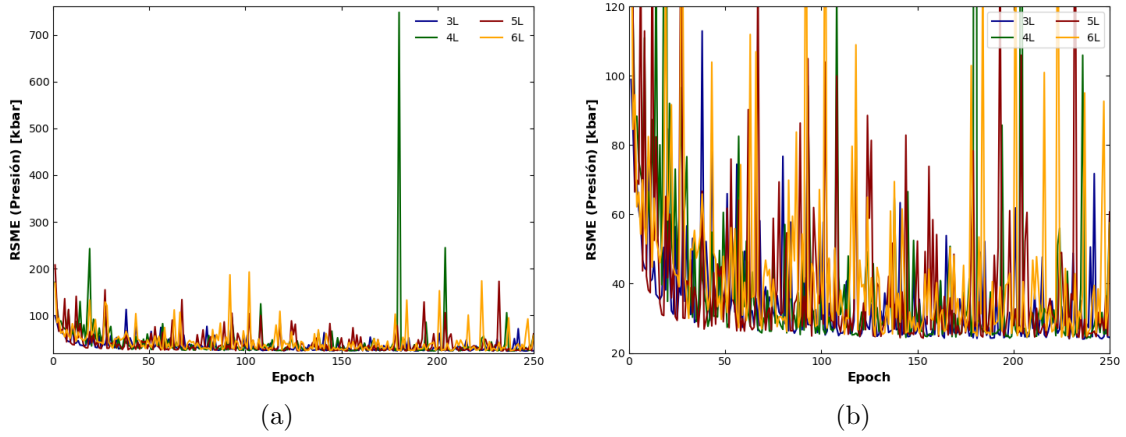


Figura 12: Curvas de aprendizaje de la presión para distintos números de capas y número de nodos fijos en la NN. En la Imagen 7a se representa toda la curva, en la Imagen 7b se realiza una ampliación para los valores pequeños. Estas curvas de aprendizaje se corresponden al entrenamiento.

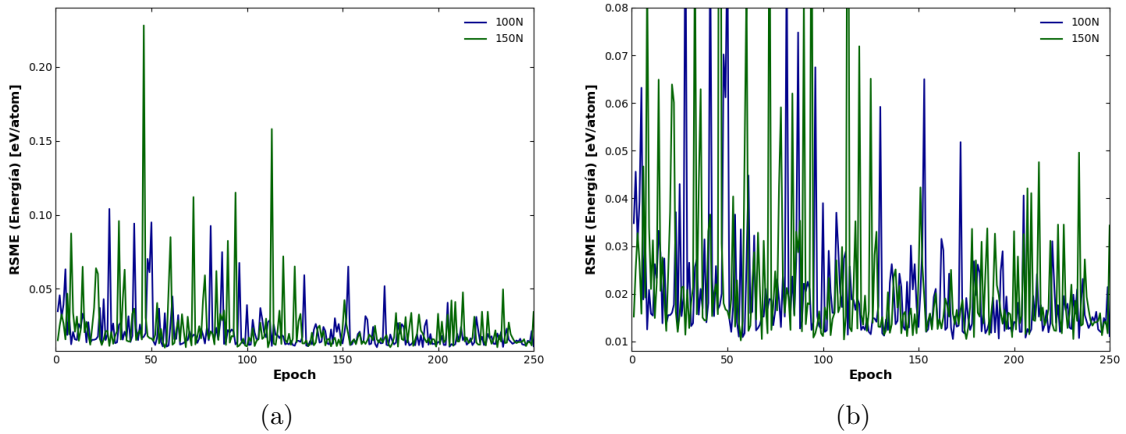


Figura 13: Curvas de aprendizaje de la energía para distintos números de nodos y número de capas fijos en la NN. En la Imagen 7a se representa toda la curva, en la Imagen 7b se realiza una ampliación para los valores pequeños. Estas curvas de aprendizaje se corresponden al entrenamiento.

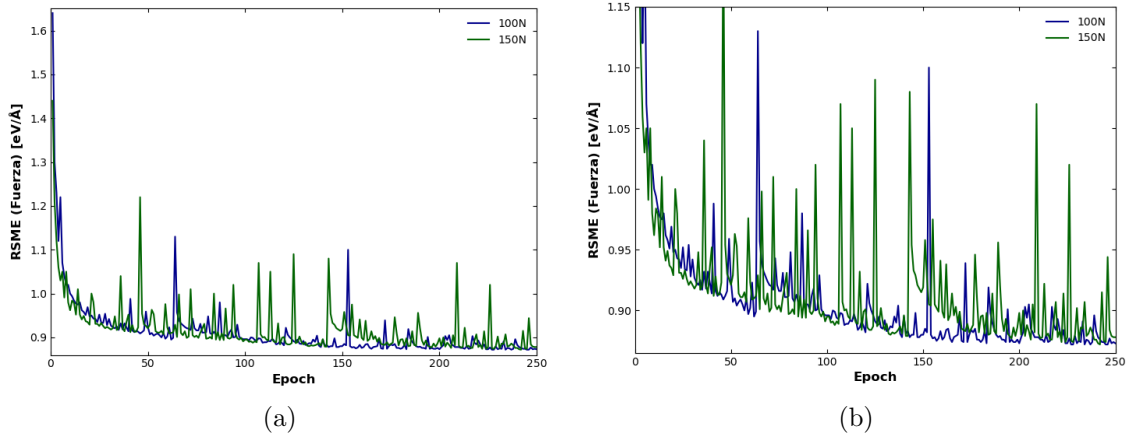


Figura 14: Curvas de aprendizaje de las fuerzas para distintos números de nodos y número de capas fijas en la NN. En la Imagen 7a se representa toda la curva, en la Imagen 7b se realiza una ampliación para los valores pequeños. Estas curvas de aprendizaje se corresponden al entrenamiento.

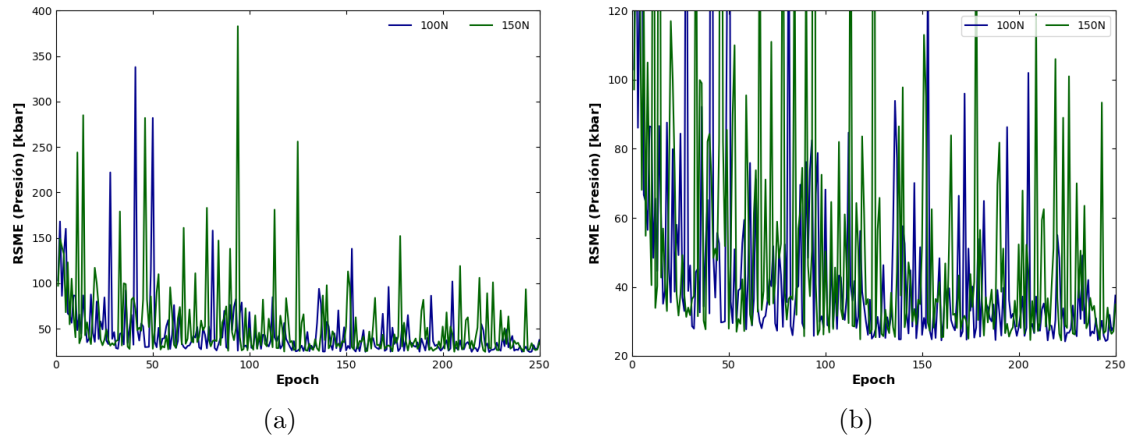


Figura 15: Curvas de aprendizaje de la presión para distintos números de nodos y número de capas fijas en la NN. En la Imagen 7a se representa toda la curva, en la Imagen 7b se realiza una ampliación para los valores pequeños. Estas curvas de aprendizaje se corresponden al entrenamiento.

Al comparar las curvas de aprendizaje en las que solo variamos el número de nodos por capa, se observa que con 100 neuronas por capa se alcanzan mínimos más profundos para la energía, las fuerzas y la presión.

Finalmente, se entrenó el modelo durante 2000 *epochs* y se testeó el modelo final en más de 1600 configuraciones no utilizadas durante el entrenamiento de la red. La raíz del error cuadrático medio (RMSE) para la energía fue de 0.012 eV/atom, 0.858 eV/Å para las fuerzas, y 24.11 kbar para la presión. La correlación lineal entre los resultados de las simulaciones AIMD y CMD con NNP son bastante notable, como se puede apreciar en la Figura 16 para la energía (izquierda), las fuerzas (centro) y la presión (derecha), definida como la media de las tres componentes diagonales del tensor de esfuerzos. En la Figura 16 puede notarse el amplio rango de energías, fuerzas y presiones sobre la que se realiza el ajuste del NNP, esto da cuenta de que los RSME alcanzados son relativamente pequeños.

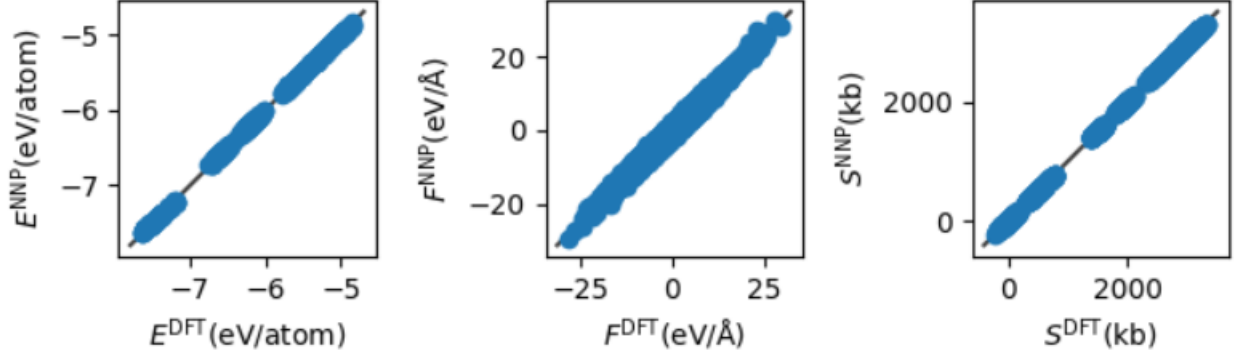


Figura 16: Comparación del cálculo de propiedades con simulaciones AIMD (DFT) y CMD (NNP óptimizado para el conjunto de validación). Gráficos de correlación entre E^{NNP} y E^{DFT} , a la izquierda; F^{NNP} y F^{DFT} , centro; y S^{NNP} y S^{DFT} .

6. Método computacional

Se realizaron simulaciones MD con LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*), utilizando el potencial de redes neuronales construido para el Fe líquido (*l-Fe*, del inglés *liquid Fe*) en diferentes estados termodinámicos cercanos a su curva de fusión, en un rango de presiones desde 58 hasta 262 GPa y temperaturas desde 2900 a 5700 K. Estos y otros detalles técnicos de las simulaciones se pueden observar en la Tabla 1. Además, en la Figura 17 se muestra la curva de fusión del *l-Fe*, determinada mediante calentamiento por láser por [5], junto a los estados termodinámicos de este estudio y los realizados por [23] mediante simulaciones AIMD (diamantes rojos) y simulaciones AIMD realizadas por [3]. También se muestra la frontera entre las fases *bcc* y *hcp* determinada por [9] mediante simulaciones MD *quasi ab initio* y *ab initio*.

P (GPa)	ρ ($1/\text{\AA}^3$)	ρ ($1/\text{\AA}^3$) [23]	T (K)	L (\AA)	N_{Conf}	N_{Conf} [23]
58	0.1053	0.1053	2900	39.3173	100 000	16 500
96	0.1120	0.1120	3800	38.5171	47 040	18 000
157	0.1220	0.1220	4500	37.4346	40 365	20 000
262	0.1350	0.1350	5700	36.1922	36 885	20 000

Tabla 1: Estados termodinámicos estudiados en este trabajo y número de configuraciones incluidas en el estudio. L es la longitud de uno de los lados de la celda cúbica de simulación. Y N_{Conf} es el número de configuraciones de la simulación. Se comparan con los valores de la densidad electrónica numérica y el número de coordinación obtenidos por González *et al.* 2023 [23].

A partir de los resultados obtenidos en las simulaciones MD, realizaremos los cálculos para obtener algunas propiedades que suelen utilizarse en la caracterización de líquidos. Estas se dividen en dos grupos: propiedades estáticas y propiedades dinámicas.

7. Resultados

7.1. Propiedades estáticas

La estructura atómica de los líquidos se suele caracterizar mediante la función de distribución de pares (*Pair Distribution Function*, PDF) $g(r)$, el factor de estructura estático $S(q)$ y la función

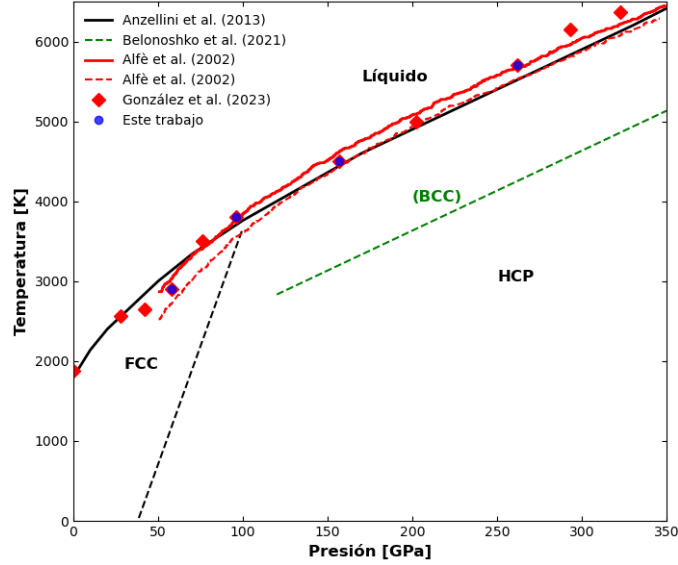


Figura 17: Curva de fusión del Fe. Los puntos azules corresponden a este trabajo, los diamantes rojos a simulaciones AIMD realizadas por [23]. La línea negra continua representa los experimentos de calentamiento con láser de [5]. Las líneas roja, continua y punteada, corresponden a simulaciones AIMD realizadas por [3]. La línea verde punteada indica la frontera entre las fases *hcp* y *bcc*, según [9].

de distribución radial (*Radial Distribution Function*, RDF) $G(r)$, entre otras. Por medio de las simulaciones MD se pueden obtener estas tres propiedades [23].

7.1.1. Factor de estructura

Cuando un haz de radiación incide sobre la estructura atómica de la materia, este se dispersa debido a la interacción. La función que describe la dispersión del haz incidente se conoce como factor de estructura $S(q)$, y se define como:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{j,k} \exp [iq \cdot (r_j - r_k)] \quad (18)$$

Donde N es el número total de partículas, r_j y r_k son las posiciones de los átomos y el producto escalar $q \cdot (r_j - r_k)$ representa el cambio de fase de la radiación dispersada por estas partículas [38]. El vector de onda q se define como:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{1}{2}\theta \quad (19)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación y θ es el ángulo de *scattering*. Asumiendo un líquido isotrópico y simetría esférica, el factor de estructura solo depende de la magnitud del vector de onda $q \equiv |q|$:

$$S(q) = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j \neq k} \exp [iq (r_j - r_k)] \right\rangle \quad (20)$$

Se puede obtener una expresión para el factor de estructura en términos de la función de distri-

bución radial:

$$S(q) = 1 + \rho \int_v d\mathbf{r} \exp[iq\mathbf{r}]g(r) \quad (21)$$

Así, una vez conocido o medido el factor de estructura, la función de distribución de pares $g(r)$ y la función de distribución radial $G(r)$ se pueden obtener mediante la transformada de Fourier del factor de estructura. La $g(r)$ proporciona información sobre el número de átomos en un anillo de espesor $r + dr$ con origen en un átomo central elegido convenientemente.

Cuando el límite de q tiende a cero, el factor de estructura contiene información termodinámica del sistema relacionada con la compresibilidad isoterma K_T , dada por la ecuación de compresibilidad de los líquidos.

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = \rho k_B T K_T = k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (22)$$

Así, podemos evaluar $S(0)$ para obtener una estimación de la compresibilidad isotérmica K_T . Primero, extrapolando de forma cuadrática los valores bajos de q a 0 mediante un ajuste de mínimos cuadrados, con $S(q) = S_0 + S_2 q^2$, y luego, utilizando la relación:

$$S(0) = \rho k_B T K_T \quad (23)$$

Los valores estimados para $S(0)$, realizando la extrapolación para valores de $q \leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ se muestran en la Tabla 2. Luego, utilizando la relación mostrada en la Ecuación 23, en la que k_B es la constante de Boltzmann, obtenemos una estimación del factor de compresibilidad isotérmico K_T ; los resultados se muestran en la Tabla 2, considerando los mismos valores pequeños de q que en la estimación de $S(0)$.

La Figura 18 se muestran los resultados del factor de estructura obtenidos en este trabajo junto a los resultados obtenidos por [23] mediante AIMD. También se presentan los resultados experimentales a las presiones de 52.7 y 106.3 GPa obtenidos por [37] mediante XRD. En la grafica se observa un pico principal simétrico cuya posición aumenta levemente con el aumento de la presión, ver Tabla 3. La forma asimétrica del segundo pico observado por González *et al.* 2023 [23] en las simulaciones AIMD se logra apreciar en las simulaciones MD con el potencial de NN, resultado de este trabajo. Esta asimetría ha sido observada en varios metales líquidos de transición y está asociada a la existencia de un orden local icosaédrico en el líquido [23].

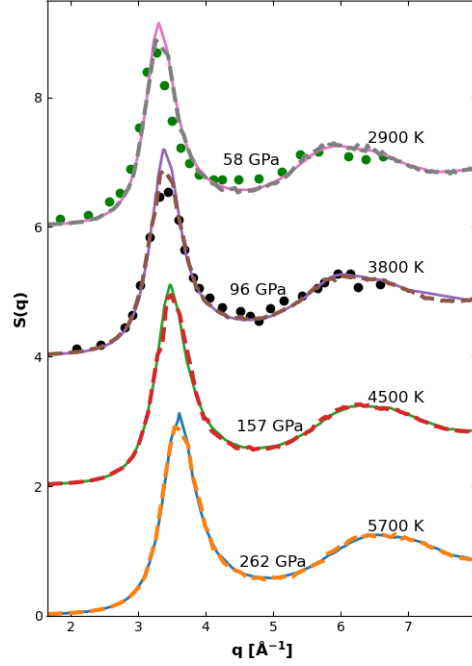


Figura 18: Factor de estructura estático para el l-Fe para distintas presiones a lo largo de su línea de fusión. Los círculos negros y verdes datos XRD de [37], para $P = 52.7$ y 106.7 GPa. Las líneas punteadas son las simulaciones AIMD realizadas por [23] y las líneas continuas corresponden a este trabajo.

P (GPa)	$S(0)$	Ref. [23]	K_T (10^{-11} Pa $^{-1}$)	Ref. [23] (10^{-11} Pa $^{-1}$)
58	0.0113 ± 0.0001	0.0105 ± 0.001	0.267 ± 0.002	0.249 ± 0.024
96	0.0083 ± 0.0004	0.0095 ± 0.001	0.141 ± 0.006	0.162 ± 0.017
157	0.0086 ± 0.0002	0.0090 ± 0.001	0.114 ± 0.002	0.119 ± 0.013
262	0.0097 ± 0.0007	0.0085 ± 0.001	0.092 ± 0.001	0.080 ± 0.009

Tabla 2: Valores calculados de $S(0)$ y de la compresibilidad isotérmica K_T . Estos valores se comparan con los obtenidos por [23] mediante simulaciones AIMD.

7.1.2. Función de distribución de pares

La función de distribución de pares $g(r)$ nos brinda información acerca de la distribución de distancia entre pares de partículas contenidas en un volumen dado. Permite obtener información cuantitativa del orden atómico a corto alcance en materiales amorfos, nanocristalinos y líquidos, tales como las distancias entre vecinos y el número de coordinación (*Coordination Number*, CN), entre otros. En el estudio de la estructura atómica de los materiales podemos distinguir tres rangos: el orden de corto alcance (*Short-Range Order*, SRO), regido por los vecinos más cercanos, donde la estructura está dominada por los enlaces químicos; el orden de largo alcance (*Long-Range Order*, LRO), presente en materiales cristalinos debido a su red atómica periódica; y el orden de rango medio (*Middle-Range Order*, MRO), que se encuentra en materiales amorfos y líquidos, y abarca el rango de 1-10 nm. La determinación experimental de la estructura atómica en el espacio recíproco en los rangos SRO y MRO presenta desafíos [51].

Imaginemos una red cuadrada bidimensional, seleccionemos un átomo como origen de coordenadas y tracemos circunferencias de radios r_1 , r_2 , r_3 y r_4 , como se ilustra en la Figura 19. Al

extender esto a 3D tenemos las esferas de coordinación. Al contar el número de vecinos en las esferas de coordinación tenemos que en r_1 , r_2 y r_3 tenemos cuatro vecinos y en r_4 ocho. Al realizar este cálculo a 0 K (Figura 19 B), observamos líneas perfectas. A temperaturas mayores a 0 K y menores que la temperatura de fusión T_M del material (Figura 19 C), ocurren ensanchamientos de los picos debido a las vibraciones térmicas atómicas, aunque la integral de estos picos es igual al número de vecinos. Estas vibraciones no cambian la estructura atómica, pero conducen a una distribución atómica en torno a la posición \mathbf{r} de los picos; por lo que, el número de átomos $n(r)$ no es un parámetro adecuado para representar la estructura atómica de materiales sólidos reales [51]. Para temperaturas mayores que T_M el ensanchamiento de los picos aumenta con el aumento de la temperatura, debido a la cada vez mayor energía cinética de los átomos, obteniendo de esta manera una curva continua.

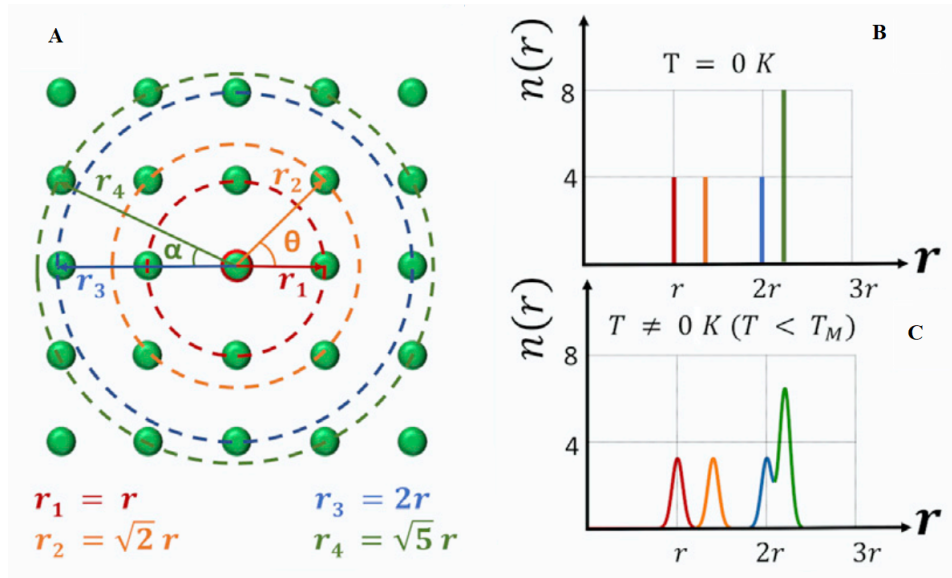


Figura 19: Esquema ilustrativo que representa los vectores r , en A, y el número de átomos vecinos $n(r)$, en B y C. Imagen tomada de [51].

Si determinamos las correlaciones entre todas las posiciones de los átomos por medio de distancias interatómicas r_{ij} dentro del sistema, siendo i y j los átomos individuales, obtenemos la función de densidad de pares o función de correlación de pares $\rho(r)$ definida como:

$$\rho(r) = \rho_0 g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (24)$$

Donde ρ_0 es la densidad numérica del material, N es el número de átomos, $\delta(r - r_{ij})$ es una delta de Dirac y $g(r)$ se conoce como la función de distribución de pares. Ambas funciones, $\rho(r)$ y $g(r)$, describen la estructura atómica de los materiales. $\rho(r)$ se obtiene directamente del espacio real y $g(r)$ se puede obtener con la transformada de Fourier del factor de estructura $S(q)$. Experimentalmente, esto se realiza mediante la transformada de Fourier de la dispersión medida, $S(q)$.

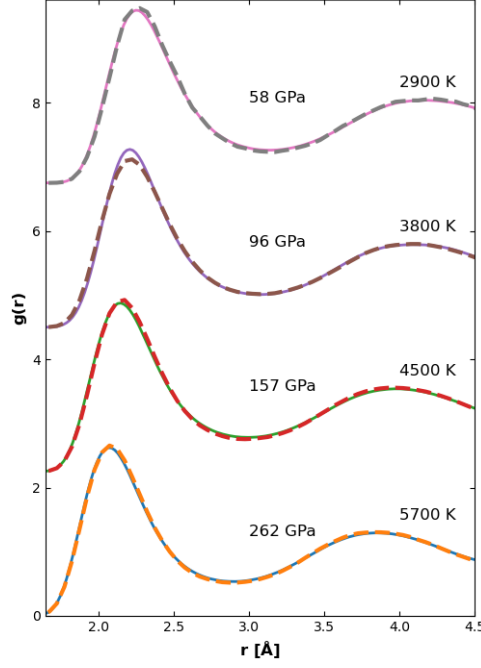


Figura 20: Función de distribución de pares $g(r)$ para el l-Fe a diferentes presiones cercano a su línea de fusión. Las líneas punteadas, simulaciones AIMD [23] y las líneas continuas corresponden a este trabajo.

7.1.3. Función de distribución radial

La función de distribución radial $G(r)$ describe la probabilidad de que la densidad de partículas cambie con la distancia en referencia a una partícula que se toma como origen en un medio homogéneo e isotrópico [13]. Experimentalmente, la RDF se obtiene a través de la transformada de Fourier de la dispersión de la radiación incidente o por visualización directa para partículas lo suficientemente grandes (en el orden de micrómetros) mediante microscopía tradicional o confocal [14] y en simulaciones MD a través de las configuraciones de los átomos. Según la bibliografía, la presión puede estar relacionada con la RDF, jugando un papel importante en la ecuación de estado de los fluidos [25, 26].

Para obtener la expresión de la RDF seguimos un procedimiento similar al de la PDF. Partiendo de una red cuadrada bidimensional de átomos y eligiendo un átomo como referencia, se traza un anillo de radio r y espesor dr . Extendiendo lo anterior a 3D y asumiendo que la densidad numérica ρ de partículas es el número de partículas entre el volumen, tenemos que:

$$G(r) = 4\pi r^2 g(r) \rho \quad (25)$$

Para un sistema con un solo tipo de partículas, el primer mínimo de la RDF corresponde a una distancia de correlación dada, y la integral de la RDF hasta este primer mínimo da como resultado el CN de una partícula de referencia.

$$CN = \int_0^{R_{min}} \rho 4\pi r^2 g(r) dr \quad (26)$$

El CN nos brinda información acerca del número promedio de vecinos cercanos.

La función de distribución de pares $g(r)$ es el resultado de integrar sobre las funciones delta y es un promedio sobre el conjunto de pares:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1} \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (27)$$

A partir de la ecuación 27 se puede construir el histograma de distancias de los átomos vecinos. A continuación, mostramos el procedimiento, mostrado en [51], para obtener la RDF partiendo del histograma de distancias:

1. Se analizan las configuraciones y se calcula la distancia r a todas las partículas.
2. Las distancias se guardan en un histograma $H(r)$, donde cada clase tiene un ancho Δr y va desde r hasta $r + \Delta r$.
3. Las clases se acumulan para cada configuración calculada N . Así, se calcula el número promedio de distancias desde la partícula origen, contenidas en el cascarón esférico de radio r y espesor $r + dr$ como:

$$\left\langle n(r) = \frac{H(r)}{N} \right\rangle \quad (28)$$

4. Se calcula el número promedio de partículas en un gas ideal para el mismo intervalo y la misma densidad numérica como:

$$n_{ideal} = 4\pi r^2 \rho \Delta r \quad (29)$$

5. Finalmente, la RDF en el límite Δr pequeño es:

$$G(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{n_{ideal}(r)} \quad (30)$$

La distancia más probable para un vecino en particular es la que se encuentra justo en medio de la clase correspondiente en el histograma, es decir, $r + \Delta r/2$ [14].

Los resultados de $g(r)$ obtenidos a partir de las simulaciones MD con un potencial de NN a varias presiones cercanas a la curva de fusión del Fe se muestran en la Figura 20. Al igual que lo observado por González *et al.* 2023 [23], al aumentar la presión, la posición del pico principal r_p se desplaza hacia valores más bajos de r ya que implica un aumento de la densidad, tal como se puede apreciar en la Tabla 3.

Los resultados del CN también se muestran en la Tabla 3, los cuales se obtuvieron con la Ecuación 26, integrando hasta el primer mínimo local R_{min} de $g(r)$. Se observa que el CN se mantiene en 12.5 para las presiones 58, 96 y 157 GPa, y aumenta ligeramente hasta 12.7 a 262 GPa. Estudios similares en otros metales líquidos a lo largo de su curva de fusión, han mostrado un comportamiento similar del CN con el aumento de la presión. En los estudios realizados en l-Al [31] y en l-Pb [12], hasta 320 y 70.5 GPa respectivamente, se observó un aumento del CN con el aumento de la presión. En González *et al.* 2023 [23], se observó que el CN se mantiene en 12.6 desde la presión ambiente hasta 58 GPa, disminuye ligeramente hasta 12.5 en el rango de 76 a 202 GPa y luego vuelve a 12.6 desde 202 hasta 323 GPa. Sugieren que este comportamiento del CN para el l-Fe podría explicarse por una compresión uniforme con el aumento de la presión. Tras estudiar la distribución de distancias de los vecinos más cercanos (NN, *nearest neighbor*)

concluyeron que la compresión es uniforme para presiones mayores a 100 GPa. Además, el análisis de vecinos comunes (CNA, *Common neighbor analysis*), mostró que el orden icosaédrico es el más abundante para todos los estados termodinámicos estudiados [23].

P (GPa)	q_p (\AA^{-1})	Ref. [23] (\AA^{-1})	$S(q_p)$	Ref. [23]	r_p (\AA)	Ref. [23] (\AA)
58	3.30	3.33	3.15	2.95	2.29	2.26
96	3.37	3.42	3.20	2.92	2.25	2.22
157	3.37	3.50	3.11	2.92	2.19	2.17
262	3.60	3.57	3.13	2.92	2.11	2.08
P (GPa)	R_{\min} (\AA)	Ref. [23] (\AA)	CN	Ref. [23]		
58	3.03	3.04	12.5	12.6		
96	2.97	2.95	12.5	12.5		
157	2.89	2.87	12.5	12.5		
262	2.81	2.79	12.7	12.5		

Tabla 3: Valores calculados de la posición, $q_p(\text{\AA})$, y su altura, $S(q_p)$, del pico principal de $S(q)$, posición del pico principal de $g(r)$, $r_p(\text{\AA})$, posición del primer mínimo $G(r)$, $R_{\min}(\text{\AA})$ y CN para los diferentes estados. Estos valores se comparan con los obtenidos por [23] mediante simulaciones AIMD.

7.2. Propiedades dinámicas

7.2.1. Dinámica de una sola partícula

La función de autocorrelación de velocidades (*Velocity Auto-Correlation Function*, VACF), $Z(t)$, es una función de correlación dependiente del tiempo. Para un sistema de partículas, elegimos un tiempo origen, t_0 , en el que registramos las componentes de las velocidades para cada átomo:

$$v_i(t_0) = v_{xi}(t_0) + v_{yi}(t_0) + v_{zi}(t_0) \quad (31)$$

El valor de la VACF en el tiempo t_0 se calcula mediante el producto escalar $v_i \cdot v_i$ para todos los átomos.

$$Z(t_0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_i(t_0) \cdot v_i(t_0)) \quad (32)$$

En un tiempo posterior, $t = t_0 + \Delta t$, nuevamente se registran las componentes de la velocidad:

$$v_i(t) = v_{xi}(t) + v_{yi}(t) + v_{zi}(t) \quad (33)$$

Y el valor de la VACF se calcula como:

$$Z(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_i(t_0) \cdot v_i(t)) \quad (34)$$

Este procedimiento se repite para cada configuración de las partículas para obtener una secuencia

temporal de puntos de la VACF:

$$Z(t = n\Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_i(t = t_0) \cdot v_i(t = n\Delta t)) \quad (35)$$

Donde n es la n -ésima configuración. Esta última expresión también se puede escribir como:

$$Z(t) = \langle v_i(t) \cdot v_i(t_0) \rangle \quad (36)$$

Aunque este procedimiento se puede realizar desde la primera configuración hasta la última, se suele dividir en intervalos más pequeños de anchura p , elegida de forma conveniente, y se calcula la VACF para cada intervalo. Así, la VACF para todo el rango estudiado es el promedio de las VACF de los intervalos. Normalmente, se estudia la dinámica de una partícula mediante la VACF normalizada $Z(t)$, definida como:

$$Z(t) = \frac{\langle v(t + t_0) \cdot v(t_0) \rangle}{\langle v(t_0) \cdot v(t_0) \rangle} \quad (37)$$

donde el promedio se realiza sobre todas las partículas y orígenes de tiempo (intervalos de anchura p). La VACF puede ser utilizada para calcular la frecuencia de Einstein, ω_E , a partir de una expansión para tiempos cortos de $Z(t)$:

$$Z(t) \approx 1 + \frac{1}{2} \omega_E^2 t^2 \dots \quad (38)$$

La ω_E da idea de la frecuencia de oscilación de los átomos dentro de la caja formada por sus primeros vecinos.

El vínculo entre las funciones de correlación y los coeficientes de transporte se establece a través de la teoría de la respuesta lineal, la cual se puede llevar a cabo en prácticamente cualquier conjunto estadístico. Los coeficientes de difusión describen la relajación de variables dinámicas a escala macroscópica. Siempre que se consideren cuidadosamente los límites de tiempos largos y de gran escala espacial, pueden expresarse en términos de funciones de correlación de tiempo en equilibrio de variables definidas microscópicamente, tales como el coeficiente de difusión, la conductividad térmica y las viscosidades de corte. A estas relaciones se las conoce como fórmulas de Green-Kubo [4]. Así, podemos relacionar el coeficiente de autodifusión a partir de $Z(t)$ como:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle v_i(t) \cdot v_i(t_0) \rangle \quad (39)$$

Y utilizando la relación de Einstein para tiempos largos, tenemos:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \frac{1}{6} \langle [r_i(t) - r_i(t_0)]^2 \rangle \quad (40)$$

donde $\langle [r_i(t) - r_i(t_0)]^2 \rangle$ se define como el desplazamiento cuadrático medio (MSD, del inglés *Mean Square Displacement* de una partícula en el líquido. El MSD es una medida de la desviación, a lo largo del tiempo, de una partícula con respecto a una posición de referencia $r_i(t_0)$. En

la práctica, el cálculo de D se realiza sobre todas las partículas N , se suman los resultados y se divide entre el número de partículas N .

Mediante la transformada de Fourier de $Z(t)$ obtenemos el espectro de potencias asociado $Z(\omega)$, que representa la densidad vibracional de estados del sistema. Esta magnitud es importante en la comprensión de la dinámica de los líquidos por la relación entre la forma de $Z(\omega)$ y las frecuencias de los modos colectivos [27].

Los resultados obtenidos de los cálculos de la VACF se muestran representados en la Figura 21, donde se presenta en una grafica en 2D de las $Z(t)$ en función del tiempo, Figura 21a, y en una grafica 3D, Figura 21b, en el que se agrega el eje de la presión, permitiendonos tener una visualización de la VACF con respecto a la presión. Al igual que los resultados obtenidos por González *et al.* 2023 [23] se observa un rápido descenso hasta un mínimo pronunciado seguido de oscilaciones débiles, comportamiento típico de líquidos densos. El primer mínimo se relaciona con un efecto de retrodispersión causado por los vecinos más cercanos que forman una estructura cerrada. Además puede apreciarse que el mínimo se desplaza hacia tiempos más cortos a medida que aumenta la presión, al igual que observa González *et al.* 2023 [23].

La frecuencia de Einstein ω_E obtenida para cada presión se presentan en la Tabla 4. Los valores obtenidos en este trabajo se comparan con los resultados obtenidos por González *et al.* 2023 [23]. Se puede observar que los resultados obtenidos son similares, salvo a las presiones más altas, 157 y 262 GPa, donde la diferencia es notablemente más marcada.

En la Tabla 4 se muestran los valores obtenidos para el coeficiente de difusión y se representan en la Figura 22b. Los valores de D mostrados en la Figura 22b se obtuvieron a partir de las ecuaciones 39 y 40. Para el caso de la difusión a partir del desplazamiento cuadrático medio, en primer lugar se calculó la derivada temporal y posteriormente se realizó un ajuste a una recta horizontal en la zona en la que esta derivada presenta un comportamiento lineal. Así, obteniendo la intersección con el eje vertical y dividiendo entre 6, como indica la Ecuación 40, obtenemos D . En todos los casos, los valores de D quedan un poco por encima de los obtenidos por González *et al.* 2023 [23]. Sin embargo, sí se observa un aumento de D con el aumento de la presión, al igual que Gonzalez 2023 [23].

Nuestros cálculos muestran una variación para D en el rango de $0.382 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ a $0.548 \text{ \AA}^2/\text{ps}$, cuando la presión y la temperatura pasan de 58 GPa, 2900 K a 262 GPa, 5700 K; mientras que los cálculos de González 2023 *et al.* [23] muestran una variación, para el mismo rango, de $0.34 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ a $0.41 \text{ \AA}^2/\text{ps}$.

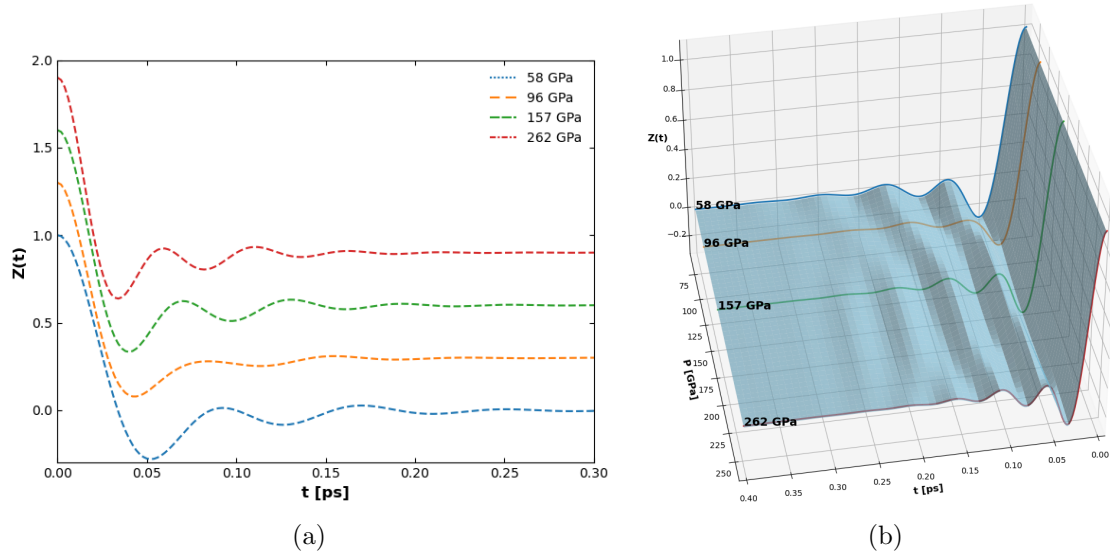


Figura 21: Función de autocorrelación de velocidades normalizado en 2D en la imagen (a) y en 3D en la imagen (b).

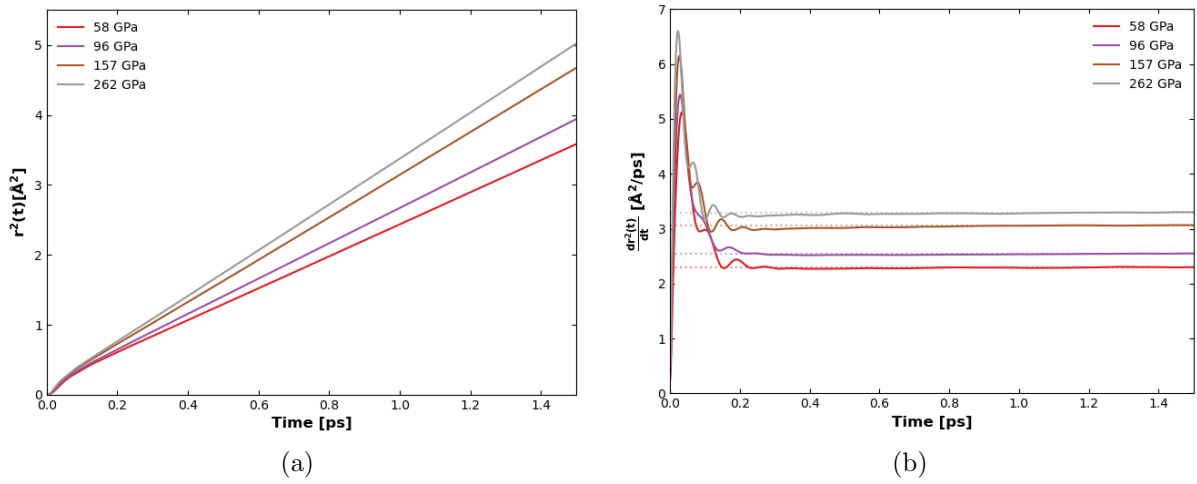


Figura 22: En (a) desplazamiento cuadrático medio. En (b) derivadas del desplazamiento cuadrático medio y proyección hacia eje a partir del tramo donde la derivada tiene un comportamiento lineal. Las líneas punteadas corresponden al ajuste a rectas horizontales.

P (GPa)	D ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	[23] ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	ω_E (ps^{-1})	[23] (ps^{-1})	η (GPa ps)	[23] (GPa ps)
58	0.382 ± 0.001	0.212 ± 0.03	50.5	54.7	8.0 ± 0.3	11.9 ± 0.30
96	0.423 ± 0.001	0.335 ± 0.03	60.5	60.4	11.1 ± 0.4	11.4 ± 0.40
157	0.509 ± 0.002	0.340 ± 0.03	62.4	69.6	11.4 ± 0.4	12.1 ± 0.50
262	0.548 ± 0.002	0.380 ± 0.03	70.2	82.2	10.9 ± 0.4	12.9 ± 0.50

Tabla 4: Valores calculados del coeficiente de autodifusión D , frecuencia de Einstein ω_E , y coeficiente de viscosidad η . Estos valores se comparan con los obtenidos por [23] mediante simulaciones AIMD.

7.2.2. Dinámica colectiva

La dinámica de las fluctuaciones de la densidad se describe mediante la función de dispersión intermedia $F(q, t)$, que es una generalización en el dominio del tiempo del factor de estructura estático $S(q)$ [4]. $F(q, t)$ se define como:

$$F(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \exp[-iq \cdot R_i(t + t_0)] \right) \left(\sum_{j=1}^N \exp[iq \cdot R_j(t_0)] \right) \right\rangle \quad (41)$$

Donde $\vec{R}_j(t_0)$ es la posición del ión j en el tiempo t_0 . Los términos entre paréntesis son las componentes de Fourier de la densidad numérica macroscópica en diferentes tiempos separados por intervalos de tiempo t . En líquidos isotrópicos, la función solo depende de $q \equiv |\vec{q}|$ y el valor inicial se reduce a $F(q, t = 0) = S(q)$. El factor de estructura dinámico $S(q, \omega)$ es el espectro de frecuencias de $F(q, t)$, que experimentalmente se puede obtener a partir de la medición de la intensidad de la dispersión coherente inelástica de Rayos X o de neutrones [4].

Para el estudio de modos hidrodinámicos, como las corrientes debidas al movimiento colectivo de las partículas, se define el vector de corriente $j(q, t)$ como:

$$j(q, t) = \sum_{i=1}^N v_i(t) \exp[iq \cdot R_i(t)] \quad (42)$$

Este vector se puede dividir en dos componentes: una transversal $j_t(q, t)$, perpendicular a q , y otra longitudinal $j_l(q, t)$, paralela a q . Así, las correspondientes funciones de correlación son:

$$C_t(q, t) = \frac{1}{2N} \left\langle j_t(q, t + t_0) \cdot j_t^*(q, t_0) \right\rangle \quad (43)$$

y

$$C_l(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle j_l(q, t + t_0) j_l^*(q, t_0) \right\rangle \quad (44)$$

Las transformadas de Fourier en el dominio de la frecuencia de $C_t(q, t)$ y $C_l(q, t)$ nos dan los espectros correspondientes $C_t(q, \omega)$ y $C_l(q, \omega)$. Para normalizar la función de dispersión intermedia, basta con dividir esta por $S(q)$. Los espectros de frecuencias $C_t(q, \omega)$ y $C_l(q, \omega)$ de $C_t(q, t)$ y $C_l(q, t)$ se obtienen mediante transformada de Fourier (con ventana¹).

A partir de la función de correlación de tiempo de la corriente transversal, Ecuación 43, se puede obtener información sobre los modos de corte. La forma de $C_t(q, t)$ evoluciona desde una gaussiana, en q y en t , en el límite de partículas libres $q \rightarrow \infty$, hacia una gaussiana en q y una exponencial en t para el límite hidrodinámico $q \rightarrow 0$, es decir [22]:

$$C_t(q \rightarrow 0, t) = \frac{1}{\beta m} \exp \left[\frac{-q^2 \eta |t|}{m} \rho \right] \quad (45)$$

¹ Las ventanas son funciones matemáticas utilizadas en el análisis y procesamiento de señales para evitar discontinuidades en los extremos del rango analizado.

Donde η es la viscosidad de cizalladura, β es el inverso del producto de la constante de Boltzmann por la temperatura T y ρ es la densidad. Cuando $C_t(q \rightarrow 0, t)$ toma valores negativos, ha sobrepasado el régimen termodinámico [22]. A partir de los resultados de $C_t(q, t)$ podemos obtener el coeficiente de viscosidad η de la siguiente manera:

$$\widetilde{C}_t(q, z) = \frac{1}{\beta m} \left[z + \frac{q^2}{m\rho} \widetilde{\eta}(q, z) \right] \quad (46)$$

Donde \sim denota una transformada de Laplace, introduciendo un coeficiente de viscosidad de cizalladura generalizado $\widetilde{\eta}(q, t)$. El área bajo el $\widetilde{C}_t(q, t)$ normalizado, da $\beta m \widetilde{C}_t(q, z = 0)$, de donde se pueden obtener valores de $\widetilde{\eta}(q, z = 0)$ y extrapolando a $q = 0$ da el coeficiente de viscosidad de cizalladura η [22, 46]. La extrapolación se ha realizado utilizando el ajuste a $\eta(q) = \eta/(1 + a^2 q^2)$ (donde η y a , en el lado derecho de la ecuación, son parámetros ajustables). Este ajuste originalmente ha sido propuesto para sistemas de esferas duras [1], pero también ha sido aplicado a sistemas más complejos [6].

La velocidad del sonido adiabática C_s es de utilidad en el estudio de las propiedades termodinámica y mecánica de los materiales. C_s es la velocidad con la que las ondas sonoras se propagan cuando el medio material se comprime o se expande en forma adiabática, sin que haya transferencia de calor hacia o desde el medio. C_s puede depender de la presión y de la temperatura y es una propiedad que se suele utilizar en la caracterización de la rigidez y las propiedades elásticas de los materiales.

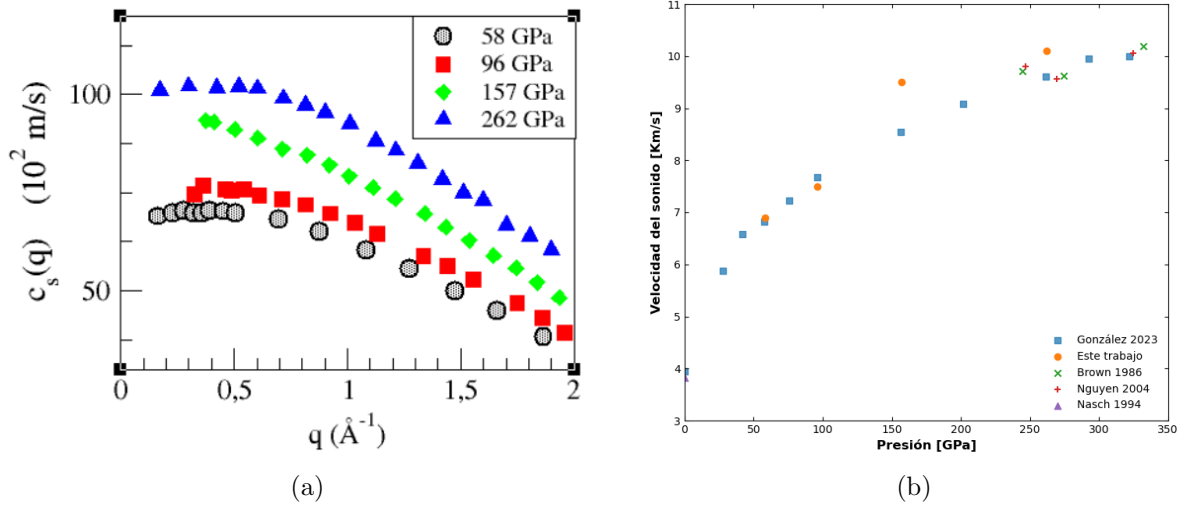


Figura 23: En (a), relación de dispersión $C_s(q)$ para el l-Fe a las presiones estudiadas en este trabajo. En (b), velocidad del sonido en función de la presión, los círculos naranja corresponden a este trabajo, los cuadrados azules a los obtenidos por González 2023 *et al.* [23], las cruces rojas y x verdes, experimentos de choques realizados por [11] y [44].

Los valores obtenidos de C_s en función de los vectores q se representa en la Figura 23a. La velocidad del sonido adiabática C_s se ha estimado realizando un ajuste cuadrático para q pequeños para la relación de dispersión de $C_s(q)$. Para el ajuste se ha utilizado $A + Bq + Cq^2$, el valor de C_s lo obtenemos cuando A se hace cero. Se representan en la Figura 23b junto a los valores obtenidos por González *et al.* 2023 [23] y algunos valores experimentales, l-Fe comprimido por choque a condiciones del núcleo externo terrestre, mediciones realizadas por [11, 44]. Los valores obtenidos para la velocidad del sonido adiabática se muestran en la Tabla 5. Nuestros resultados

P (GPa)	C_s (m/s)	Ref. [23] (m/s)	C_t (m/s)	Ref. [23] (m/s)
58	6900 ± 300	6825 ± 400	3227 ± 20	2540 ± 150
96	7500 ± 300	7680 ± 475	4202 ± 358	2790 ± 150
157	9500 ± 400	8550 ± 550	3283 ± 361	3160 ± 200
262	$10\,100 \pm 400$	9600 ± 650	3763 ± 273	3670 ± 250

Tabla 5: Valores calculados de la velocidad del sonido adiabática C_s y velocidad de las ondas transversales C_t . Estos valores se comparan con los obtenidos por [23] mediante simulaciones AIMD.

son coincidentes con González *et al.* 2023 [23], mostrando la misma tendencia de aumento de la velocidad del sonido con el aumento de la presión, para las dos presiones más altas, 157 y 262 GPa, hemos obtenido valores ligeramente mayores a los de González *et al.* 2023 [23]. También se muestran ligeramente por encima de los valores experimentales [11, 44] mostrados en la Figura 23b.

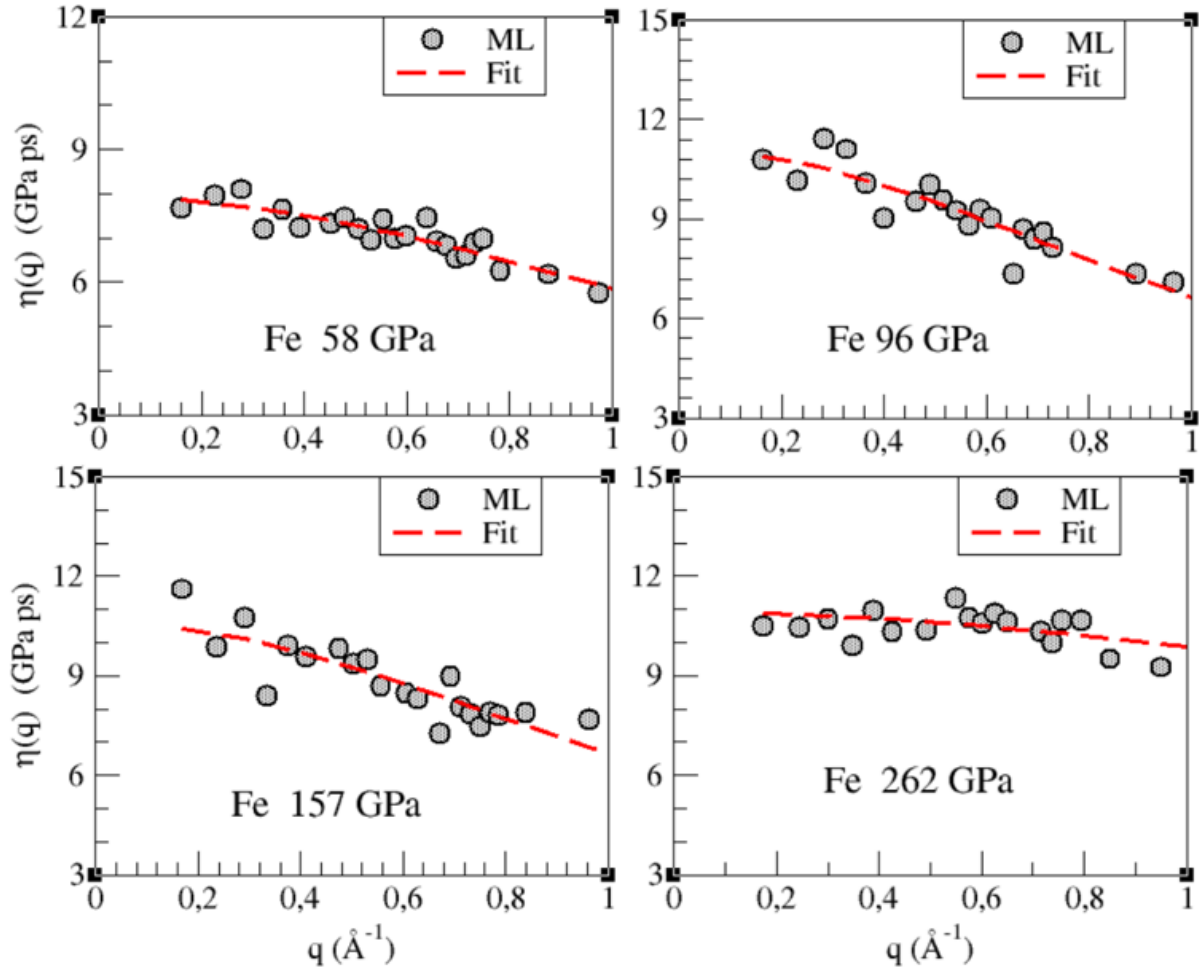


Figura 24

Figura 25: Viscosidad de cizalladura dependiente de q , $\eta(q)$ del l-Fe para las diferentes presiones. Las líneas discontinuas representan la curva de ajuste a $\eta(q) = \eta/(1 + a^2q^2)$.

La velocidad de las ondas transversales C_t se ha estimado a partir de la pendiente para q

pequeños de la relación de dispersión para $C_t(q, \omega)$ y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4. Al comparar con los valores obtenidos por González *et al.* 2023 [23] notamos que solo las presiones altas, 157 y 262 GPa, se encuentran dentro del margen de error de sus resultados, para las presiones bajas, 58 y 96 GPa, los valores obtenidos están bastante por encima de los obtenidos por González *et al.* 2023 [23]. En cualquier caso, consideramos que los nuevos valores son más exactos que los de Gonzalez 2023 [23].

Los resultados obtenidos para el coeficiente de viscosidad se representan en la Figura 24 y los valores obtenidos muestran en la Tabla 4. Al comparar con los valores obtenidos por González *et al.* 2023 [23] nuestros valores se muestran cercanos, pero queremos resaltar que tiene más puntos y además hemos extrapolado con valores de q más cercanos a 0, incluyendo valores por debajo de 0.4 \AA^{-1} hasta ligeramente por debajo de 0.1 \AA^{-1} . Por tanto, debemos concluir que nuestro ajuste para los coeficientes de viscosidad es más preciso que los obtenidos mediante las simulaciones AIMD. En la publicación de [46] en la que realizan un cálculo similar para el La líquido, también podemos ver que las simulaciones con ML permiten alcanzar un mejor ajuste con el que estimar η .

8. Conclusiones

Se ha desarrollado un potencial de redes neuronales a partir de datos de energía y fuerzas calculadas mediante simulaciones DFT realizadas por González *et al.* en 2023 [23]. Este potencial se ha utilizado para estudiar propiedades estáticas y dinámicas del hierro a lo largo de su línea de fusión, en diferentes presiones y temperaturas, mediante simulaciones de dinámica molecular con 6400 partículas. Se han examinado cuatro estados termodinámicos, desde 58 GPa y 2900 K hasta 262 GPa y 5700 K, condiciones similares a las del núcleo externo de la Tierra.

El potencial desarrollado y su aplicación en simulaciones MD han permitido incrementar significativamente el número de partículas simuladas y las configuraciones calculadas para las cuatro presiones y temperaturas estudiadas, en comparación con las simulaciones de primeros principios. Se ha incrementado el número de partículas en un orden de magnitud, pasando de simulaciones AIMD de aproximadamente 100 partículas a 6400 en las simulaciones MD con el potencial de NN. El número de configuraciones aumentó de aproximadamente 15000 en simulaciones DFT a un rango de 40 a 100 mil en simulaciones MD con el potencial de NN. Esto ha permitido extender el tiempo simulado de 22-40 ps en las simulaciones AIMD a 70-200 ps en las simulaciones MD con el potencial de NN. Con ello, se ha logrado mejorar significativamente la fiabilidad estadística en los cálculos de las propiedades estudiadas. Además, dado que nuestros cálculos muestran una precisión comparable a la de los cálculos DFT, podemos afirmar que los resultados obtenidos con el potencial de NN tienen mayor precisión que los DFT. La utilización de un potencial de esta naturaleza abre dos grandes oportunidades en simulaciones atomísticas: por un lado, ampliar significativamente el tamaño de los sistemas de partículas que se pueden simular sin perder la precisión de los cálculos DFT; y, por otro lado, reducir los tiempos requeridos para las simulaciones. En resumen, se pueden estudiar sistemas mucho más grandes en menos tiempo y con un menor costo computacional, manteniendo la precisión de los cálculos DFT y obteniendo una mayor fiabilidad estadística.

La estructura estática calculada mediante las simulaciones MD con el potencial de NN muestra un buen acuerdo con la estructura estática obtenida mediante las simulaciones AIMD de González *et al.* 2023 [23] y con los datos experimentales disponibles. Los resultados del factor

de estructura $S(q)$ presentan una buena concordancia con los obtenidos mediante las simulaciones AIMD para el rango de presiones y temperaturas estudiadas. $S(q)$ muestra un segundo pico simétrico, al igual que las simulaciones AIMD, lo que puede estar relacionado con el orden de corto alcance icosaédrico [23]. El número de vecinos más próximos también mostró un buen acuerdo con las simulaciones DFT. Para 58, 96 y 157 GPa se obtuvieron 12.5 vecinos más próximos, y 12.7 para 262 GPa.

La función de autocorrelación de velocidad (VACF) muestra un comportamiento típico de fluidos viscosos, con un mínimo pronunciado que se desplaza a valores de q más pequeños con el aumento de la presión, comportamiento también observado en las simulaciones AIMD de González *et al.* 2023 [23]. Los valores del coeficiente de difusión obtenidos a través de la integral de la VACF mostraron un buen ajuste con los valores obtenidos mediante las simulaciones AIMD, se observa el mismo comportamiento de aumento de D con el incremento de la presión/temperatura. Resaltamos que los sistemas estudiados en este trabajo tienen una mayor muestra estadística que los estudiados en las simulaciones AIMD.

La velocidad del sonido adiabática C_s , a lo largo de la curva de fusión del hierro, se estimó a partir de la relación de dispersión $C_s(q)$ mediante un ajuste cuadrático para valores de $q < 0.5$. Los resultados mostraron un buen acuerdo con los valores obtenidos en las simulaciones AIMD de González *et al.* 2023 [23]. Se observa una pequeña diferencia en las dos presiones más altas, 157 y 262 GPa, en los que los valores obtenidos quedan ligeramente por encima de los obtenidos por González *et al.* 2023 [23]. También muestran proximidad a los valores obtenidos mediante experimentos de compresión por choque del hierro líquido.

Se ha estudiado la dinámica colectiva mediante el cálculo de las componentes longitudinal y transversal de la corriente debido al movimiento colectivo de las partículas, sus componentes espectrales y sus correspondientes relaciones de dispersión. Los valores obtenidos para la velocidad de la onda transversal muestran estar significativamente por encima de los valores obtenidos mediante las simulaciones AIMD para las dos presiones más bajas y cercanos para las dos presiones más altas.

Los resultados del cálculo del coeficiente de viscosidad η se logró mejorar con respecto a las simulaciones AIMD de [23] porque nuestros cálculos permitieron acceder a valores de q más cercanos a cero, con lo cuál se logró un mejor ajuste.

Referencias

- [1] B. J. Alder y T. E. Wainwright. «Phase Transition for a Hard Sphere System». En: *The Journal of Chemical Physics* 27.5 (nov. de 1957), págs. 1208-1209. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1743957. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1743957>.
- [2] B. J. Alder y T. E. Wainwright. «Studies in Molecular Dynamics. I. General Method». En: *The Journal of Chemical Physics* 31.2 (ago. de 1959), págs. 459-466. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1730376. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1730376>.
- [3] D. Alfè, G. D. Price y M. J. Gillan. «Iron under Earth's core conditions: Liquid-state thermodynamics and high-pressure melting curve from ab initio calculations». En: *Phys. Rev. B* 65 (16 abr. de 2002), pág. 165118. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.165118. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.165118>.
- [4] M. P. Allen y D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. eng. Oxford: Oxford University Press, 2017. ISBN: 978-0-19-880319-5 (hbk.)
- [5] Simone Anzellini et al. «Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction». En: *Science* 340.6131 (2013), págs. 464-466. DOI: 10.1126/science.1233514.
- [6] Umberto Balucani et al. «Viscosity of liquid water from computer simulations with a polarizable potential model». En: *Phys. Rev. E* 62 (2 ago. de 2000), págs. 2971-2973. DOI: 10.1103/PhysRevE.62.2971. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.62.2971>.
- [7] Albert P. Bartók, Risi Kondor y Gábor Csányi. «On representing chemical environments». En: *Phys. Rev. B* 87 (18 mayo de 2013), pág. 184115. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.184115. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.184115>.
- [8] Jörg Behler y Michele Parrinello. «Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces». En: *Phys. Rev. Lett.* 98 (14 abr. de 2007), pág. 146401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.146401. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.146401>.
- [9] Anatoly B. Belonoshko, Jie Fu y Grigory Smirnov. «Free energies of iron phases at high pressure and temperature: Molecular dynamics study». En: *Phys. Rev. B* 104 (10 sep. de 2021), pág. 104103. DOI: 10.1103/PhysRevB.104.104103. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.104103>.
- [10] Max Born y W Heisenberg. «Zur quantentheorie der molekeln». En: *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten* (1985), págs. 216-246. DOI: 10.1007/978-3-642-61659-4_16. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-61659-4_16.
- [11] J. Michael Brown y Robert G. McQueen. «Phase transitions, Grüneisen parameter, and elasticity for shocked iron between 77 GPa and 400 GPa». En: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 91.B7 (1986), págs. 7485-7494. DOI: <https://doi.org/10.1029/JB091iB07p07485>. URL: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JB091iB07p07485>.
- [12] Taras Bryk, Taras Demchuk y Noël Jakse. «Atomistic structure and collective dynamics in liquid Pb along the melting line up to 70 GPa: A first-principles molecular dynamics study». En: *Phys. Rev. B* 99 (1 ene. de 2019), pág. 014201. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.014201. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.014201>.

- [13] Jean-Louis. Burgot. *The Notion of Activity in Chemistry*. eng. 1st ed. 2017. Cham: Springer International Publishing, 2017. ISBN: 9783319464015.
- [14] Qiuju Chen y Jianxiang Tian. «A connection between the density and temperature of the Lennard-Jones fluids at equilibrium and the first peak of the radial distribution function». En: *Fluid Phase Equilibria* 567 (2023), pág. 113709. ISSN: 0378-3812. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113709>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381222003284>.
- [15] Murray S. Daw y M. I. Baskes. «Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals». En: *Phys. Rev. B* 29 (12 jun. de 1984), págs. 6443-6453. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.6443. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.6443>.
- [16] Paul AM Dirac. «Note on exchange phenomena in the Thomas atom». En: *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. Vol. 26. 3. Cambridge University Press. 1930, págs. 376-385. DOI: 10.1017/S0305004100016108. URL: <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- [17] Ralf Drautz. «Atomic cluster expansion for accurate and transferable interatomic potentials». En: *Phys. Rev. B* 99 (1 ene. de 2019), pág. 014104. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.014104. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.014104>.
- [18] Adri C. T. van Duin et al. «ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 105.41 (2001), págs. 9396-9409. DOI: 10.1021/jp004368u. URL: <https://doi.org/10.1021/jp004368u>.
- [19] Enrico Fermi. «Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome». En: *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6.602-607 (1927), pág. 32.
- [20] Vladimir Fock. «Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems». En: *Zeitschrift für Physik* 61 (1930), págs. 126-148. DOI: 10.1007/BF01340294. URL: <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [21] Edward Joseph Velo Fuentes. «Introducción a los métodos Deep Learning basados en Redes Neuronales». En: ().
- [22] D. J. González et al. «Dynamical properties of liquid Al near melting: An orbital-free molecular dynamics study». En: *Phys. Rev. B* 65 (18 abr. de 2002), pág. 184201. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.184201. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.184201>.
- [23] Luis E González y David J González. «Structure and dynamics in liquid iron at high pressure and temperature. A first principles study». En: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 128.2 (2023), e2022JB025119. DOI: 10.1029/2022JB025119. URL: <https://doi.org/10.1029/2022JB025119>.
- [24] Ian Goodfellow, Yoshua Bengio y Aaron Courville. *Deep learning*. eng. Adaptive computation and machine learning. Cambridge, Massachusetts ; The MIT Press, 2016 - 2016. ISBN: 0-262-33737-1.
- [25] Joachim Gross y Gabriele Sadowski. «Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains». En: *Fluid Phase Equilibria* 168.2 (2000), págs. 183-199. ISSN: 0378-3812. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00302-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00302-2). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381200003022>.

- [26] Joachim Gross y Gabriele Sadowski. «Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules». En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40.4 (2001), págs. 1244-1260. DOI: 10.1021/ie0003887. URL: <https://doi.org/10.1021/ie0003887>.
- [27] E. Guarini et al. «Density of states from mode expansion of the self-dynamic structure factor of a liquid metal». En: *Phys. Rev. E* 95 (1 ene. de 2017), pág. 012141. DOI: 10.1103/PhysRevE.95.012141. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.95.012141>.
- [28] D. R. Hartree. «The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods». En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24.1 (1928), 89–110. DOI: 10.1017/S0305004100011919.
- [29] Kei Hirose, Bernard Wood y Lidunka Vočadlo. «Light elements in the Earth's core». En: *Nature Reviews Earth & Environment* 2.9 (2021), págs. 645-658. DOI: 10.1038/s43017-021-00203-6. URL: <https://doi.org/10.1038/s43017-021-00203-6>.
- [30] Pierre Hohenberg y Walter Kohn. «Inhomogeneous electron gas». En: *Physical review* 136.3B (1964), B864. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [31] Noël Jakse y Taras Bryk. «Pressure evolution of transverse collective excitations in liquid Al along the melting line». En: *The Journal of Chemical Physics* 151.3 (jul. de 2019), pág. 034506. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.5099099. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5099099>.
- [32] J. E. Jones y Sydney Chapman. «On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas». En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 106.738 (1924), págs. 463-477. DOI: 10.1098/rspa.1924.0082. URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1924.0082>.
- [33] 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. ISSN: 0010-4655. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.05.010>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465516301266>.
- [34] Emir Kocer, Tsz Wai Ko y Jörg Behler. «Neural Network Potentials: A Concise Overview of Methods». En: *Annual Review of Physical Chemistry* 73. Volume 73, 2022 (2022), págs. 163-186. ISSN: 1545-1593. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-082720-034254>. URL: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-physchem-082720-034254>.
- [35] Walter Kohn y Lu Jeu Sham. «Self-consistent equations including exchange and correlation effects». En: *Physical review* 140.4A (1965), A1133. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [36] Andreas Köster, Peter Mausbach y Jadran Vrabec. «Premelting, solid-fluid equilibria, and thermodynamic properties in the high density region based on the Lennard-Jones potential». En: *The Journal of Chemical Physics* 147.14 (oct. de 2017), pág. 144502. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.4990667. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4990667>.

- [37] Yasuhiro Kuwayama et al. «Equation of State of Liquid Iron under Extreme Conditions». En: *Phys. Rev. Lett.* 124 (16 abr. de 2020), pág. 165701. DOI: 10.1103/PhysRevLett.124.165701. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.124.165701>.
- [38] Marco Laurati y Debora Berti. «Chapter 9 - Structure and dynamics: Static scattering of radiation and optical correlation techniques». En: *Colloidal Foundations of Nanoscience (Second Edition)*. Ed. por Debora Berti y Gerardo Palazzo. Second Edition. Amsterdam: Elsevier, 2022, págs. 227-256. ISBN: 978-0-12-822089-4. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822089-4.00007-6>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128220894000076>.
- [39] Kyuhyun Lee et al. «SIMPLE-NN: An efficient package for training and executing neural-network interatomic potentials». En: *Computer Physics Communications* 242 (2019), págs. 95-103. ISSN: 0010-4655. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.04.014>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465519301298>.
- [40] Ben. Leimkuhler y Charles. Matthews. *Molecular Dynamics With Deterministic and Stochastic Numerical Methods*. eng. 1st ed. 2015. Interdisciplinary Applied Mathematics, 39. Cham: Springer International Publishing, 2015. ISBN: 3-319-16375-2.
- [41] Tao Liang et al. «Variable Charge Reactive Potential for Hydrocarbons to Simulate Organic-Copper Interactions». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 116.30 (2012). PMID: 22738218, págs. 7976-7991. DOI: 10.1021/jp212083t. URL: <https://doi.org/10.1021/jp212083t>.
- [42] Y. Mishin. «Machine-learning interatomic potentials for materials science». En: *Acta Materialia* 214 (2021), pág. 116980. ISSN: 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116980>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645421003608>.
- [43] Y. Mishin, M.J. Mehl y D.A. Papaconstantopoulos. «Phase stability in the Fe–Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations». En: *Acta Materialia* 53.15 (2005), págs. 4029-4041. ISSN: 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645405002843>.
- [44] Jeffrey H Nguyen y Neil C Holmes. «Melting of iron at the physical conditions of the Earth's core». En: *Nature* 427.6972 (2004), págs. 339-342. DOI: 10.1038/nature02248. URL: <https://doi.org/10.1038/nature02248>.
- [45] Timon. Rabczuk y Klaus-Jürgen. Bathe. *Machine Learning in Modeling and Simulation: Methods and Applications*. eng. 1st ed. Computational Methods in Engineering and the Sciences Series. Cham: Springer International Publishing AG, 2023. ISBN: 3-031-36644-1.
- [46] Beatriz G. del Rio y Luis E. González. «Exploring Challenging Properties of Liquid Metallic Systems through Machine Learning: Liquid La and Li4Pb Systems». En: *Journal of Chemical Theory and Computation* 20.8 (2024). PMID: 38557035, págs. 3285-3297. DOI: 10.1021/acs.jctc.4c00049. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.4c00049>.
- [47] Frank Rosenblatt. «The Perceptron: A Probabilistic Model for Information Storage and Organization (1958)». En: *Ideas That Created the Future: Classic Papers of Computer Science*. The MIT Press, feb. de 2021. ISBN: 9780262363174. DOI: 10.7551/mitpress/12274.003.0020. URL: <https://doi.org/10.7551/mitpress/12274.003.0020>.

- [48] Paisan Ruamviboonsuk et al. «Overview of Artificial Intelligence Systems in Ophthalmology». En: *Artificial Intelligence in Ophthalmology*. Ed. por Andrzej Grzybowski. Cham: Springer International Publishing, 2021, págs. 31-53. ISBN: 978-3-030-78601-4. DOI: 10.1007/978-3-030-78601-4_3. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-030-78601-4_3.
- [49] Gabriel R Schleder et al. «From DFT to machine learning: recent approaches to materials science—a review». En: *Journal of Physics: Materials* 2.3 (mayo de 2019), pág. 032001. DOI: 10.1088/2515-7639/ab084b. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/2515-7639/ab084b>.
- [50] Alexander V. Shapeev. «Moment Tensor Potentials: A Class of Systematically Improvable Interatomic Potentials». En: *Multiscale Modeling & Simulation* 14.3 (2016), págs. 1153-1173. DOI: 10.1137/15M1054183. URL: <https://doi.org/10.1137/15M1054183>.
- [51] João Batista Souza Junior et al. «Pair Distribution Function Obtained from Electron Diffraction: An Advanced Real-Space Structural Characterization Tool». En: *Matter* 4.2 (2021), págs. 441-460. ISSN: 2590-2385. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.10.025>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590238520305798>.
- [52] «Spectral neighbor analysis method for automated generation of quantum-accurate interatomic potentials». En: *Journal of Computational Physics* 285 (2015), págs. 316-330. ISSN: 0021-9991. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2014.12.018>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021999114008353>.
- [53] Marius Stan. «Discovery and design of nuclear fuels». En: *Materials Today* 12.11 (2009), págs. 20-28. ISSN: 1369-7021. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70295-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70295-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702109702950>.
- [54] Frank H. Stillinger y Thomas A. Weber. «Computer simulation of local order in condensed phases of silicon». En: *Phys. Rev. B* 31 (8 abr. de 1985), págs. 5262-5271. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.5262. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.5262>.
- [55] Steven J. Stuart, Alan B. Tutein y Judith A. Harrison. «A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions». En: *The Journal of Chemical Physics* 112.14 (abr. de 2000), págs. 6472-6486. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.481208. URL: <https://doi.org/10.1063/1.481208>.
- [56] Kenji Suzuki y Kenji Suzuki. *Artificial neural networks : methodological advances and biomedical applications*. eng. 1st ed. Place of publication not identified: IntechOpen, 2011. ISBN: 953-51-4498-7. DOI: 10.5772/644. URL: <https://directory.doabooks.org/handle/20.500.12854/128968>.
- [57] Noburo Takeuchi y Aldo Humberto Romero. *Simulaciones computacionales de materiales y nanoestructuras*. spa. Ediciones Científicas Universitarias, Serie Texto Científico Universitario. Ciudad de Meéxico: FCE - Fondo de Cultura Económica, 2019. ISBN: 607-16-6530-2.
- [58] J. Tersoff. «Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties». En: *Phys. Rev. B* 38 (14 nov. de 1988), págs. 9902-9905. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.9902. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.9902>.
- [59] Llewellyn H Thomas. «The calculation of atomic fields». En: *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. Vol. 23. 5. Cambridge University Press. 1927, págs. 542-548. DOI: 10.1017/S0305004100011683. URL: <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>.