



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Física

**Estudio microscópico de las propiedades del tritio en
forma molecular en la aleación líquida Li-Pb utilizando
potenciales basados en redes neuronales**

Autor: Violeta Badas Molpeceres

Tutores: Luis Enrique González Tesedo y Beatriz González del Río

2025

*Gracias a mi familia,
especialmente a mi abuela.
Creyeron en mí cuando ni yo misma lo hacía.*

Índice

1. Resumen	7
2. Abstract	7
3. Introducción	9
4. Metodología	15
4.1. DFT	17
4.2. El principio variacional para el estado fundamental	17
4.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn	18
4.3.1. Primer Teorema	18
4.3.2. Segundo Teorema	18
4.4. Ecuaciones de Kohn-Sham	19
4.5. Machine Learning	21
4.6. Dinámica molecular y cálculos previos	26
4.7. Cálculo del coeficiente de difusión	27
5. Análisis de resultados	31
5.1. Desplazamiento cuadrático medio $R^2(t)$	31
5.2. Parámetros de ajuste del coeficiente de difusión en función de la temperatura	32
5.2.1. Ajuste a la ecuación de Arrhenius	33
5.3. Parámetros del ajuste a y b en función de la densidad	35
6. Conclusiones	39
7. Referencias	41
8. Anexo	43
8.1. Cálculos previos	43
8.2. Valores de los coeficientes de difusión	43
8.3. Métodos alternativos de ajuste de los resultados	44
8.3.1. Ajuste lineal pesado tomando logaritmos	44
8.3.2. Ajuste no lineal sin pesos	48
8.4. Comparación de los métodos	50

1. Resumen

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es estudiar el coeficiente de difusión del tritio molecular en la aleación líquida Li-Pb, en un rango de temperaturas y densidades para su aplicación en la *breeding blanket* de los reactores de fusión nuclear. Este objetivo es crucial dada la minuciosa elección que se debe tener a la hora de elegir estos materiales, ya que al ubicarse en las proximidades del plasma, estarán expuestos a condiciones extremas. La aportación de cara al futuro, dadas las grandes ventajas de la fusión frente a la fisión, es importante. Las simulaciones realizadas se han hecho empleando un potencial interatómico construido con redes neuronales, entrenadas a partir de datos obtenidos mediante simulaciones cuánticas basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad. Finalmente, se obtiene una expresión general para el coeficiente de difusión de tipo Arrhenius, que depende simultáneamente de la densidad y de la temperatura.

2. Abstract

The central objective of this Final Degree Project is to study the diffusion coefficient of molecular tritium in the Li-Pb liquid alloy, in a range of temperatures and densities for its application in the breeding blanket of nuclear fusion reactors. This is crucial given the meticulous choice that must be made when selecting these materials, as they are located in the vicinity of the plasma and will be exposed to extreme conditions. Moreover, this contribution is of great relevance for the future, given the significant advantages of fusion over fission. The molecular dynamics simulations have been carried out using an interatomic potential, constructed with trained neural networks from data obtained from quantum simulations based on Density Functional Theory. A general Arrhenius-type expression for the diffusion coefficient, dependent on both density and temperature, has been obtained as a final result.

3. Introducción

En la actualidad, debido al cambio climático, los países buscan fuentes de energía limpias que no emitan CO_2 . Además, estas deben cumplir el *Acuerdo de París* y la *neutralidad climática 2050*¹ de la UE,[1] y [2], lo que acelera el proceso. La fusión nuclear es la candidata ideal para una transición energética sostenible ya que es una fuente potencialmente inagotable que además no libera emisiones de gases de efecto invernadero durante su operación. Los objetivos actuales de la investigación en fusión nuclear, a parte de convertirse en esta fuente de energía limpia, también se centran en: el desarrollo de reactores de fusión funcionales y estables capaces de sostener reacciones de fusión durante largos periodos, la creación de materiales resistentes a la radiación y el calor extremo, y el desarrollo de formas eficientes de producción y reciclaje del tritio.

La fusión nuclear es el motor que produce luz en las estrellas. Es un proceso que consiste en la unión de núcleos atómicos para formar uno más pesado, liberando una gran cantidad de energía. Su combustible principal está formado por los núcleos de dos isótopos del hidrógeno: el deuterio, el cual se puede extraer del agua de mar, y el tritio, menos abundante. La fusión genera una gran cantidad de energía, pero aprovecharla de forma controlada es extremadamente complejo.

Hoy en día es la fisión nuclear el proceso por el cual se obtiene energía eléctrica a partir de procesos nucleares.

La fisión nuclear, que es diferente a la fusión, es el proceso mediante el cual átomos pesados como, por ejemplo, el uranio, son divididos por los neutrones en dos o más átomos más ligeros, liberando energía cinética. Pero la fusión nuclear presenta importantes ventajas frente a la fisión, como se expone en [3] y [4].

Una de las principales ventajas de la fusión en comparación con la fisión nuclear radica en la naturaleza y gestión de los productos radiactivos. Aunque el tritio, empleado como combustible en los reactores de fusión, es un isótopo radiactivo, su vida media es relativamente corta y su manejo es técnicamente más viable. En cambio, la fisión nuclear, si bien el combustible utilizado, como el uranio o el plutonio, presenta una radiactividad moderada, el principal inconveniente se encuentra en los residuos generados debido a la reacción, pues incluyen núcleos de alta radiactividad con una vida media larga, lo que hace que los residuos nucleares de las centrales de fisión representen un riesgo aún mayor para el medio ambiente. Además, estos residuos necesitan estar almacenados en un sitio seguro durante un largo periodo de tiempo para prevenir la contaminación de la biosfera, lo que es todo un reto. Esto no ocurre con los reactores de fusión, ya que no generan residuos con alto nivel de radiactividad.²

¹El Parlamento Europeo aprobó una resolución, el 28 de Noviembre de 2019, en la que pide a la UE que se fije como objetivo alcanzar la neutralidad de carbono en 2050 (la neutralidad de carbono se consigue cuando se emite la misma cantidad de dióxido de carbono a la atmósfera de la que se retira por distintas vías, lo que deja un balance cero, también denominado huella cero de carbono), en virtud del acuerdo climático de París, y que aumente su objetivo de reducción de emisiones al 55 % para 2030. En diciembre de 2019, la Comisión Europea presentó el Pacto Verde Europeo, una hoja de ruta para lograr la neutralidad climática.

²El *Max-Planck-Institute for Plasma Physics* declara que un reactor de fusión en funcionamiento durante 30 años produce entre 60.000 y 160.000 toneladas de residuos nucleares, lo que puede parecer mucho pero al no ser residuos de alta radiactividad, esta se perderá en un siglo (además es variable y podría perderse entre un 30 %-40 % de esta tras 50 años).

Otra ventaja de los reactores de fusión nuclear frente a los de fisión es que estos son incapaces de llegar a condiciones supercríticas que deriven en la pérdida del control con consecuencias tan malas como las que pueden darse en los reactores de fisión. En estos últimos, es posible que se produzca una reacción en cadena ³ tras accidentes o catástrofes naturales, como ocurrió en *Chernobyl* o *Fukushima*. En cambio, en los reactores de fusión, las reacciones se detendrían tras un accidente, ya que el plasma necesita temperaturas extremadamente altas para sostener el proceso de fusión.⁴

La fusión nuclear requiere que los átomos de hidrógeno estén muy próximos, pero para ello hay que superar la repulsión coulombiana ya que están cargados positivamente. Para lograrlo, los núcleos deben ser acelerados a temperaturas extremadamente altas. A estas temperaturas, el gas se convierte en un plasma, y mantenerlo en estas condiciones es un reto ya que no hay materiales convencionales que puedan soportar tales temperaturas sin desintegrarse o fundirse, por lo que se requiere un control muy preciso. Para ello, se hace que el plasma no entre en contacto con las paredes del reactor, lo cual se consigue utilizando campos magnéticos extremadamente poderosos, para confinarlo y mantenerlo en suspensión, en lo que se llama un reactor de fusión magnetizada, como el *Tokamak*⁵ o el *Stellator*⁶. En la Figura 1 y en la Figura 2 tenemos dos esquemas de estos tipos de reactores. Estos campos deben ser intensos y precisos, dado que cualquier inestabilidad o fluctuación en el campo magnético podría dar lugar a que el plasma se escape o se enfríe interrumpiendo el proceso de fusión.

Además, en un proceso de fusión, el objetivo es generar más energía de la que se necesita para mantener el plasma a la temperatura adecuada. Sin embargo, actualmente, en los reactores de fusión experimentales, la cantidad de energía suministrada sigue siendo mayor que la generada, debido a las ineficiencias del confinamiento magnético, por lo que se necesita encontrar un balance energético favorable. La construcción de un reactor de fusión requiere tecnologías extremadamente avanzadas y costosas, que aún están en desarrollo, por lo que todavía se necesita más tiempo para lograr un proceso controlado y económicamente rentable.

³Las reacciones en cadena pueden producirse como consecuencia a la fisión nuclear, ya que al romperse los núcleos atómicos se liberan neutrones que, a su vez, pueden inducir nuevas fisiones en núcleos cercanos.

⁴Podemos poner un ejemplo en el que el campo magnético confinante colapse; lo que ocurriría es que el plasma inmediatamente tomaría contacto con el *blanket* del reactor por lo que se derretiría. No obstante, al perder el confinamiento, el plasma se enfriaría rápidamente, deteniendo así la reacción de fusión. Además, la cámara de combustión sólo contiene combustible que se está quemando en un momento dado, evitando así el riesgo de una reacción en cadena. Incluso en el peor de los casos un reactor de fusión dañado no va a cuasar problemas importantes de contaminación o daños a la salud humana.

⁵Es un dispositivo (el más conocido) con forma de donut que utiliza fuertes campos magnéticos para el confinamiento y el control del plasma caliente de los isótopos de hidrógeno para inducir la fusión nuclear.

⁶Es otro tipo de dispositivo de confinamiento magnético. Este es más complejo de diseñar y construir que los *Tokamak* pero ofrece ventajas en la potencia en términos de funcionamiento continuo.

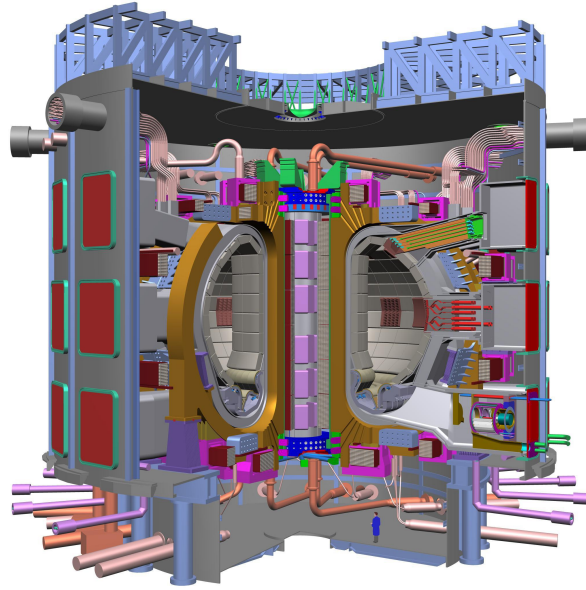


Figura 1: Esquema de reactor de fusión nuclear tipo *Tokamak*[5].

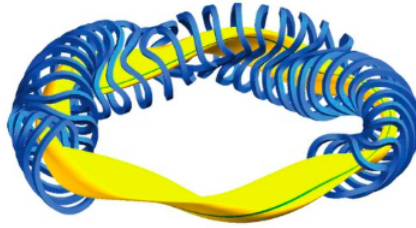


Figura 2: Esquema de reactor de fusión nuclear tipo *Stellarator*[6].

Entre las posibles reacciones de fusión, la más prometedora en términos de viabilidad debido a la probabilidad de que ocurra, la cantidad de energía liberada y la accesibilidad de combustibles es:



siendo deuterio y tritio los núcleos atómicos que se unen, dando lugar a un núcleo de helio y un neutrón de alta energía.

Un reactor de fusión nuclear funciona encapsulando una mezcla 1:1 de deuterio y tritio en vacío y calentándola a una temperatura aproximada de 150 millones de grados Kelvin mediante un láser potente para crear plasma. Este plasma se confina con fuertes campos magnéticos para evitar que entre en contacto con las paredes del reactor. Durante la reacción de fusión, se libera energía cinética que se reparte de forma desigual entre los productos; el núcleo de helio recibe una pequeña parte, mientras que el neutrón libre se lleva la mayor parte. Estos neutrones, al no verse afectados por los campos magnéticos, acaban colisionando con la carcasa del reactor, convirtiendo su energía cinética en energía térmica.⁷

⁷El helio, en parte, puede utilizarse para calentar el plasma, pero debe ser eliminado de la cámara de reacción porque, si se acumula en grandes concentraciones, interfiere con la reacción.

Para que la reacción de fusión tenga lugar, es necesario disponer tanto de deuterio como de tritio, siendo ambos accesibles.

El deuterio (${}^2_1\text{H}$) puede ser extraído del agua mediante el proceso de sulfuro de *Girdler*⁸. Con la cantidad disponible de agua fresca en la Tierra, se puede extraer deuterio de forma casi ilimitada.

Sin embargo, el tritio (${}^3_1\text{H}$) es menos abundante en la naturaleza, pero se puede obtener de varias formas: una forma importante es en los reactores de fusión nuclear, donde los neutrones generados en la reacción de fusión interactúan con materiales del *blanket* y al colisionar con ciertos núcleos como el litio, transfieren su energía cinética, generando reacciones nucleares que producen tritio como se muestra en (2) y (3); o en menores cantidades se produce en la atmósfera superior por acción de rayos cósmicos⁹.

El litio tiene dos isótopos estables: Li-6 y Li-7, y ambos pueden actuar como *breeders* cuando capturan neutrones generados por la fusión:



Como se ha introducido antes, el propósito esencial del estudio del coeficiente de difusión tiene la aplicación en la *breeding blanket* de los reactores de fusión. El *breeding blanket* es un sistema crucial proyectado en los futuros reactores de fusión nuclear por confinamiento magnético, cuya finalidad principal es regenerar el tritio utilizado en el plasma con el objetivo de ser autosuficiente¹⁰. *Breeding* hace referencia a la generación de combustible dentro del propio reactor. Por otro lado, *blanket* significa manto en inglés, y se refiere a la estructura física que rodea al plasma. Esta es la parte que nos interesa estudiar en este TFG. Tiene tres principales funciones: contener el litio necesario para el *breeding*, capturar el calor liberado por los neutrones rápidos (para generación eléctrica) y, por último, proteger los imanes superconductores y demás estructuras de radiación dañina. En la Figura 3 se muestra una ilustración de cómo es la forma de la *breeding blanket* de un reactor de fusión nuclear (zona amarilla).

⁸Este es un método industrial que se basa en el intercambio isotópico entre el agua H_2O y el gas sulfuro de hidrógeno H_2S . En este proceso, se utilizan dos torres a diferentes temperaturas (una caliente y otra fría), lo que permite que el deuterio se transfiera gradualmente del gas al agua. Al repetir este ciclo muchas veces, se obtiene agua cada vez más rica en deuterio, que luego puede purificarse para producir agua pesada D_2O .

⁹Son partículas de alta energía (principalmente protones) que provienen del espacio y chocan con las moléculas de la atmósfera terrestre.

¹⁰Capacidad para generar internamente el combustible necesario para mantener la reacción de fusión.

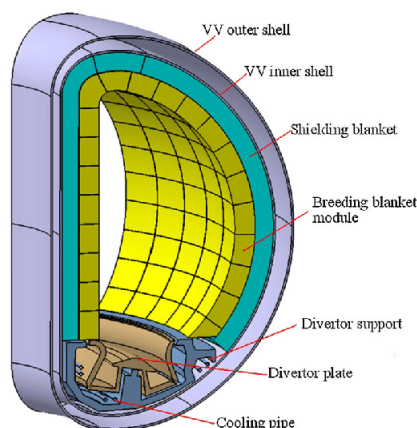


Figura 3: Esquema de la *breeding blanket* de un reactor de fusión tipo *Tokamak*[7].

Resulta fundamental seleccionar adecuadamente los materiales que se emplearán en un reactor de fusión, en especial los ubicados en las proximidades del plasma, ya que estarán expuestos a condiciones extremas provocadas por la irradiación de neutrones de alta energía. La aleación eutéctica ¹¹ de Litio y Plomo tiene potencial como material para la *breeding blanket* ya que sirve como *breeder* y *coolant* (generador y refrigerante ¹² respectivamente). Además, conduce a la autosuficiencia de tritio sin multiplicador adicional, ya que el litio reacciona con los neutrones, produciendo tritio.

Como se ha mencionado en el párrafo anterior, el LiPb funciona como *coolant* ya que es un buen conductor térmico y eléctrico. La buena conductividad térmica es necesaria debido a que las reacciones de fusión generan calor y es esencial evitar sobrecalentamientos o daños en los componentes estructurales. Cabe destacar que esta aleación eutéctica se considera una opción más segura frente al litio puro, debido a su menor reactividad química con el aire, el agua y el cemento.

Tal como se detalla en [8], [9], [10] y [11], el *ITER* (*International Thermonuclear Experimental Reactor*), es un experimento internacional de fusión nuclear que se está construyendo en Francia; su construcción comenzó en 2010, tras ser aprobado oficialmente en el año 2001. Su objetivo principal es demostrar que es posible obtener más energía mediante la fusión de la que se necesita para iniciar y mantener la reacción, aportando así a futuros proyectos como *DEMO* (Central eléctrica de DEMOstración, un reactor de investigación de tipo *Tokamak* cuya finalidad es proporcionar las primeras estimaciones futuras de un reactor económicamente viable, empleando la experiencia de la *breeding blanket* del ITER). En este proyecto participan 35 países que en conjunto representan aproximadamente el 50 % de la población mundial. Pero este ha sufrido varios retrasos debido a varios factores, entre ellos problemas en la fabricación de componentes críticos, las interrupciones causadas por la pandemia y la complejidad de un proyecto de esta magnitud. Se estima que DEMO no entrará en funcionamiento antes de 2050, ralentizando así los progresos de la investigación en la fusión nuclear.

¹¹Un material eutéctico se caracteriza por tener un punto de fusión más bajo que sus componentes individuales. Además al ser eutéctica es más sencillo mantener la aleación en estado líquido, cosa que interesa para su circulación y también tenemos que los líquidos no sufren daños de desplazamiento atómico como los sólidos.

¹²Fluido que extrae el calor en la *breeding blanket*.

Finalmente, hablando de la capacidad de generación energética, cabe destacar que las plantas de fusión nuclear están todavía muy por detrás de las de fisión. DEMO no se espera que genere ni la mitad de lo que hace una planta de fisión. La fusión nuclear podría contribuir mucho más que la fisión, pero para finales de este siglo. Esto significa que el reemplazo de las plantas de fisión por las de fusión es improbable en un futuro cercano.

En este trabajo de fin de grado se va a estudiar la propiedad dinámica del coeficiente de difusión de las moléculas de tritio en la aleación eutéctica de litio y plomo, evaluando su viabilidad mediante simulaciones a diferentes densidades y temperaturas.

Dado que los métodos de primeros principios suponen un gasto computacional muy elevado, se ha optado por entrenar un potencial utilizando técnicas de aprendizaje automático (ML, *Machine Learning*), basado en datos obtenidos mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Estas técnicas permiten alcanzar la precisión de DFT pero con gastos computacionales muchísimo menores, facilitando las simulaciones. Este trabajo continúa estudios iniciados previamente ([12], [13]) y busca contribuir al conocimiento sobre el comportamiento del tritio para el avance de los materiales en la fusión nuclear.

4. Metodología

La dinámica molecular (MD, *molecular dynamics*) es una técnica de simulación que permite modelar el movimiento de los átomos mediante la resolución de sus ecuaciones de movimiento. Para ello, es necesario conocer las fuerzas que actúan entre los átomos, las cuales se calculan a partir de potenciales. Como se describe en [14], los métodos de MD son herramientas muy útiles para analizar el comportamiento de sistemas tanto macroscópicos como microscópicos, pues no solo permiten contrastar los resultados con modelos teóricos, sino que también proporcionan información que resulta difícil o incluso casi imposible de obtener experimentalmente.

En este apartado se incluye una breve descripción de DFT, dado que los datos obtenidos mediante esta técnica han sido empleados para el entrenamiento de la red neuronal. Asimismo, se justifica la elección de potenciales basados en redes neuronales y se introduce brevemente su funcionamiento.

Cabe destacar que se descartó el uso de potenciales tradicionales para este estudio, dado que no ofrecen una descripción suficientemente precisa de muchas de las interacciones entre partículas. Como alternativa, podría considerarse el uso de DFT, conocida por su alta precisión y utilizada en sistemas que contienen decenas o incluso cientos de átomos, como en los trabajos [12] y [15]. Sin embargo, su principal limitación radica en su elevado coste computacional, debido a que el tiempo de cálculo requerido escala de forma cúbica con el número de electrones del sistema.

En el caso particular de este trabajo, se ha simulado la aleación de $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$ junto con 5 moléculas de tritio utilizando un total de 30005 átomos, por lo que el uso directo de DFT resulta inviable. La solución adoptada ha sido el empleo de los potenciales entrenados con ML. En concreto, se ha entrenado una red neuronal utilizando datos obtenidos a partir de cálculos con DFT realizados en trabajos previos ([12]), lo que permite conservar la precisión característica de DFT sin asumir el elevado gasto computacional, esencial para el desarrollo de este estudio.

Una posible alternativa habría sido reducir el número de átomos en la simulación con el fin de aplicar la metodología basada en DFT. Sin embargo, para analizar la difusión del tritio en forma molecular utilizando una proporción cercana a la realidad, se han requerido 29995 átomos de Li-Pb para cinco moléculas de tritio. Disminuir significativamente el tamaño del sistema, para reducir el coste computacional y hacer viable el uso de DFT, comprometería la representatividad de los resultados al limitar la validez estadística en el cálculo de las propiedades del tritio. Además, las limitaciones no se reducen únicamente al número de partículas, sino también a la duración de la simulación, ya que aumentar el tiempo simulado incrementa notablemente el coste computacional. A pesar de ello, es fundamental explorar un conjunto amplio de configuraciones para garantizar la solidez de las conclusiones obtenidas.

Antes de describir DFT de forma más detallada, es útil señalar brevemente los aspectos que han sido considerados en el presente trabajo de fin de grado.

Desde comienzos del siglo XX, se han propuesto diversas aproximaciones con el objetivo de simplificar la resolución de la ecuación de Schrödinger, cuya dificultad aumenta al tratar con sistemas complejos. La inclusión de interacciones electrónicas y nucleares hace inviable la obtención analítica de la solución de la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo ¹³, es decir, para la obtención de la función de onda Ψ , la cual almacena toda la información necesaria para describir las propiedades del sistema.

En este trabajo se ha utilizado la aproximación de Born-Oppenheimer, que asume que los núcleos permanecen en posiciones prácticamente fijas, dado que su masa nuclear es significativamente más grande que la electrónica. Esta diferencia de masa hace que los núcleos creen un potencial constante sobre el cual se mueven los electrones. Si se toma un sistema formado por N electrones y M núcleos, la ecuación sería:

$$H\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = E\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (4)$$

con $\vec{x}_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$, siendo E la energía asociada al sistema de N electrones y M núcleos, $\vec{r}_i$ las coordenadas espaciales del electrón i-ésimo y σ_i su componente de espín, y donde H es el hamiltoniano del sistema que tiene la forma:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = K_{e^-} + V_{e^-,N} + V_{e^-,e^-} \quad (5)$$

donde K_{e^-} es la energía cinética de los electrones, $V_{e^-,N}$ es la interacción electrón-núcleo, V_{e^-,e^-} es la interacción electrón-electrón y Z_I el número atómico del núcleo I-ésimo.

Dado que la función de onda no se puede medir de manera experimental, resulta esencial la introducción del concepto de densidad electrónica, magnitud clave en DFT. Su definición, considerando Ψ el estado fundamental del sistema bajo estudio, es:

$$n(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 \quad (6)$$

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle \quad \text{donde} \quad \hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (7)$$

La densidad electrónica ¹⁴ es la magnitud central de DFT y determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones en un elemento de volumen $d\vec{r}^3$.

Además, cumple que :

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (8)$$

¹³ $H\Psi = E\Psi$. Ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo.

¹⁴Es una función no negativa definida por tres variables espaciales que desaparecen en el infinito y se integra al número total de electrones. Es un observable y se puede medir por ejemplo con rayos X. Es una exponencial asintótica que decae para distancias largas desde todos los núcleos.

4.1. DFT

Según expone Juan Carlos Cuevas en [16], DFT es actualmente el método con más éxito para calcular la estructura electrónica de la materia. Sus aplicaciones van desde átomos, moléculas y sólidos a núcleos y fluidos cuánticos y clásicos. En su formulación original, DFT proporciona las propiedades del estado fundamental de un sistema, y la densidad de electrones desempeña un papel fundamental. Este es un método cuántico para calcular la energía total, fuerzas y propiedades electrónicas resolviendo de manera aproximada la ecuación de Schrödinger, la cual emplea como variable principal la densidad electrónica, no la función de onda completa. Al utilizar la densidad electrónica $n(\vec{r})$ como magnitud fundamental se consigue reducir el número de variables necesarias en el cálculo.

Es un método *ab initio* (en latín, desde el inicio o desde el principio) que no necesita parámetros experimentales en sus formulaciones más sencillas. La DFT es un método variacional (11) que consigue resultados aceptables a un coste computacional significativamente menor que el método de Hartree-Fock ¹⁵, logrando por lo general mejor descripción en gran variedad de sistemas.

4.2. El principio variacional para el estado fundamental

Cuando un sistema está descrito por una función de onda Ψ , el valor esperado de la energía se puede expresar como:

$$E[\psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{donde} \quad \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{x}$$

El principio variacional establece que la energía calculada a partir de una Ψ estimada, va a ser mayor que la verdadera energía del estado fundamental E_0 . La completa minimización del funcional ¹⁶ $E[\Psi]$ con respecto a todas las funciones de onda permitidas de los N-electrones, dará la verdadera función de onda del estado fundamental Ψ_0 y la energía $E[\Psi_0] = E_0$; que es:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | K_{e^-} + V_{e^-,N} + V_{e^-,e^-} | \Psi \rangle \quad (9)$$

¹⁵Es un método aproximado para sistemas de muchos electrones; tiene en cuenta el principio de exclusión de Pauli pero no incluye efectos de correlación electrónica.

¹⁶Un funcional es una generalización del concepto matemático de función. Mientras que una función tradicional asigna un valor escalar a cada punto del espacio, un funcional asigna un valor escalar a una función completa, es decir, toma una función como entrada $f(\vec{r})$ y devuelve un número real como resultado.

4.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Estos teoremas son los que dan origen a la DFT. La idea de partida consiste en considerar un gas electrónico interactuante, el cual está sometido a un potencial externo.

4.3.1. Primer Teorema

Sea un gas de electrones interactuantes bajo la acción de un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Entonces, la densidad electrónica $n(\vec{r})$ del estado fundamental es un funcional de $V_{ext}(\vec{r})$. Recíprocamente, $V_{ext}(\vec{r})$ es un funcional único de $n(\vec{r})$.

Lo que se deduce de este teorema es que con conocer la densidad electrónica de un sistema es suficiente para determinar el potencial externo al que están sometidos los electrones. Como consecuencia, se define completamente el Hamiltoniano y, por tanto, todas las propiedades que dependen de él, como la función de onda o la energía del sistema.

4.3.2. Segundo Teorema

La densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\vec{r})$ es aquella que minimiza la energía total.

El segundo teorema implica que el sistema obedece el principio variacional aplicado a la configuración de mínima energía, es decir, cualquier densidad electrónica distinta de la del estado fundamental, $n_0(\vec{r})$, dará lugar a una energía mayor o igual que la del verdadero estado fundamental. En otras palabras, únicamente la densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional de la energía.

$$E[n_0] \leq E[n] \quad (10)$$

siendo n una densidad electrónica cualquiera.

De este modo se define un funcional de la energía como:

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} = F[n] + E_{ext}[n] \quad (11)$$

Se introduce el término $E_{ext}[n]$, que es el término de energía generado por el potencial externo y $F[n]$ es el funcional de la densidad de Hohenberg-Kohn, que contiene todo aquello que no depende del potencial externo. Si dicho potencial fuese conocido, la ecuación de Schrödinger podría ser resuelta de manera exacta. Como es una función completamente independiente del sistema, se aplica igual de bien a sistemas atómicos como a grandes moléculas.

En la expresión anterior, (11), el funcional se descompone en una parte cinética electrónica del sistema $T[n]$ y otra correspondiente a la interacción electrón-electrón $V_{e^-,e^-}[n]$, la cual a su vez se divide en dos términos:

$$F[n] = T[n] + V_{e^-,e^-}[n] = T[n] + E_H[n] + U_{xc}[n]$$

siendo E_H ¹⁷ el término de interacción clásico entre electrones (considerando a estos como una densidad de carga, no como un conjunto de partículas puntuales), o término de

¹⁷La forma de E_H es conocida: $E_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{r_1 - r_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$.

Hartree; y U_{xc} el término de intercambio correlación, que incluye todos los efectos de repulsión electrón-electrón no clásicos.

El término U_{xc} no posee una expresión tan sencilla. Típicamente se separa en las dos componentes que le dan el nombre, el término de intercambio U_x , debido al principio de exclusión de Pauli y el de correlación U_c que incluye todas las demás interacciones.

4.4. Ecuaciones de Kohn-Sham

La existencia de varios términos cuya forma explícita no se conoce dificulta seriamente la resolución directa de las ecuaciones de movimiento de las partículas. Esta complejidad fue abordada en 1965, cuando los físicos W.Kohn y L.J.Sham propusieron un enfoque basado en ecuaciones autoconsistentes, lo que permitió tratar de forma más precisa el término de la energía cinética.

Un aspecto crucial para la teoría de Kohn-Sham [17] consiste en dividir el funcional de energía cinética en dos partes, una que puede calcularse exactamente, energía cinética de los electrones suponiendo que sean partículas no interactuantes $T_s[n]$, y un pequeño término de corrección $T_c[n]$.

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (12)$$

La forma de $T_s[n]$ para un sistema de partículas no interactuantes en orbitales $\psi_i(\vec{r})$ es:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int \psi_i^* \nabla \psi_i d\vec{r} \quad (13)$$

La idea central de la teoría de Kohn-Sham consiste en calcular la energía cinética del sistema suponiendo un conjunto de electrones no interactuantes, mediante la ecuación (13). Aunque en realidad los electrones sí interactúan, esta aproximación resulta bastante precisa, donde se obtiene aproximadamente el 99 % del valor correcto. La diferencia entre la energía cinética exacta y la calculada suponiendo electrones no interactuantes es pequeña, y se recoge en el término $T_c[n]$, cuya forma explícita no se conoce. Esta corrección se incorpora, junto con los efectos de intercambio y correlación, en el funcional E_{xc} , consiguiéndose así una “energía cinética” con una forma exacta, incluyendo todas las contribuciones desconocidas en un único término.

$$E_{xc} = T_c + U_{xc} \quad (14)$$

Kohn-Sham da una nueva perspectiva para abordar el problema, permitiendo su resolución, mediante la construcción de una función de onda que reproduce la densidad electrónica. Esta función se representa como un producto de funciones monoelectrónicas donde no interaccionan las unas con las otras. De este modo, el planteamiento original se transforma en uno equivalente que describe un sistema de partículas no interactuantes sometidas a un potencial efectivo. Este potencial, conocido como potencial de Kohn-Sham, v_{KS} , se obtiene calculando la derivada de la energía total con respecto a la densidad electrónica y excluyendo la energía cinética.

$$v_{KS} = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} - \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta E_{ext}[n]}{n(\vec{r})} + \frac{\delta E_H[n]}{n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{n(\vec{r})} \quad (15)$$

Considerando v_{ext} como el potencial externo (típicamente el potencial coulombiano entre los núcleos y los electrones) y v_H el potencial de Hartree, que representa la interacción electrostática clásica entre electrones, las ecuaciones toman la siguiente forma:

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (16)$$

$$E[n] = T_s[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (17)$$

De este modo, se llega a una formulación de la ecuación de Schrödinger para un conjunto de partículas no interactuantes entre sí:

$$\left(-\frac{\hbar_i^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (18)$$

siendo $\psi_i(\vec{r})$ las funciones de onda de partículas no interactuantes, ε_i las energías asociadas a cada orbital y v_{KS} el potencial de Kohn-Sham.

A partir de ellas, se puede determinar la densidad electrónica del sistema original como:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (19)$$

siendo f_i la ocupación del orbital i -ésimo.

Entonces, se tiene que las conocidas ecuaciones de Kohn-Sham vienen dadas por las ecuaciones (16), (18) y (19).

En resumen, DFT es un método iterativo que comienza con una estimación inicial de la densidad electrónica, a partir de la cual se construye el potencial de Kohn-Sham, con el que se resuelve la ecuación (18) para obtener las funciones de onda del sistema. Estas soluciones permiten obtener una nueva densidad electrónica mediante la expresión (19), que se compara con la estimación inicial. Si la diferencia entre ambas excede un umbral predefinido, el ciclo se reinicia utilizando una densidad interpolada entre las dos anteriores. El proceso se repite hasta que la variación entre las iteraciones sucesivas queda por debajo del límite de aceptación definido.

4.5. Machine Learning

Como se ha comentado antes, debido a las limitaciones de DFT, la mejor opción es utilizar potenciales basados en redes neuronales, al igual que se hizo en [13] y [18].

Para comenzar, el ML (aprendizaje automático) es una rama de la inteligencia artificial que se enfoca en desarrollar modelos capaces de aprender patrones y tomar decisiones basadas en datos, sin requerir instrucciones explícitas para cada situación. En este ámbito, las redes neuronales representan una clase particular de algoritmos inspirados en la estructura del cerebro humano. Estas redes están formadas por capas de unidades interconectadas que procesan la información de forma progresiva.

Las simulaciones computacionales atómicas a gran escala se basan en potenciales interatómicos que proporcionan predicciones computacionalmente eficientes de la energía y las fuerzas newtonianas.

Los potenciales tradicionales han cumplido esta función durante más de tres décadas, pero recientemente ha surgido una nueva clase de potenciales, basados en ML. Mientras que los potenciales tradicionales se derivan de conocimientos físicos sobre la naturaleza del enlace químico, los potenciales ML utilizan una regresión matemática de alta dimensión para interpolar entre las energías de referencia.

En este apartado, como en [19], se realiza una comparación de los potenciales tradicionales con los de ML y se explica el funcionamiento de la red neuronal empleada en este trabajo.

Dicho de forma breve, la función de los potenciales tradicionales es predecir la energía y las fuerzas que actúan sobre los átomos para cualquier configuración atómica dada. Los cálculos son rápidos y escalan linealmente con el número de átomos, lo que los convierte en el componente crítico para las simulaciones atómicas a gran escala. Sin embargo, excluyen una serie de propiedades así como la formación y destrucción de enlaces químicos. La característica distintiva de los potenciales tradicionales es que la función potencial se basa en la comprensión física del enlace interatómico en el material, lo cual implica que los potenciales para distintos tipos de enlaces interatómicos son incompatibles entre sí, dadas sus diferencias en los modelos físicos y químicos subyacentes. Esto lleva a una gran dificultad a la hora de intentar modelar un sistema de enlace mixto.

Aunque la construcción de potenciales interatómicos tradicionales se fundamenta en principios físicos, los modelos empleados son altamente aproximados y presentan un número reducido de parámetros ajustables. En consecuencia, su precisión resulta limitada y numerosos efectos sutiles no se reproducen de forma adecuada. No obstante, estos modelos suelen mostrar una capacidad de transferencia razonablemente aceptable a configuraciones atómicas que no pertenecen al conjunto de entrenamiento, gracias a la incorporación de leyes físicas fundamentales.

En contraste, los potenciales basados en redes neuronales presentan una capacidad de transferibilidad considerablemente más restringida. Cuando se aplican a configuraciones alejadas del dominio de entrenamiento, tienden a producir resultados físicamente inconsistentes. Esta limitación se debe, en primer lugar, a que las bases de datos utilizadas para su entrenamiento se generan exclusivamente mediante cálculos de DFT, sin validación experimental, y, en segundo lugar, a que la predicción de la energía se lleva a cabo mediante una interpolación puramente numérica del conjunto de referencia, sin incorporar un modelo físico explícito. La única información física considerada es la suposición de

localidad en las interacciones atómicas y la invariancia de la energía frente a traslaciones, rotaciones y permutaciones de átomos.

Para comprender el modo en que los potenciales ML representan interacciones atómicas, resulta útil introducir el concepto de la PES (*Potential Energy Surface*). Dicha superficie es la representación matemática que describe cómo varía la energía potencial total de un sistema en función de las posiciones de todos sus átomos. Se trata de una hipersuperficie $3N$ -dimensional que mapea cada configuración atómica posible a su correspondiente energía. Conociendo esta, las fuerzas $F_i = -\frac{\partial E}{\partial r_i}$ que actúan sobre los átomos individuales i se pueden calcular para cualquier configuración atómica, siendo r_i el vector posición del átomo i . Casi todos los potenciales dividen la energía total en energías E_i asignadas a átomos individuales: $E = \sum_i E_i$. Cada energía atómica E_i se expresa en función de las posiciones atómicas $R_i \equiv (r_{i1}, r_{i2}, \dots, r_{in_i})$ (en la vecindad de los átomos).

Los potenciales ML mapean el espacio configuracional de $3N$ dimensiones del sistema en su PES. Este mapeo se implementa mediante un algoritmo de interpolación numérica que contiene un gran número de parámetros ajustables.

Al igual que los potenciales tradicionales, la mayoría de los potenciales ML se basan en la localidad de las interacciones atómicas, lo que permite expresar la energía total como suma de términos locales asociados a cada átomo.

Considerando un material elemental para simplificar la discusión, el entorno local de un átomo i se define por el conjunto de posiciones $R_i \equiv (r_{i1}, r_{i2}, \dots, r_{in})$ de sus n vecinos dentro de una esfera de corte de radio r_c .

El mapeo local se implementa en dos etapas.

1. En primer lugar, del vector posición R_i el entorno atómico local se representa mediante otro vector compuesto de parámetros estructurales locales $G_i \equiv (G_{i1}, G_{i2}, \dots, G_{iK})$. Estos parámetros son funciones suaves de R_i invariantes bajo traslaciones y rotaciones de los ejes de coordenadas y permutaciones de los átomos.
2. En el segundo paso, el vector G_i se mapea en la energía E_i por una regresión elegida del modelo $\mathfrak{R}$. Así, el cálculo de la energía atómica puede ser representado por:

$$R_i \rightarrow G_i \xrightarrow{\mathfrak{R}} E_i \quad (20)$$

Para el mapeo efectivo, es esencial introducir el concepto de descriptores G_i . Son una parte fundamental en los potenciales de aprendizaje automático. Se trata de formas matemáticas de representar el entorno atómico de un átomo o una configuración de átomos, y son la entrada que recibe el modelo de red neuronal para predecir energías y fuerzas.

En primer lugar, los descriptores garantizan la invariancia y suavidad ¹⁸ mencionadas del PES. El segundo papel de los G_i es reemplazar el vector de posición de tamaño variable R_i (cuya longitud n puede variar de un átomo a otro según el número de vecinos) por un vector de características de una longitud fija K . Con K fijo, el cálculo de la energía total puede realizarse con una única regresión $\mathfrak{R}$ preentrenada que mapea el espacio de K -dimensiones en el espacio 1D de energías atómicas.

La elección de esta función es extremadamente importante y puede tener un fuerte impacto en la precisión del potencial. El requisito general para esta función es capturar el entorno atómico local de la forma más eficiente. En nuestro caso, se han empleado descriptores de tipo *gaussiano*. Son funciones matemáticas que describen el entorno local

¹⁸Tiene que hacer que la energía tienda monótonamente a cero a altas distancias (sin saltos de energía).

de cada átomo usando funciones centradas en distancias o ángulos; y se basan en funciones de simetría radial y angular. Fueron introducidas originalmente por Behler y Parrinello en 2007 (BPNNP-*Behler-Parrinello Neural Network Potential*).

Se tienen dos tipos principales, las funciones con simetría radial y las funciones con simetría angular. Las que tienen simetría radial tienen la forma:

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

siendo η la anchura de la *gaussiana*, μ donde está centrada la *gaussiana*, r_{ij} la distancia interatómica y $f_c(r_{ij})$ una función de corte.

La función de corte tiene como papel limitar el rango de interacción entre átomos, de forma que solo se considere la contribución de los átomos vecinos de un cierto radio. Además, una función de corte bien diseñada asegura una transición suave (siendo continua y diferenciable) hacia cero cuando la distancia interatómica se acerca al valor máximo de corte r_c , lo que es importante para evitar discontinuidades en fuerzas y energías.

Por otro lado, los descriptores *gaussianos* angulares tienen la forma:

$$G_i^{ang} = 2^{1-\zeta} \sum_{\substack{j,k \neq i \\ j \neq k}} (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\zeta e^{-\eta(r_{ij}^2 + r_{ik}^2 + r_{jk}^2)} f_c(r_{ij}) f_c(r_{ik}) f_c(r_{jk}) \quad (22)$$

siendo θ_{ijk} el ángulo que forman los átomos i, j, k y ζ controla la anchura del término angular. El término λ es igual a ± 1 y cambia el máximo del término angular entre 0° y 180° .

En el ámbito del ML, existen distintos enfoques de aprendizaje. Para este caso en particular, como se ha mencionado, se han empleado redes neuronales, las cuales representan modelos computacionales inspirados en el funcionamiento del sistema nervioso. Las neuronas se organizan en capas, que se dividen en tres tipos principales. La capa de entrada, donde se reciben los datos iniciales, la capa de salida, encargada de generar los resultados o predicciones, y las capas ocultas, ubicadas entre las anteriores, y cuya función es capturar patrones complejos mediante parámetros de ajuste. Estas capas intermedias son esenciales para mejorar la capacidad del modelo y aumentar su precisión.

De forma general, el proceso se inicia cuando la primera capa de neuronas recibe el conjunto de datos de entrada. Cada neurona procesa dichos datos mediante una combinación lineal: multiplica cada valor por su peso correspondiente, se le suma un término de sesgo (bias) y aplica posteriormente una función de activación para generar su salida. Estas salidas se transmiten como entradas a la capa siguiente, propagándose sucesivamente a través de la red hasta alcanzar la capa final, donde se obtiene el resultado del modelo.

En este trabajo se utilizaron redes neuronales de *forward pass*, las cuales se distinguen por el proceso de propagación hacia adelante de los datos a través de la red. Estas redes se caracterizan por la inexistencia de conexiones que regresen a capas anteriores y por una arquitectura organizada en capas bien diferenciadas.

El *forward pass* consiste en lo siguiente: inicialmente se introducen las entradas x_i (*inputs*), cada una de las cuales se conecta con una o varias neuronas en la primera capa, como se muestra en Figura 4. A cada conexión se le asigna un peso w_{ij} , donde i se refiere a la entrada y j a la neurona correspondiente.

$$z_j = \sum_i x_i w_{i,j} + b_j \quad (23)$$

donde b_j es el bias. El bias en una red neuronal es un parámetro adicional que se suma a la combinación lineal de entradas antes de aplicar la función de activación en cada neurona. Su función principal es desplazar la salida de la neurona para aumentar la flexibilidad de ajuste de los datos.

La función de activación es un componente fundamental en las redes neuronales y su papel es introducir un comportamiento no lineal en el modelo. Es una función matemática que se aplica a la salida de cada neurona, tras la suma ponderada de entradas más el sesgo. La no linealidad se utiliza para que la red neuronal pueda aprender patrones complejos. Generalmente se suele usar la tangente hiperbólica. Esto es debido a que tiene salida en el intervalo $[-1,1]$ (las redes neuronales trabajan mejor entre ese intervalo y en $[0,1]$). Además, es una función suave, continua y diferenciable (ideal para el entrenamiento con gradientes).

Posteriormente, se aplica la función de activación:

$$a_j = f(z_j) \quad (24)$$

El mismo procedimiento explicado previamente se aplica en la siguiente capa, considerando ahora la neurona en la posición k , se tiene:

$$z_k = \sum_j x_j w_{j,k} + b_k \quad (25)$$

Y se transforma de nuevo aplicando la función de activación:

$$a_k = f(z_k) \quad (26)$$

Tras iterar con todas las capas, se calcula la salida final del modelo (*output*) de manera análoga:

$$y = \sum_k a_k v_k + c \quad (27)$$

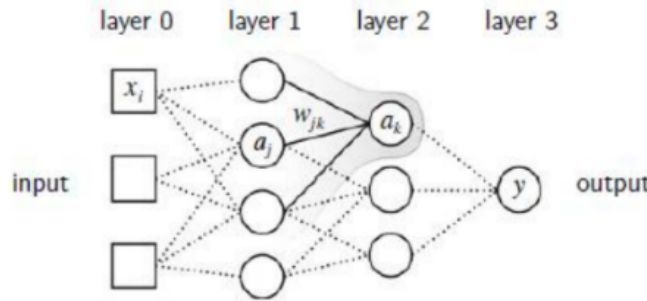


Figura 4: Esquema de funcionamiento de una red neuronal[20].

En el caso específico del cálculo de la PES, la capa de salida de la red neuronal está compuesta por una única neurona, cuya función es predecir la energía atómica correspondiente. A medida que el modelo se entrena y el proceso se repite múltiples veces, la

predicción se ajusta progresivamente a los datos de entrada. De este modo, la PES estimada, obtenida como la suma de todas las energías atómicas individuales, se aproxima cada vez más a la PES generada mediante DFT.

Para este trabajo se ha empleado el software SIMPLE-NN con el fin de construir y entrenar la red neuronal. Esta arquitectura está compuesta por cuatro capas, cada una con 50 neuronas, completamente conectadas entre sí. Esto significa que cada neurona está enlazada con todas las neuronas de la capa anterior y de la capa siguiente. Esta estructura totalmente conectada permite representar las operaciones mediante tensores, lo cual facilita la aceleración del cómputo, reduciendo así significativamente el tiempo de entrenamiento.

Para cada elemento se han utilizado 78 descriptores *gaussianos*, siendo 24 de tipo radial centrados en cero ($\mu = 0$), y 54 angular, también centrados en cero. La distancia de corte (*cutoff*) utilizada ha sido de $f_c = 6,0 \text{ \AA}$.

4.6. Dinámica molecular y cálculos previos

Durante el desarrollo del trabajo se emplearon simulaciones de MD, tal como se indicó en la sección anterior. El software utilizado fue LAMMPS (*Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). Antes de ejecutar las simulaciones, es necesario establecer ciertos parámetros que definan las condiciones bajo las cuales opera el sistema.

En este trabajo se utilizaron 30.005 átomos en total dentro de una caja cúbica, de los cuales 10 son de tritio, 4.709 de litio y 25.286 de plomo, por lo que da lugar a una proporción del 15,694 % litio, de 84,273 % plomo y 0,033 % de tritio.

Dado que el estudio se lleva a cabo a diferentes densidades (0,031 [átomos·Å⁻³], 0,032 [átomos·Å⁻³] y 0,033 [átomos·Å⁻³]) manteniendo constante el número total de átomos, se asigna a cada densidad una longitud diferente para el lado de la caja cúbica. Este valor se obtiene aplicando la expresión $\rho = \frac{N}{V}$, que permite despejar la longitud como:

$$\rho = 0,031 \quad \rho = \frac{N}{l^3} \longrightarrow l = \sqrt[3]{\frac{N}{\rho}} = \sqrt[3]{\frac{30005}{0,031}} = 98,92 \text{Å} \quad (28)$$

En el presente estudio, las simulaciones de MD se estructuran en dos etapas, realizadas para tres densidades distintas y seis temperaturas por densidad (750 K, 800 K, 850 K, 900 K, 950 K, 1000 K).

La primera etapa se desarrolla en el conjunto canónico¹⁹ (1/T,V,N) con el propósito de estabilizar la temperatura del sistema. Esta fase se denomina termalización y consiste en asignar a las partículas una energía acorde con la temperatura objetivo. Durante los primeros pasos de la simulación, las energías cinética y potencial presentan fluctuaciones, por lo que las velocidades se ajustan dinámicamente para mantener constante la temperatura deseada. Tras 50.000 pasos de tiempo, el sistema se considera termalizado al alcanzar una temperatura estable, con leves oscilaciones en torno al valor fijado.

Una vez finalizada esta etapa, se procede a la segunda fase, en la que se trabaja bajo el conjunto microcanónico²⁰ (E,V,N), en el que la energía total del sistema se mantiene constante. A diferencia de la termalización, en esta fase no se controla la temperatura, sino que se permite su evolución libre. La simulación se extiende durante 500.000 pasos de tiempo, partiendo de la configuración final obtenida en la etapa anterior. Estas simulaciones han permitido obtener las trayectorias de las moléculas de tritio, necesarias para el cálculo del desplazamiento cuadrático medio y, en consecuencia, del coeficiente de difusión.

¹⁹El conjunto canónico describe un sistema que puede intercambiar energía con un entorno, pero no intercambia partículas y corresponde a un sistema cerrado isotermod. En este conjunto, queda fijada la energía media, no la energía de cada microestado.

²⁰El conjunto microcanónico describe un sistema aislado, que no intercambia energía ni partículas con su entorno.

4.7. Cálculo del coeficiente de difusión

En primer lugar, resulta conveniente definir varios términos que facilitarán la comprensión del contenido en este trabajo.

Una **propiedad dinámica** describe la evolución de un sistema físico con el tiempo. Está relacionada con los procesos de movimiento, transporte o cambio. Ejemplos representativos de este tipo de propiedades son la difusión, la viscosidad o la conductividad térmica.

Entre ellas, cabe destacar el **coeficiente de difusión**, comúnmente representado mediante la letra D , cuantifica la velocidad con la que las partículas se dispersan en un medio.

El **desplazamiento cuadrático medio** (*Mean Squared Displacement*, MSD) es una magnitud estadística que indica cuánto se alejan, en promedio, las partículas de su posición inicial con el tiempo. En otras palabras, el desplazamiento al cuadrado de una partícula a lo largo del tiempo respecto a su posición inicial. Se expresa como ([21]):

$$R^2(t) = \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (29)$$

A escalas de tiempo cortas, el MSD exhibe un comportamiento balístico ²¹. Por el contrario, en tiempos largos, cuando las partículas han tenido tiempo de sufrir muchos choques con las demás, el movimiento se vuelve difusivo.

También resulta relevante mencionar que, si el sistema en vez de líquido fuera gaseoso, la evolución del MSD seguiría un patrón cualitativo similar, ya que en ambos casos se observa un crecimiento lineal con el tiempo en el régimen difusivo. Sin embargo, desde una perspectiva cuantitativa, el comportamiento difiere notablemente: en los gases, el coeficiente de difusión es significativamente mayor debido a la menor frecuencia de choques entre partículas, lo que permite un desplazamiento más libre. De forma contraria, en los líquidos las interacciones constantes y la formación de enlaces transitorios ²² dificultan el movimiento, reduciendo así el valor del coeficiente de difusión.

En el caso de un sólido cristalino caliente (condición necesaria para que los átomos de la red presenten movilidad y el estudio del coeficiente de difusión sea posible), el desplazamiento cuadrático medio muestra inicialmente un comportamiento comparable al del líquido. Ahora bien, a medida que avanza el tiempo, el desplazamiento comienza a crecer hasta el valor de saturación ²³, el cual está asociado con las vibraciones térmicas de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio y depende de la temperatura del sistema.

El coeficiente de difusión se puede calcular mediante diferentes métodos, como el MSD o la función de correlación de velocidades (VACF, *Velocity AutoCorrelation Function*). En

²¹El término balístico viene de la física clásica y se refiere al movimiento de un cuerpo libre sin interacción con el medio. En este régimen, el espacio es igual a velocidad por tiempo $s = vt$, la partícula se mueve a velocidad constante sin colisiones ni fuerzas externas relevantes durante ese corto tiempo. Esto es debido a que a tiempos muy cortos las partículas no han chocado aún con las otras.

²²Interacciones temporales.

²³Valor límite que alcanza el desplazamiento cuadrático medio a tiempos largos en los sólidos cristalinos. Esto es debido a que en un sólido los átomos no se trasladan libremente, solo oscilan entorno a su punto de equilibrio. Dado que estas oscilaciones tienen una amplitud finita, el desplazamiento crece inicialmente, pero termina estabilizándose en ese valor máximo, denominado valor de saturación.

este trabajo se ha optado por determinarlo a través del MSD, dado que su cálculo resulta más sencillo y directo. Esto se debe a que la VACF incluye contribuciones debidas a la rotación y la vibración de las moléculas, mientras que el MSD simplemente se calcula con el movimiento del centro de masas de cada molécula.²⁴

Existe una relación directa entre el coeficiente de difusión y el desplazamiento cuadrático medio, conocida como la relación de Einstein:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle}{dt} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{dR^2(t)}{dt} \quad (30)$$

En un sistema en equilibrio todas las moléculas de tritio son completamente equivalentes, por lo que comparten un único coeficiente de difusión característico. No obstante, en las simulaciones, cada molécula de tritio sigue su propia trayectoria individual, lo que genera diferentes valores del MSD y, por consiguiente, a coeficientes de difusión específicos para cada una. Se interpreta el valor obtenido para cada molécula como una “medida” del coeficiente de difusión molecular.

El propósito central de este trabajo es modelizar la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura y la densidad mediante una expresión de tipo Arrhenius:

$$D = Ae^{-\frac{B}{T}} \quad (31)$$

La fórmula de Arrhenius está caracterizada por una energía de activación E_a , en la que las moléculas deben superar una barrera energética para que el fenómeno ocurra. Esta expresión describe la probabilidad térmica de que una partícula adquiera suficiente energía para desplazarse. Por lo general, el primer término de la ecuación se asocia al número de intentos de superar dicha barrera, mientras que el segundo término, que incluye el factor de Boltzmann $e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$, representa la probabilidad de éxito de dichos intentos. Aunque este modelo se emplea de forma amplia y efectiva en la literatura científica, es importante recordar que se trata de una aproximación cuya validez no es absoluta.

A partir de este marco teórico, el objetivo es calcular el valor de esos parámetros A y B para obtener la ecuación con forma de Arrhenius.

En este trabajo, como se detalla en el anexo, los parámetros han sido calculados a través de tres métodos diferentes: un ajuste no lineal sin considerar las incertidumbres, un ajuste lineal pesado teniendo en cuenta las incertidumbres, y finalmente, el procedimiento adoptado como definitivo, que consiste en realizar un ajuste directo a la ecuación tipo Arrhenius incorporando las incertidumbres, haciendo uso de un programa para la resolución de ecuaciones no lineales.

A continuación, se expone la obtención de la ecuación no lineal a resolver con el programa. En primer lugar, se reescribe la ecuación de Arrhenius como:

$$D = ae^{\frac{b}{T}} \quad (32)$$

cuyo único efecto es que el parámetro b tome valores negativos.

²⁴Se puede resaltar que en [12] sí que se calculó la VACF, teniendo en cuenta que en aquellas simulaciones coexistían átomos sueltos y moléculas, y se estudiaban explícitamente las frecuencias de vibración molecular en función de la presión. En cambio, este trabajo está enfocado exclusivamente en la difusión, por lo que únicamente se trabaja con el MSD.

Inicialmente, se define la función a minimizar como la suma pesada de los cuadrados de las diferencias entre los valores simulados del coeficiente de difusión y los obtenidos mediante el ajuste a la expresión de tipo Arrhenius (31):

$$W(a, b) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{(ae^{\frac{b}{T_i}} - D_i)^2}{\epsilon_i^2}, \quad (33)$$

donde ϵ_i representa la incertidumbre correspondiente al coeficiente de difusión a la temperatura T_i , la cual se obtiene como el error accidental asociado a las diferentes “medidas” del mismo ²⁵, uno para cada molécula. Además, el número de moléculas puede variar en función de la temperatura a lo largo de la simulación, ya que éstas pueden disociarse y posteriormente volverse a formar. Los pesos ²⁶ son los inversos de los cuadrados de los errores accidentales.

$$\epsilon_i = E_{acc}(\bar{x}) = t_p(\nu)s(\bar{x}), \quad (34)$$

donde $t_{1-\alpha}(\nu)$ es la función de distribución de Student, que depende de la probabilidad fiducial y de los grados de libertad, tomándose como nivel de significación 0,05 siguiendo la práctica común.

Para determinar los parámetros a y b , se procede a minimizar $W(a, b)$, derivando parcialmente con respecto a cada parámetro e igualando las derivadas a cero:

$$\frac{\partial W}{\partial a} = \sum_i \frac{2(ae^{\frac{b}{T_i}} - D_i)}{2\epsilon_i^2} e^{\frac{b}{T_i}} = a \sum_i \frac{e^{\frac{2b}{T_i}}}{\epsilon_i^2} - \sum_i \frac{D_i e^{\frac{b}{T_i}}}{\epsilon_i^2} = 0 \quad (35)$$

Obteniendo:

$$a = \frac{S_1}{S_2} \quad \text{con} \quad S_1 = \sum_i \frac{D_i e^{\frac{b}{T_i}}}{\epsilon_i^2} \quad \text{y} \quad S_2 = \frac{e^{\frac{2b}{T_i}}}{\epsilon_i^2} \quad (36)$$

$$\frac{\partial W}{\partial b} = \sum_i \frac{2(ae^{\frac{b}{T_i}} - D_i)}{2\epsilon_i^2} a e^{\frac{b}{T_i}} \frac{1}{T_i} = 0 \rightarrow a \sum_i \frac{e^{\frac{2b}{T_i}}}{T_i \epsilon_i^2} = \sum_i \frac{D_i e^{\frac{b}{T_i}}}{T_i \epsilon_i^2} \quad (37)$$

Tomando como

$$a = \frac{S_3}{S_4} \quad \text{con} \quad S_3 = \sum_i \frac{D_i e^{\frac{b}{T_i}}}{T_i \epsilon_i^2} \quad \text{y} \quad S_4 = \sum_i \frac{e^{\frac{2b}{T_i}}}{T_i \epsilon_i^2} \quad (38)$$

Entonces:

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{S_3}{S_4} \rightarrow S_1 S_4 - S_2 S_3 = 0 \quad (39)$$

La expresión resultante define una ecuación no lineal para b .

$$f(b) = S_1(b)S_4(b) - S_2(b)S_3(b) = 0 \quad (40)$$

²⁵No se han incluido errores sistemáticos en el análisis.

²⁶El peso utilizado más ampliamente es el inverso de la varianza (desviación típica al cuadrado), pero se ha considerado más adecuado utilizar la fórmula de error accidental, en la que aparece adicionalmente la t de Student como factor de confianza que depende el tamaño muestral ya que en nuestro caso, no siempre tendremos el mismo número de medidas para cada temperatura.

Para la resolución de la ecuación no lineal en b , se recurre al método de *Newton-Raphson*.

La aplicación de este método ²⁷ requiere el cálculo de las derivadas:

$$f'(b) = S'_1(b)S_4(b) + S_1(b)S'_4(b) - S'_2(b)S_3(b) - S_2(b)S'_3(b) \quad (41)$$

$$S'_1(b) = \sum_i \frac{D_i e^{\frac{b}{T_i}}}{T_i \epsilon_i^2} = S_3 \quad S'_3(b) = \sum_i \frac{D_i e^{\frac{b}{T_i}}}{T_i^2 \epsilon_i^2} = S_5 \quad (42)$$

$$S'_2(b) = \sum_i \frac{2e^{\frac{2b}{T_i}}}{T_i \epsilon_i^2} = 2S_4 \quad S'_4(b) = \sum_i \frac{2e^{\frac{2b}{T_i}}}{T_i^2 \epsilon_i^2} = S_6 \quad (43)$$

$$f'(b) = S_3S_4 + S_1S_6 - 2S_4S_3 - S_2S_5 = S_1S_6 - S_3S_4 - S_2S_5 \quad (44)$$

El método iterativo produce una nueva estimación b_{n+1} a partir de la estimación b_n , y este proceso se repite hasta que la diferencia entre ambas estimaciones sea suficientemente pequeña. Una vez obtenido el valor de b óptimo, el correspondiente valor de a se obtiene a partir de cualquiera de las dos ecuaciones (35) o (37).

$$b_{n+1} = b_n - \frac{S_1(b_n)S_4(b_n) - S_2(b_n)S_3(b_n)}{S_1(b_n)S_6(b_n) - S_3(b_n)S_4(b_n) - S_2(b_n)S_5(b_n)} \Rightarrow a = \frac{S_1(b)}{S_2(b)} \quad (45)$$

Una vez obtenidos los valores de a y b , se procede a parametrizar su dependencia con la densidad. Esta parametrización permite concluir en una expresión del coeficiente de difusión genérico en función simultánea de la densidad y temperatura, con forma:

$$D = (\alpha_1 + \beta_1 \rho) e^{\frac{(\alpha_2 + \beta_2 \rho)}{T}} \quad (46)$$

²⁷Consiste en encontrar una raíz de una función no lineal $f(x)$, es decir, un valor de x tal que $f(x) = 0$. Se parte de una estimación inicial x_0 , y se mejora iterativamente la solución utilizando la derivada de la función. Empleando:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

Este proceso se repite hasta que se alcanza una convergencia aceptable.

5. Análisis de resultados

En este apartado se presentan los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo junto con los inconvenientes encontrados y una comparación con un trabajo anterior, [13], en el que se analizó el coeficiente de difusión para el tritio en forma atómica, en la misma aleación de litio y plomo, empleando también potenciales basados en redes neuronales.

5.1. Desplazamiento cuadrático medio $R^2(t)$

Para la obtención de los datos del MSD, se emplearon dos programas.

El primero se encarga de leer las posiciones de los átomos de tritio registradas en un fichero tras la finalización de la simulación en condiciones (E,V,N) y de calcular las distancias interatómicas con el fin de determinar si los átomos se encuentran lo suficientemente próximos como para formar una molécula. Para ello, se establece un umbral máximo de distancia (en nuestro caso 1,24 Å). Si se cumple este criterio, se calcula el centro de masas de la molécula y se registran sus coordenadas en un fichero específico para cada una de ellas. Además, el programa documenta en un fichero adicional la creación y disociación de cada molécula, especificando las iteraciones en las que se ha producido el evento y los átomos implicados.

Cabe destacar que fue necesario revisar y modificar el código original debido a varios errores. Inicialmente, el programa asumía incorrectamente que cada molécula permanecía compuesta por los mismos átomos durante toda la simulación, lo que resultó inválido, ya que tras la disociación de dos o más moléculas, pueden generarse nuevas combinaciones con reconfiguraciones atómicas distintas a las iniciales. Este problema se resolvió añadiendo unas líneas de código con bucles que verifican las distancias interatómicas para identificar correctamente qué combinaciones conforman una molécula en cada instante. La otra dificultad detectada en la versión inicial del programa fue la correcta aplicación de las condiciones periódicas de contorno para el centro de masas de las moléculas.

Finalmente se ejecuta el segundo programa, encargado de calcular el MSD de cada molécula. Los resultados obtenidos se almacenan en distintos ficheros, uno para cada molécula.

A partir de estos ficheros de datos, se representan los MSD mediante el *xmgrace*²⁸. Posteriormente, se aplica la expresión (30) para derivar las funciones correspondientes y ajustar directamente a seis veces un parámetro, lo que permite evitar la división entre seis del valor obtenido con *xmgrace*. De este modo, se obtienen los coeficientes de difusión, cuyos valores se encuentran en las tablas 4, 5 y 6 del anexo.

A continuación, en la Figura 5, se presentan tres gráficas que ilustran (para una temperatura y densidad determinadas) el procedimiento seguido para la obtención de las “medidas” del coeficiente de difusión.

²⁸*xmgrace* es un software libre y de código abierto para la visualización y análisis gráfico de datos científicos.

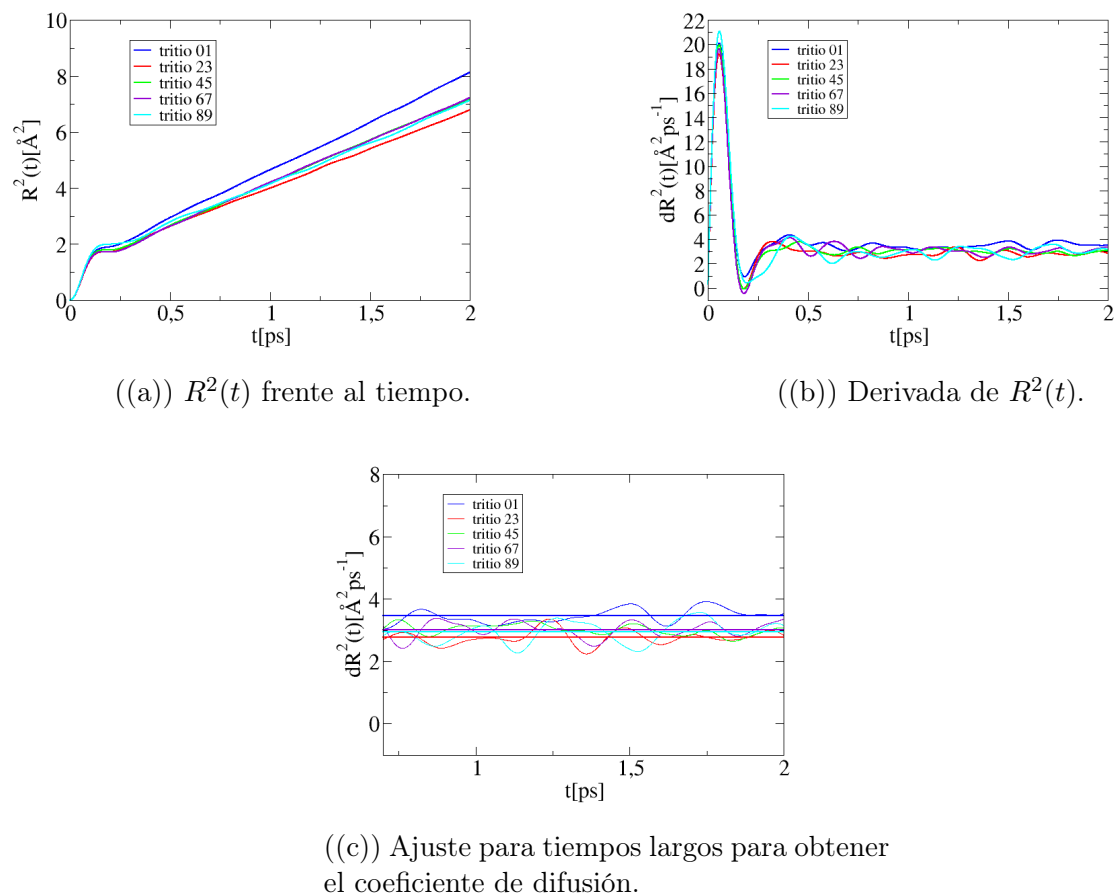


Figura 5: Gráficas para la obtención del coeficiente de difusión.

5.2. Parámetros de ajuste del coeficiente de difusión en función de la temperatura

Tal y como se ha comentado en Sec. 4.7, se ha optado por obtener directamente los parámetros a y b de la ecuación tipo Arrhenius, sin recurrir a la toma de logaritmos para realizar un ajuste lineal como sí se hizo en [13]. Son dos las razones que motivan esta decisión.

La primera está relacionada con el comportamiento del sistema a lo largo de la simulación, durante la cual las moléculas se forman y se disocian, lo que implica que el número de medidas del coeficiente de difusión no sea constante en todas las temperaturas. Poniendo un ejemplo, en el caso de $0,031[\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$ a la temperatura de 750 K se registraron cinco moléculas, lo que implica cinco coeficientes de difusión; sin embargo, a 800 K el número se reduce a cuatro debido a la disociación de una de ellas.

Y la segunda razón es minimizar la propagación de errores al utilizar magnitudes derivadas de las medidas directas. No obstante, en el anexo se incluyen alternativas metodológicas de ajuste, exponiendo cómo quedarían los resultados.

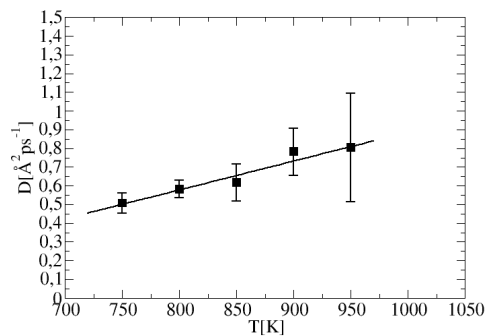
Para llevar a cabo este procedimiento, como se mencionó anteriormente, se ejecutó un programa que resuelve ecuaciones no lineales mediante el método de *Newton*. Este programa requiere una estimación inicial para el parámetro b , para el cual se empleó el valor obtenido a partir de un ajuste lineal que considera la incertidumbre asociada a los datos.

5.2.1. Ajuste a la ecuación de Arrhenius

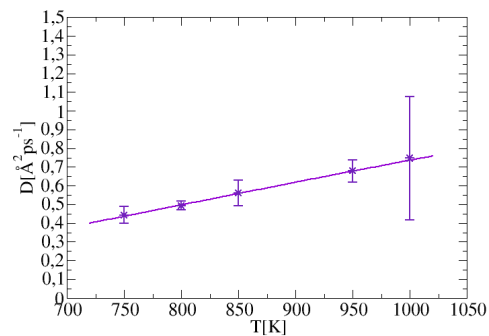
Antes de proceder con estos ajustes, fue necesario descartar algunos de los resultados obtenidos debido a que las incertidumbres presentadas eran extremadamente altas.

Para el caso de la densidad $\rho = 0,031[\text{átomos}\cdot\text{\AA}^{-3}]$ se decidió eliminar las medidas para la temperatura $T=1000$ K ya que al contar únicamente con dos medidas, el valor tomado de la t de Student asciende a 12,07, lo cual multiplicado por la desviación típica generaba un valor incluso mayor que el orden de magnitud del coeficiente de difusión, por lo que restaba validez a dicho resultado. De forma similar, en el caso de la densidad $\rho = 0,032$ $[\text{átomos}\cdot\text{\AA}^{-3}]$, se descartaron los datos obtenidos a $T=900$ K, ya que nos conducían a unos parámetros a y b que no reproducían adecuadamente el comportamiento a esta densidad. Concretamente, se observó que, a una misma temperatura, se obtenía un valor del coeficiente de difusión mayor al aumentar la densidad, lo cual es contrario a la física de la difusión que implica que mayor densidad conduce a menos espacio disponible para el movimiento, y por tanto, menor coeficiente de difusión.

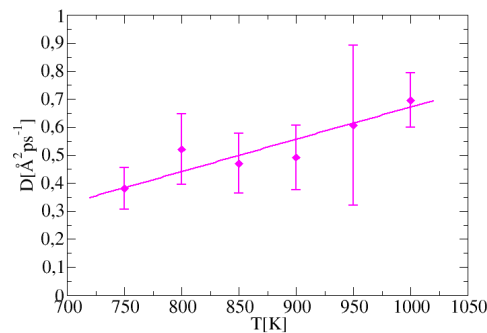
En la Figura 6 se representa el promedio de todos los coeficientes de difusión a cada temperatura para las tres densidades consideradas. Las barras verticales indican las incertidumbres calculadas mediante la expresión (34). La línea que acompaña a los datos corresponde al ajuste a una ecuación de tipo Arrhenius, representada una vez obtenidos los valores de los parámetros óptimos.



((a)) Coeficiente de difusión en función de la temperatura para $\rho = 0,031[\text{átomos}\cdot\text{\AA}^{-3}]$.



((b)) Coeficiente de difusión en función de la temperatura para $\rho = 0,032[\text{átomos}\cdot\text{\AA}^{-3}]$.



((c)) Coeficiente de difusión en función de la temperatura para $\rho = 0,033[\text{átomos}\cdot\text{\AA}^{-3}]$.

Figura 6: Coeficientes de difusión en función de la temperatura para las tres densidades.

En la Tabla 1, se recogen los valores obtenidos de los parámetros a y b correspondientes a las densidades estudiadas:

ρ [átomos·Å ⁻³]	a [Å ² ps ⁻¹]	b [K]
0,031	4,94	1712,77
0,032	3,54	1570,59
0,033	3,61	1683,50

Tabla 1: Valores de a y b para las distintas densidades.

Además, es posible representar gráficamente el comportamiento de la ecuación de Arrhenius para las tres densidades simultáneamente (Figura 7), con el propósito de comprobar la coherencia de los resultados obtenidos. Se espera observar un comportamiento en el que, al aumentar la temperatura, las partículas adquieran mayor energía y se desplacen más rápidamente, lo que conlleva a un incremento del coeficiente de difusión. Por el contrario, a temperaturas más bajas, el movimiento molecular se reduce, lo que implica una menor difusión. En resumen, el coeficiente de difusión debe ser creciente con la temperatura.

Por otro lado, la relación entre el coeficiente de difusión y la densidad es la contraria: a mayor densidad, menor debe ser el coeficiente de difusión.

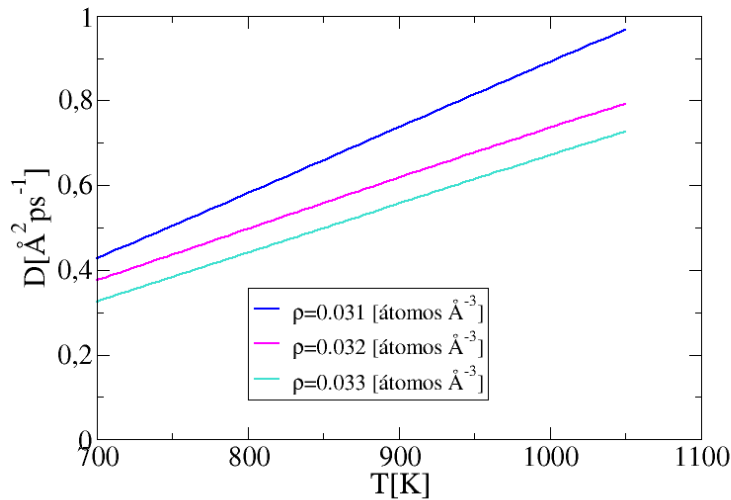
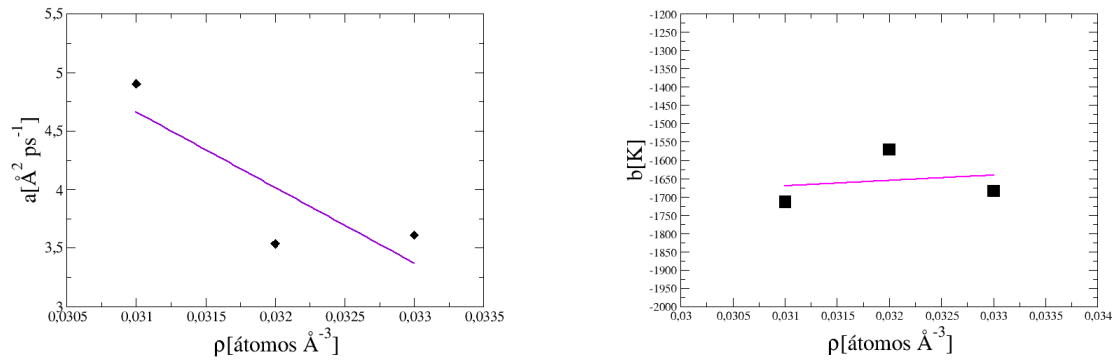


Figura 7: Ecuación de Arrhenius para las tres densidades consideradas.

5.3. Parámetros del ajuste a y b en función de la densidad

Finalmente, con el objetivo de obtener una expresión genérica del coeficiente de difusión en función tanto de la densidad como de la temperatura, se realiza la representación de los parámetros a y b en función de la densidad, tal como se muestra en Figura 8 y se lleva a cabo un ajuste lineal para cada uno de los parámetros con los datos de la Tabla 1, para llegar a una expresión de la forma:

$$D = (\alpha_1 + \beta_1 \rho) e^{\frac{(\alpha_2 + \beta_2 \rho)}{T}}$$



((a)) Dependencia del parámetro a con la densidad. ((b)) Dependencia del parámetro b con la densidad.

Figura 8: Dependencias de los parámetros con la densidad.

Como era de esperar, con el fin de que el coeficiente de difusión disminuya con la densidad, se observa que el parámetro a presenta un comportamiento decreciente, como puede apreciarse en la Figura 7. Por el contrario, el parámetro b muestra una tendencia creciente, provocando una disminución adicional de D al aparecer dentro de una exponencial negativa.

En la Tabla 2, se muestran los valores de los parámetros obtenidos a partir del ajuste lineal como función de la densidad:

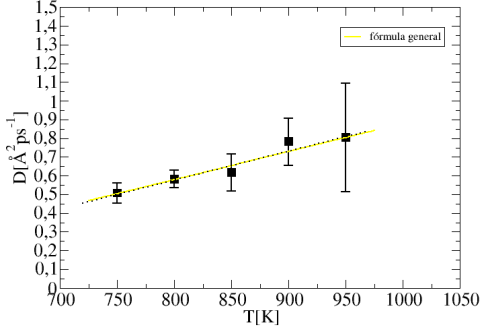
$\alpha_1 [\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}]$	$\beta_1 [\text{\AA}^5 \cdot \text{ps}^{-1}]$	$\alpha_2 [\text{K}]$	$\beta_2 [\text{K} \cdot \text{\AA}^3]$
24,7	-645,6	-2123,9	14634,0

Tabla 2: Parámetros α_1 , β_1 , α_2 y β_2 .

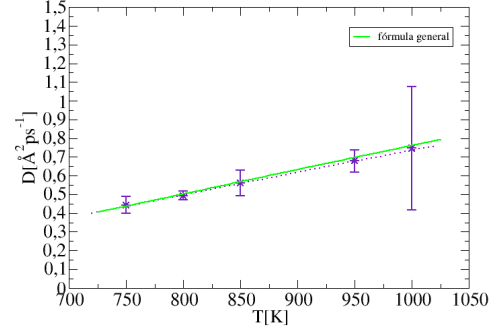
De este modo, se obtiene la fórmula general buscada de tipo Arrhenius dependiente de la densidad y temperatura, que constituye el objetivo final de este trabajo:

$$D(\rho, T) = (24,7 - 645,6 \rho) e^{\left(\frac{-2123,9 + 14634 \rho}{T}\right)} \quad (47)$$

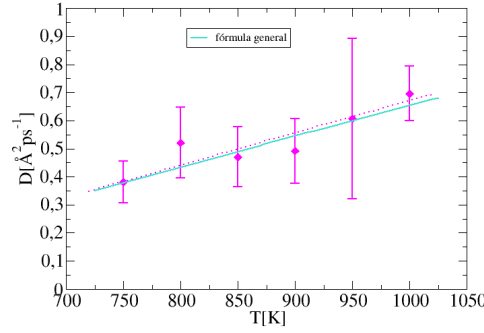
Para visualizar la validez de la ecuación general obtenida, en la Figura 9, se representan, para cada densidad, las gráficas que comparan los valores del coeficiente de difusión obtenidos a partir de las simulaciones con los calculados mediante la expresión final (47).



((a)) $\rho = 0,031[\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$.



((b)) $\rho = 0,032[\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$.



((c)) $\rho = 0,033[\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$.

Figura 9: Comparación de la ecuación general obtenida con los datos de las simulaciones.

Las líneas punteadas corresponden a las previamente representadas en la Figura 6, es decir, el ajuste realizado a una ecuación de tipo Arrhenius utilizando los valores obtenidos de los parámetros a y b de la Tabla 1.

Por último, se lleva a cabo una comparación entre la ecuación general final (47) del coeficiente de difusión en función de la densidad y temperatura del tritio molecular y la que se obtuvo en [13] del coeficiente de difusión del tritio atómico.

La expresión general presentada en dicho estudio se obtuvo mediante un ajuste lineal pesado del logaritmo del coeficiente de difusión frente al inverso de la temperatura, y tiene la forma:

$$D(\rho, T) = e^{8-104\rho} e^{\frac{-4839+28827\rho}{T}} \quad (48)$$

Para establecer la comparación entre ambas ecuaciones, se ha considerado el intervalo de temperaturas comprendido entre $T=725$ K y $T=1025$ K para las densidades $\rho = 0,031[\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$, $\rho = 0,032[\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$ y $\rho = 0,033[\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$.

Desde un punto de vista general, cabría esperar que el coeficiente de difusión del tritio en su forma atómica fuera mayor que en su forma molecular. Esto se debe a que una molécula, al tener mayor masa y tamaño, tiende a moverse con más dificultad y a colisionar con más frecuencia con los átomos vecinos. No obstante, este razonamiento podría no cumplirse si las interacciones entre el tritio, tanto atómico como molecular, y el litio influyeran notablemente en el comportamiento del sistema.

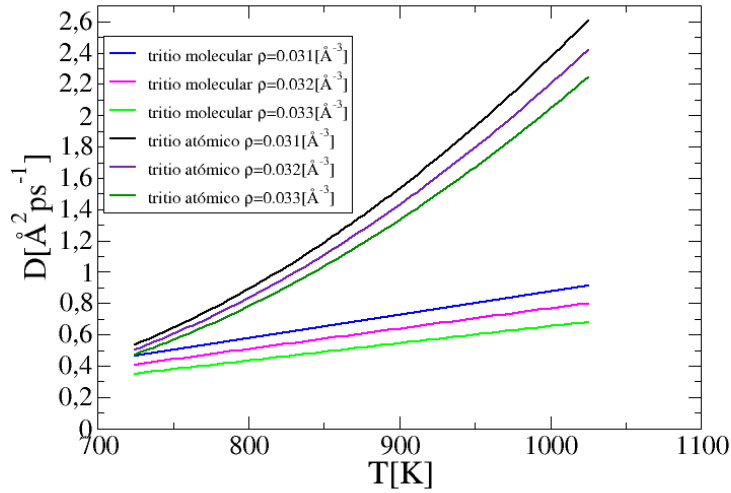


Figura 10: Ecuación final para el tritio en forma molecular y atómica [13].

Tal como se observa en Figura 10 el posible efecto de las fuerzas interatómicas no logra contrarrestar las tendencias relacionadas con el tamaño y la masa de las moléculas comparadas con los valores correspondientes a los átomos, lo que se traduce en valores del coeficiente de difusión claramente menores para el tritio molecular.

6. Conclusiones

En este estudio se han determinado, por primera vez, los coeficientes de difusión del tritio en su forma molecular dentro de la aleación líquida $\text{Li}_{15,7}\text{Pb}_{84,3}$, bajo distintas condiciones de densidad y temperatura. Como resultado, se ha obtenido una expresión general que relaciona el coeficiente de difusión con la densidad y temperatura simultáneamente. Esta formulación permite estimar dicho coeficiente en un amplio rango de condiciones, lo que la hace especialmente útil para aplicaciones prácticas.

Como se muestra en el análisis de resultados y en el anexo (Sec. 8) solamente al incorporar las incertidumbres, ya sea con la ecuación no lineal de Arrhenius o con un ajuste lineal pesado, se consigue el comportamiento esperado de los parámetros a y b con la densidad.

Entre estas dos opciones, en este trabajo se optó por utilizar directamente la ecuación de Arrhenius sin aplicar logaritmos. Esta decisión se tomó principalmente para evitar la propagación de errores y dadas las características del conjunto de datos analizados. A pesar de que ambos métodos consiguen resultados comparables, la consideración de las incertidumbres fue el factor determinante para la elección del procedimiento a seguir.

En el caso de la ecuación general, no es posible proporcionar una estimación fiable de la incertidumbre en los parámetros que determinan la dependencia con la densidad, ya que se ha ajustado a partir de únicamente tres valores diferentes de la densidad. En cualquier caso, teniendo en cuenta los gráficos de comparación entre los resultados obtenidos en las simulaciones y los valores predichos por la ecuación final (Figura 9(a), Figura 9(b) y Figura 9(c)), puede decirse que la fórmula general describe muy bien los resultados de la simulación.

Durante el desarrollo del trabajo, una de las mayores dificultades ha sido el tratamiento de moléculas, ya que su formación y disociación a lo largo de las simulaciones han limitado el número de datos, empeorando la estadística en algunas condiciones de temperatura. Esta situación, además, ha exigido implementar de forma adecuada las condiciones periódicas de contorno en los programas, lo que ha supuesto una complejidad técnica. El hecho de que el estudio de las propiedades de las moléculas sea más complejo que el que se realizó para el tritio en forma atómica [13], hace que sea esperable que las incertidumbres asociadas sean mayores. Una posible mejora para estudios como este sería aumentar no solamente la extensión temporal de las simulaciones sino también el número de moléculas del sistema. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, mantener una concentración realista de tritio implica trabajar con un número muy elevado de átomos. En nuestro caso, cinco moléculas de tritio ya suponen 30.005 átomos en total simulados, lo que ya conlleva un coste computacional considerable. Incluir más moléculas con la misma proporción realista incrementaría mucho el coste computacional. Teniendo esto en cuenta, una alternativa razonable sería ampliar el estudio abarcando un rango de densidades mayor. Esto permitiría obtener más puntos para el ajuste de la dependencia de los parámetros con la densidad (tal vez incluyendo una forma no lineal), mejorando así la fiabilidad de la ecuación general sin necesidad de incrementar notablemente los costes de computación.

Por último se resalta qué conceptos de los estudiados en el Grado se han tenido en cuenta en este trabajo y en qué partes se han aplicado. Para comenzar, ha sido imprescindible la Física Computacional, en concreto, la vuelta al manejo de la terminal y la familiarización con los programas utilizados para su reajuste en las diferentes simulaciones, y *xmgrace* para las gráficas y ajustes. En segundo lugar, para el entendimiento del desarrollo teórico de los potenciales basados en redes neuronales, la Física y la Mecánica Cuánticas han sido fundamentales, así como la Física Estadística para la obtención de resultados a partir de las simulaciones, y las Técnicas Experimentales en Física para el tratamiento de las incertidumbres. Finalmente, para las aplicaciones del trabajo, se ha profundizado en el estudio de la fusión nuclear, como ampliación de los contenidos estudiados en la asignatura de Física Nuclear y de Partículas para el análisis de las reacciones empleadas en este trabajo.

7. Referencias

- [1] Parlamento Europeo. La UE y el Acuerdo de París: hacia la neutralidad climática. 2019. URL: <https://www.europarl.europa.eu/topics/es/article/20191115ST066603/la-ue-y-el-acuerdo-de-paris-hacia-la-neutralidad-climatica>.
- [2] Parlamento Europeo. ¿Qué es la neutralidad de carbono y cómo alcanzarla para 2050? 2019. URL: <https://www.europarl.europa.eu/topics/es/article/20190926ST062270/que-es-la-neutralidad-de-carbono-y-como-alcanzarla-para-2050>.
- [3] Elkhan Richard Sadik-Zada y Andrea Gatto. “Back to the future: Revisiting the perspectives on nuclear fusion and juxtaposition to existing energy sources”. En: Energy [290] (2024), pág. 129150. DOI: 10.1016/j.energy.2023.129150.
- [4] Andlinger Center for Energy and the Environment, Princeton University. Fusion and Fission. 2016. URL: <https://acee.princeton.edu/wp-content/uploads/2016/05/ACEE-Fusion-Distillate-Article-5.pdf>.
- [5] Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). La fusión nuclear y el ITER. URL: <https://www.csn.es/fusion-nuclear-y-iter>.
- [6] Yuhong Xu. “Tokamak vs Stellarator Comparison”. En: Matter and Radiat. at Extremes 1[4] (2016), págs. 192-200. ISSN: 2468-080X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mre.2016.07.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468080X16300322>.
- [7] P. Pereslavitsev et al. “Development of the Lead Lithium DCLL Blanket Concept”. En: Journal of Fusion Energy 33[4] (2014), págs. 422-427. DOI: 10.1007/s10894-014-9691-8.
- [8] A. Pizzuto et al. “The DEMO Fusion Reactor: Engineering Design Status”. En: Energies 16[4] (2023), pág. 1934. DOI: 10.3390/en16041934.
- [9] Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA). ITER, el mayor proyecto de fusión. URL: <https://www.iaea.org/es/energia-de-fusion/iter-el-experimento-de-fusion-mas-grande-del-mundo>.
- [10] A. Köhn-Seemann. ITER: aktualisierter Forschungsplan. SciLogs. 2018. URL: <https://scilogs.spektrum.de/formbar/iter-aktualisierter-forschungsplan/>.
- [11] ITER Organization. History of ITER. URL: <https://www.iter.org/about/history>.
- [12] Joël Martín Dalmas. “First principles study of Tritium-doped Lithium-Lead liquid alloy: structure and diffusion”. Trabajo de Fin de Master. Universidad de Valladolid, 2020. URL: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/43523>.
- [13] Isabel Millán Marbán. “Estudio microscópico de las propiedades del tritio en forma atómica y molecular en la aleación líquida Li-Pb utilizando potenciales basados en redes neuronales”. Handle: UVa-TFG-2024-IsaMM. Trabajo de Fin de Grado. Universidad de Valladolid, 2024.
- [14] Beatriz González del Río. “Dynamic properties of liquid metals and their free surface with first principles molecular dynamics”. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid, 2017. DOI: 10.35376/10324/25763. URL: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/25763>.

- [15] Ana Tartilán Buey. “Estudio microscópico de las propiedades estructurales y dinámicas del metal circonio en su fase líquida”. Trabajo de Fin de Grado. Universidad de Valladolid, 2022. URL: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/63230>.
- [16] Juan Carlos Cuevas. Motivation and Basics of Density Functional Theory. Institut für Theoretische Festkörperphysik, Universität Karlsruhe. Documento PDF, 44 páginas. URL: <https://www.researchgate.net/publication/JC-Cuevas-DFT>.
- [17] Frank Jensen. Introduction to Computational Chemistry. 2nd. Chapter on Density Functional Theory (DFT). Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2007. Cap. [11]. ISBN: 978-0-470-02905-3.
- [18] Alejandro Martín Bastardo. “Estudio microscópico de la aleación líquida Fe-Ni a altas presiones y temperaturas, mediante métodos ab initio y redes neuronales”. Trabajo de Fin de Grado. Universidad de Valladolid, 2024. URL: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/70991>.
- [19] Y. Mishin. “Machine-learning interatomic potentials for materials science”. En: Acta Materialia [214] (2021), pág. 116980. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116980.
- [20] Grégoire Montavon. En: Machine Learning Meets Quantum Physics. Ed. por Kristof T. Schütt et al. Vol. 968. Lecture Notes in Physics. Springer, 2020, págs. 37-62. DOI: 10.1007/978-3-030-40245-7_1. URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-40245-7_1.
- [21] Karol Makuch et al. “Diffusion and Flow in Complex Liquids”. En: Soft Matter 16[1] (2020), págs. 114-124. DOI: 10.1039/C9SM01119F. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/sm/c9sm01119f>.

8. Anexo

8.1. Cálculos previos

$\rho[\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$	$L[\text{\AA}]$
0,031	98,918
0,032	97,877
0,033	96,878

Tabla 3: Valores de los lados del cubo a distintas densidades.

8.2. Valores de los coeficientes de difusión

Las tablas Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6 recogen los valores del coeficiente de difusión obtenidos a partir de las simulaciones para las distintas moléculas, a lo largo del rango de temperaturas considerado para cada una de las densidades estudiadas.

750 K	800 K	850 K	900 K	950 K
0,5777	0,592	0,571	0,747	0,865
0,462	0,611	0,695	0,893	0,668
0,503	0,581	0,500	0,708	0,877
0,504	0,542	0,662	0,777	
0,490		0,655		

Tabla 4: Datos del coeficiente de difusión, cuyas unidades son $[\text{\AA}^2 \cdot \text{ps}^{-1}]$ para la densidad $\rho_1 = 0,031[\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$.

750 K	800 K	850 K	950 K	1000 K
0,408	0,502	0,602	0,723	0,889
0,424	0,478	0,636	0,639	0,724
0,435	0,515	0,541	0,706	0,627
0,444	0,469	0,518	0,676	
0,502	0,505	0,512	0,588	
			0,739	

Tabla 5: Datos del coeficiente de difusión, cuyas unidades son $[\text{\AA}^2 \cdot \text{ps}^{-1}]$ para la densidad $\rho_2 = 0,032[\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$.

750 K	800 K	850 K	900 K	950 K	1000 K
0,372	0,474	0,376	0,551	0,654	0,798
0,366	0,516	0,424	0,498	0,691	0,614
0,479	0,575	0,575	0,531	0,476	0,756
0,313		0,605	0,389		0,671
0,376		0,477			0,643
		0,364			

Tabla 6: Datos del coeficiente de difusión, cuyas unidades son [$\text{\AA}^2 \cdot \text{ps}^{-1}$] para la densidad $\rho_3 = 0,033[\text{\AA}^3]$.

8.3. Métodos alternativos de ajuste de los resultados

8.3.1. Ajuste lineal pesado tomando logaritmos

Como se mencionó en Sec. 4.7, se han calculado los parámetros a y b mediante distintos métodos. En esta sección se detalla el método mediante el cual se toman logaritmos para hacer un ajuste lineal pesado incorporando las incertidumbres, de forma similar al estudio que se realizó en [13].

Para linealizar la ecuación (31) se toman logaritmos tras dividir entre las unidades de D y A , con el fin de trabajar con magnitudes adimensionales:

$$D = Ae^{-\frac{B}{T}} \rightarrow \log \left(\frac{D}{1\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}} \right) = \log \left(\frac{A}{1\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}} e^{-\frac{B}{T}} \right) \rightarrow$$

$$\log \left(\frac{D}{1\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}} \right) = \log \left(\frac{A}{1\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}} \right) - \frac{B}{T} \rightarrow y = a + bx \quad (49)$$

donde se han introducido las variables: $y = \log(D/(1\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}))$ y $x = \frac{1}{T}$.

Inicialmente, se establece la función a minimizar como la suma pesada de los cuadrados de las diferencias entre los resultados del ajuste según la recta $y = a + bx$ ²⁹:

$$W(a, b) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{\epsilon_i^2} (a + bx_i - y_i)^2 \right] \quad (50)$$

siendo ϵ_i la incertidumbre calculada como los distintos errores accidentales explicados en Sec. 4.7, y los pesos, los inversos de estas incertidumbres al cuadrado.

Tal y como se ha indicado, se realiza mínima la función de la suma pesada, haciendo las derivadas parciales e igualando a cero:

$$\frac{\partial W}{\partial a} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{\epsilon_i^2} (a + bx_i - y_i)^2 \right] = a \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{\epsilon_i^2} \right) + b \left(\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\epsilon_i^2} \right) - \left(\sum_{i=1}^N \frac{y_i}{\epsilon_i^2} \right) \quad (51)$$

$$\frac{\partial W}{\partial b} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{\epsilon_i^2} (a + bx_i - y_i)^2 \right] = a \left(\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\epsilon_i^2} \right) + b \left(\sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\epsilon_i^2} \right) - \left(\sum_{i=1}^N \frac{x_i y_i}{\epsilon_i^2} \right) \quad (52)$$

²⁹A pesar de que en la forma de Arrhenius se tiene una exponencial negativa, se cambia la notación sabiendo el signo que debe tomar b .

Para simplificar el cálculo, se introducen unos coeficientes M_{mn} que tienen la expresión:

$$M_{mn} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i^m y_i^n}{\epsilon_i^2} \quad (53)$$

Por lo que el sistema de ecuaciones a resolver tiene la forma:

$$\begin{cases} aM_{00} + bM_{10} &= M_{01} \\ aM_{10} + bM_{20} &= M_{11} \end{cases} \quad (54)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones, quedan las expresiones:

$$\begin{cases} a = \frac{M_{01}M_{20} - M_{10}M_{11}}{M_{00}M_{20} - M_{10}^2} \\ b = \frac{M_{00}M_{11} - M_{10}M_{01}}{M_{00}M_{20} - M_{10}^2} \end{cases} \quad (55)$$

Las incertidumbres, tanto de a como de b están dadas por:

$$\begin{cases} \Delta a = \frac{M_{20}}{M_{00}M_{20} - M_{10}^2} \\ \Delta b = \frac{M_{00}}{M_{00}M_{20} - M_{10}^2} \end{cases} \quad (56)$$

Tras la obtención de los valores de los parámetros para cada una de las densidades (0,031[átomos·Å⁻³], 0,032[átomos·Å⁻³] y 0,033[átomos·Å⁻³]), el siguiente paso será la parametrización de la dependencia de a y b con la densidad utilizando un ajuste lineal de e^a y b como función de ρ .

$$\begin{aligned} e^a &= \alpha_1 + \beta_1 \rho \\ b &= \alpha_2 + \beta_2 \rho \end{aligned} \quad (57)$$

El objetivo final de todo esto, como se ha especificado anteriormente, es llegar a una expresión para el coeficiente de difusión que dependa de la densidad y la temperatura de forma simultánea. Para ello, se determinan los valores de los parámetros α_1 , β_1 , α_2 y β_2 , de forma que la ecuación general siga la expresión de Arrhenius ³⁰:

$$D = (\alpha_1 + \beta_1 \rho) e^{\frac{(\alpha_2 + \beta_2 \rho)}{T}} \quad (58)$$

Parámetros de ajuste del coeficiente de difusión en función de la temperatura

Al igual que en Sec. 5.2.1, se ha optado por no tener en cuenta ciertos datos para no empeorar la estadística.

Como se indica en (49), se toman logaritmos y en la Figura 11 se representa el logaritmo del promedio de las medidas del coeficiente de difusión en función del inverso de la temperatura. Se observa el gran tamaño que tienen las barras de las incertidumbres, dada la propagación de incertidumbres.

Todas las operaciones realizadas para la obtención de los valores de (55), mostrados en Tabla 7, se han realizado con Excel.

³⁰Se destaca que en este caso en particular, se ha preferido tras haber sacado los valores de a y b , representar antes de hacer el ajuste lineal, e^a , para que la forma general del coeficiente de difusión sea (58) y no:

$$D = e^{(\alpha_1 + \beta_1 \rho)} e^{-\frac{(\alpha_2 + \beta_2 \rho)}{T}}$$

En la Figura 11 se representan, mediante puntos, los valores promedio del coeficiente de difusión correspondientes a cada temperatura. Las barras verticales indican las incertidumbres del logaritmo, y finalmente, el ajuste lineal correspondiente a cada densidad se muestra en forma de una recta.

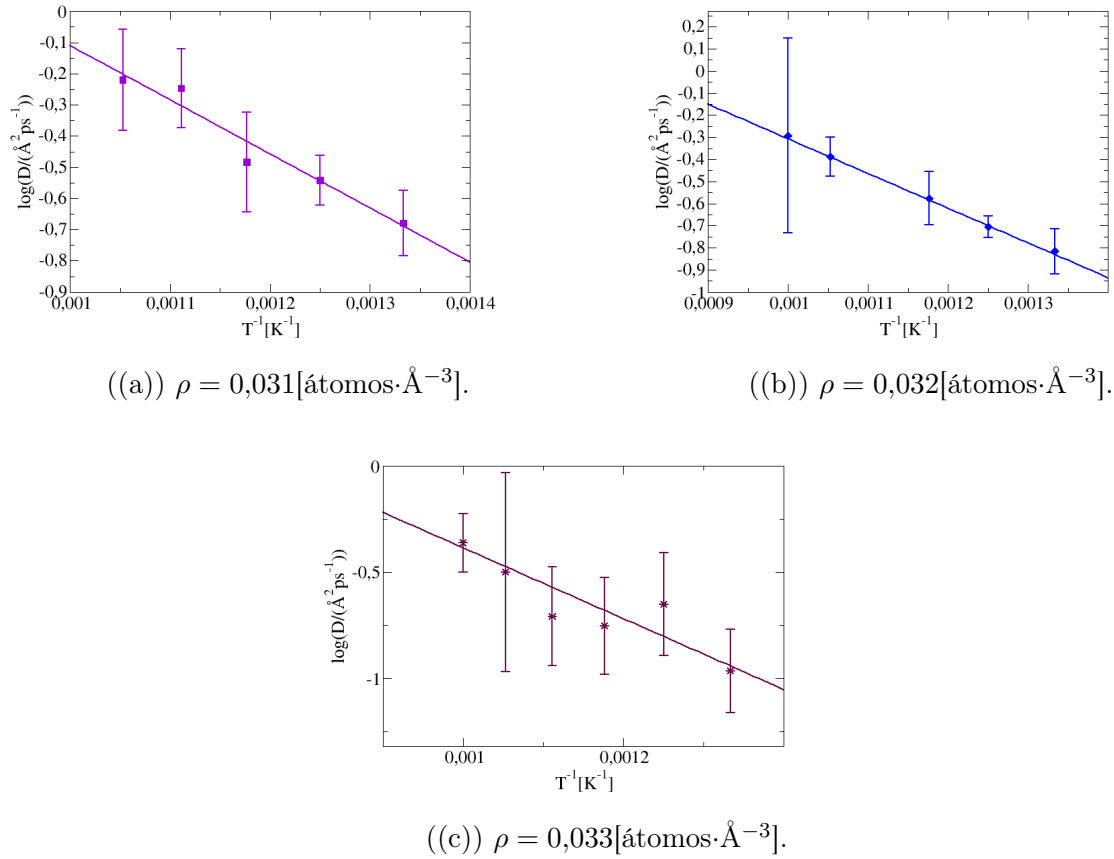


Figura 11: Logaritmo del coeficiente de difusión en función del inverso de la temperatura.

$\rho [\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$	a	e^a	$b [\text{K}]$
0,031	1,63	5,08	1736,18
0,032	1,26	3,53	1567,82
0,033	1,17	3,23	1583,12

Tabla 7: Valores de a y b para las distintas densidades en el ajuste lineal pesado.

A continuación, la Figura 12 muestra la dependencia conjunta de las distintas densidades, pero esta vez representando directamente la temperatura, en lugar de su inverso, así como el coeficiente de difusión y no su logaritmo.

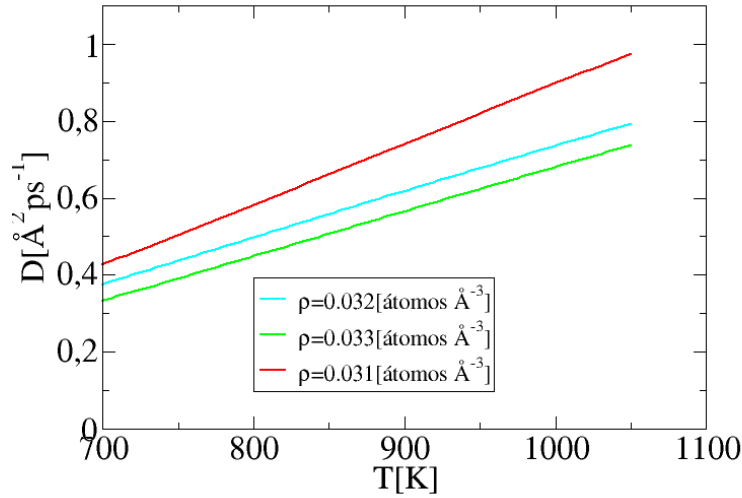


Figura 12: Coeficiente de difusión frente a la temperatura para las tres densidades.

Del mismo modo que en la sección de análisis de resultados, se observa la dependencia esperada con la densidad y temperatura.

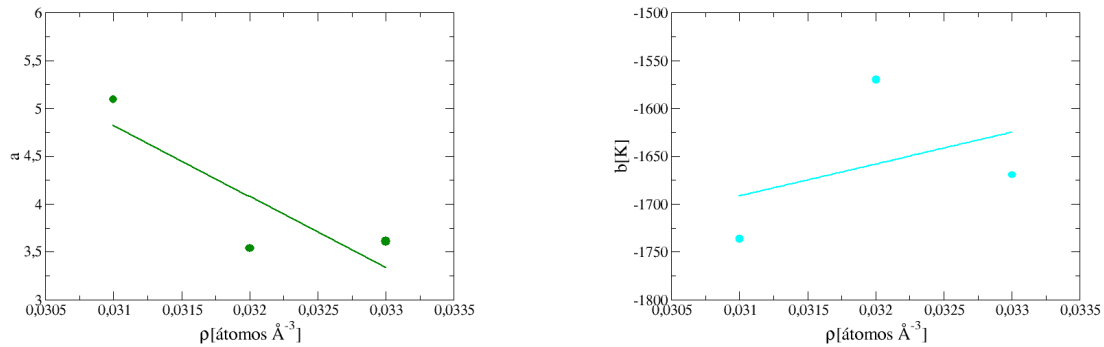
Parámetros a y b en función de la densidad

Teniendo en cuenta que los pesos son los inversos de las incertidumbres elevadas al cuadrado y realizando un ajuste lineal, se obtiene:

α_1	$\beta_1 [\text{\AA}^3]$	$\alpha_2 [\text{K}]$	$\beta_2 [\text{\AA}^3 \cdot \text{K}]$
27,77	-740,42	-2720,00	33174,00

Tabla 8: Parámetros α_1 , β_1 , α_2 y β_2 para el ajuste lineal pesado.

La Figura 13 presenta las dependencias de los parámetros con la densidad, obteniéndose el comportamiento esperado en cada caso.



((a)) Parámetro a frente a la densidad.

((b)) Parámetro b frente a la densidad.

Figura 13: Parámetros en función de la densidad.

Al realizar una comparación con los resultados a los que se llega en [13], para el tritio atómico en forma atómica en el mismo rango de temperaturas, se aprecia que para el tritio atómico se obtienen unos valores para los parámetros a y b con un comportamiento más lineal, el cual se observa en la representación gráfica de los datos. Aunque podría decirse que las tendencias reflejadas de ambos trabajos no difieren mucho. Por otro lado, el otro estudio presenta un valor aceptable para la incertidumbre, pero igualmente elevado.

8.3.2. Ajuste no lineal sin pesos

Los parámetros obtenidos fueron dados directamente por *xmgrace*, a partir de una regresión no lineal realizada sobre todos los puntos relevantes del coeficiente de difusión en función de la temperatura. En (Figura 14) se visualizan todas las medidas del coeficiente de difusión correspondientes a las tablas Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6, y, representados como líneas, los resultados de los ajustes no lineales.

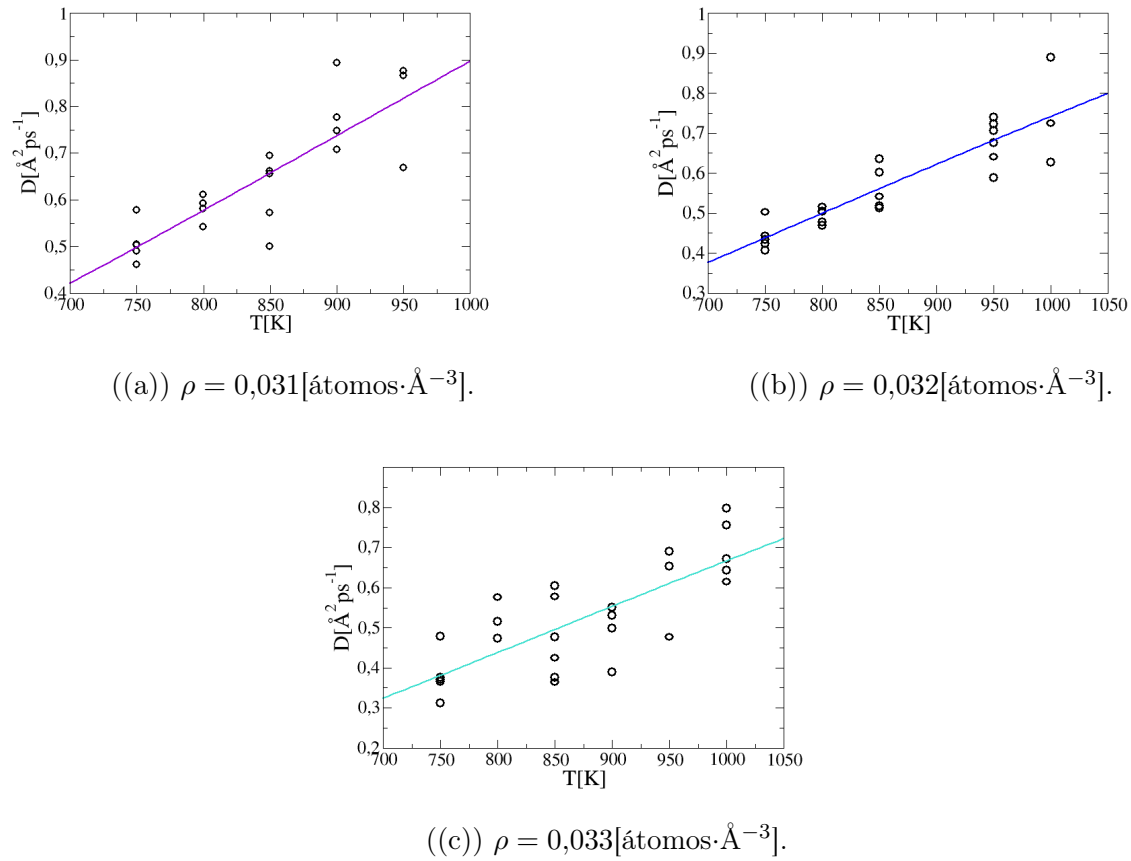


Figura 14: Coeficiente de difusión en función de la temperatura.

Se muestran los valores obtenidos para los parámetros a y b en:

$\rho[\text{átomos} \cdot \text{\AA}^{-3}]$	$a[\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}]$	$b[\text{K}]$
0,031	5,23	1764,38
0,032	3,88	1620,31
0,033	3,59	1683,03

Tabla 9: Valores de los parámetros a y b para el ajuste no lineal sin pesos.

De la misma manera que en las secciones anteriores, se lleva a cabo una comparación de las ecuaciones de Arrhenius para las distintas densidades. Por lo que en la Figura 15 se representan los tres ajustes simultáneamente:

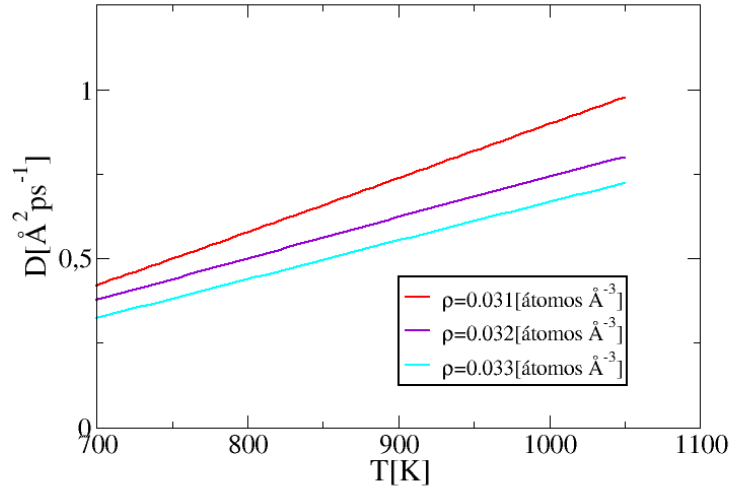
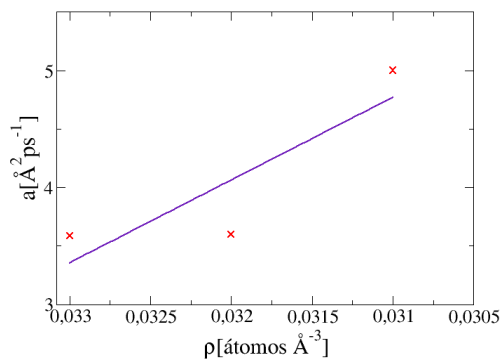


Figura 15: Coeficiente de difusión frente a la temperatura para las tres densidades.

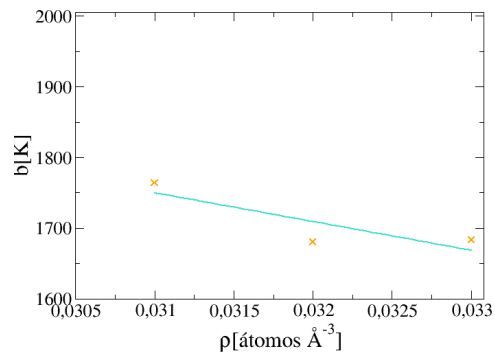
Al igual que con los otros métodos se alcanza un resultado coherente con lo esperado. Los valores del coeficiente de difusión son siempre más elevados para una densidad menor y sin corte entre rectas.

Parámetros del ajuste de los coeficientes a y b en función de la densidad

A continuación, se expresa la dependencia de a y b con la densidad para sacar los parámetros α_1 , β_1 , α_2 y β_2 , Figura 16:



((a)) a frente a la densidad.



((b)) b frente a la densidad.

Figura 16: Parámetros en función de la densidad.

Tras la realización del ajuste se llegan a los valores:

$\alpha_1[\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}]$	$\beta_1[\text{\AA}^5 \cdot \text{ps}^{-1}]$	$\alpha_2[\text{K}]$	$\beta_2[\text{K} \cdot \text{\AA}^3]$
56,2	-1606,7	6636,3	-152270,0

Tabla 10: Parámetros α_1 , β_1 , α_2 y β_2 para el ajuste no lineal sin pesos.

8.4. Comparación de los métodos

Al comparar los datos recogidos en Tabla 9 y Tabla 7 se observa que la mayor diferencia se encuentra en los valores obtenidos para el parámetro b , al contrario que los valores de a .

Con el objetivo de facilitar la contrastación de los métodos empleados, se construyó una gráfica, Figura 17, en la que se ilustran los comportamientos de todos los métodos utilizados de forma simultánea.

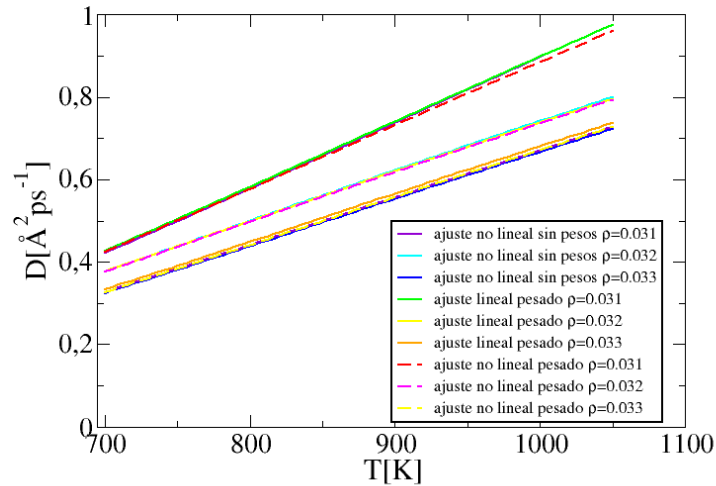


Figura 17: Ecuación de Arrhenius de las tres densidades para los distintos métodos.

A partir de esta representación, se concluye que la diferencia en los valores obtenidos empleando unos métodos y otros es mínima. Lo que finalmente fue decantador para la elección de un ajuste a la ecuación de tipo Arrhenius directamente, sin la toma de logaritmo, fue la propagación de errores asociada al conjunto de datos con el que se ha trabajado.