



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO DE FIN DE GRADO

GRADO EN FÍSICA

**Estudio microscópico de la superficie líquida del
Galio: perfil iónico, reflectividad y procesos de
oxidación mediante potenciales basados en redes
neuronales.**

Autor: Clara Rodríguez Marinero

Tutor: Beatriz González Del Río

2025

Agradecimientos.

A mi tutora, Beatriz González, por haberme guiado con paciencia, claridad y rigor a lo largo de este trabajo.

A mis amigos del Grado en Física, por acompañarme durante este proceso y hacer que todo haya sido más fácil.

RESUMEN

Se han realizado simulaciones de dinámica molecular del galio líquido utilizando un potencial interatómico basado en machine learning, específicamente un modelo de regresión con redes neuronales. El estudio se ha centrado en caracterizar la interfaz líquido-vapor mediante el análisis del perfil de densidad iónica, la función de distribución radial y la reflectividad.

También se ha investigado el efecto de la oxidación superficial mediante la incorporación de oxígeno en la interfaz, observándose cambios estructurales notables que afectan las propiedades interfaciales del sistema.

ABSTRACT

Molecular dynamics simulations of liquid gallium were performed using a machine learning interatomic potential, specifically a neural network regression model. The study focused on characterizing the liquid-vapor interface by analyzing the ionic density profile, radial distribution function, and reflectivity.

Additionally, the effect of surface oxidation was investigated by introducing oxygen at the interface, revealing significant structural changes that impact the interfacial properties of the system.

Índice general

1. Introducción	9
2. Fundamento teórico	13
2.1. Estudio estadístico de los líquidos	13
2.2. Estudio superficial de los líquidos	15
2.3. Propiedades estáticas	16
2.3.1. Perfil iónico	16
2.3.2. Función de distribución de pares	17
2.3.3. Reflectividad	17
2.4. Oxidación del Ga	19
3. Métodos computacionales	21
3.1. Teoría del Funcional de la Densidad	21
3.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	23
3.1.2. Formalismo de Kohn-Sham	23
3.2. Potenciales interatomicos y Redes Neuronales	25
3.2.1. Potenciales tradicionales	25
3.2.2. Potenciales de Machine Learning	27
3.3. Procedimiento computacional	30
3.3.1. Simulación del galio puro	30
3.3.2. Simulación de la oxidación del galio	31
4. Resultados y análisis	35
4.1. Perfil iónico	35
4.1.1. Galio líquido	35
4.1.2. Galio en presencia de oxígeno	37
4.2. Función de distribución de pares	39
4.2.1. Galio líquido	39
4.2.2. Galio en presencia de oxígeno	40
4.3. Reflectividad	42

4.3.1. Galio líquido	42
4.3.2. Galio en presencia de Oxígeno	43
5. Conclusiones	47
A. Tablas	49

Capítulo 1

Introducción

El estudio de materiales a escala atómica es esencial para comprender los mecanismos microscópicos que determinan sus propiedades macroscópicas, y proporciona la base para modelos multiescala más generales. Sin embargo, la investigación experimental directa en esta escala presenta numerosos desafíos, como la dificultad de acceder a resoluciones atómicas con precisión suficiente, la sensibilidad a condiciones externas y la complejidad de interpretar los resultados sin interferencias del entorno.

Para superar estas limitaciones experimentales y acceder a información detallada a nivel atómico, se recurre a métodos computacionales avanzados. Los métodos *ab initio* son técnicas computacionales que permiten predecir propiedades físicas y químicas de los materiales a partir de principios fundamentales de la mecánica cuántica, sin recurrir a parámetros empíricos ajustados a experimentos. Entre ellos, la teoría del funcional de la densidad (DFT) permite obtener energías y fuerzas que actúan sobre los átomos de un sistema con gran precisión. Sin embargo, su costo computacional ($\sim O(N^3)$, donde N denota el número de electrones del sistema) limita su aplicabilidad a sistemas pequeños y escalas temporales breves [1]. Métodos clásicos como la dinámica molecular (MD) o Monte Carlo (MC), basados en potenciales interatómicos empíricos, permiten estudiar sistemas mucho mayores, a costa de una menor fidelidad. En los últimos años han emergido potenciales basados en aprendizaje automático (ML), que utilizan algoritmos de regresión no lineal para interpolar la superficie de energía potencial a partir de bases de datos generadas con DFT. Estos modelos alcanzan precisiones cercanas a los métodos *ab initio* dentro de sus dominios de entrenamiento, y están siendo complementados por aproximaciones físicamente informadas, como las PINN (Physics-Informed Neural Networks), que mejoran la transferibilidad a sistemas fuera de los dominios de entrenamiento incorporando restricciones basadas en la física del sistema [1].

Este abanico de métodos computacionales se ha consolidado como una herramienta clave para guiar el diseño experimental, validar modelos teóricos, explorar condiciones extremas y estudiar procesos que, de otro modo, serían inaccesibles. En particular, permiten modelar superficies y fenómenos interfaciales en sistemas metálicos con una resolución espacial y temporal que complementa de forma directa las técnicas experimentales [1].

Este trabajo se va a centrar en el estudio del galio (Ga), un metal del grupo 13 de la tabla periódica, en estado líquido. El estudio de los metales líquidos presenta un interés particular, ya que, a diferencia de los líquidos dieléctricos o iónicos que muestran perfiles de densidad interfaciales suaves, los metales líquidos manifiestan un ordenamiento atómico

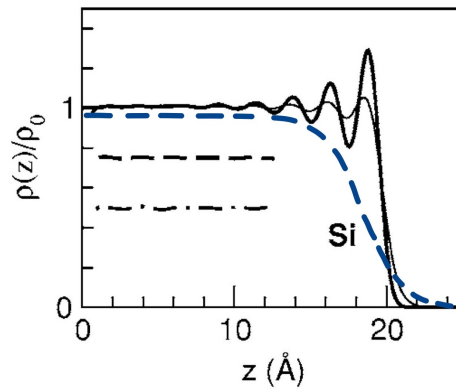


Figura 1.1: La línea negra continua gruesa corresponde al perfil de densidad del silicio (Si) en la superficie de líquido vapor, tomada de [4]. En azul discontinua, un modelo del perfil de densidad de un líquido no-metálico.

en capas en su superficie libre, como se puede observar en la figura 1.1. Esta característica se atribuye a su composición a partir de iones y electrones de conducción y a las fuertes interacciones entre ellos, que generan una interfaz rígida que confina a los iones, similar a un apilamiento contra una pared dura [2]. Esta rigidez superficial se evidencia en su excepcionalmente alta tensión superficial. Sin embargo, modelar y describir cuantitativamente esta superficie desordenada y estratificada sigue siendo un desafío [3].

Dentro de los metales líquidos, el Ga es un sistema modelo excelente para estos estudios debido a sus propiedades físicas: tiene un punto de fusión bajo (303 K), lo que le permite encontrarse en estado líquido a temperatura ambiente ligeramente elevada, una densidad mayor en fase líquida que en la fase sólida estable, alta tensión superficial y muy baja presión de vapor. Estas características lo hacen especialmente adecuado para experimentos de reflectometría de rayos X, técnica con la que se ha podido demostrar la estratificación atómica y el espaciado entre capas [3].

Además de su estructura superficial, el Ga líquido es notable por su alta reactividad y su tendencia a oxidarse fácilmente, incluso en condiciones de alto vacío [3]. La oxidación de la superficie del Ga líquido conduce a la formación de una fina capa de óxido, típicamente de aproximadamente 5 Å de espesor [5], que al cabo de horas o días puede llegar a medir hasta 15 Å. Esta capa de óxido, que parece ser amorfa o pobremente cristalizada, rigidiza la superficie, suprimiendo las ondas capilares térmicas, que son pequeñas ondulaciones en la superficie de un líquido causadas por la tensión superficial. Además, el espesor de esta capa no aumenta indefinidamente, ya que el galio se pasiva: la propia formación del óxido impide que se absorba más oxígeno y se siga desarrollando la oxidación.

Más allá de su interés fundamental, el galio líquido está ganando protagonismo en aplicaciones tecnológicas emergentes. Se ha demostrado que puede mejorar el rendimiento catalítico, es decir, aumentar la eficiencia y selectividad de ciertas reacciones químicas. También se estudia su uso en generación termoeléctrica, dispositivos médicos, baterías avanzadas y sensores de gases. La fina capa de óxido que se forma en su superficie, mencionada anteriormente, ha permitido desarrollar conductores que son a la vez flexibles y transparentes, lo que resulta especialmente útil en dispositivos electrónicos portátiles, pantallas o tecnologías vestibles. En este contexto, comprender con mayor precisión la estructura superficial del galio líquido es esencial para avanzar tanto en su estudio como en

su aplicación en tecnologías futuras [6].

En este contexto, el objetivo principal de este trabajo es estudiar la superficie líquida del galio y su proceso de oxidación, así como determinar la estructura del óxido de galio que se forma durante dicho proceso. Para ello, se llevarán a cabo simulaciones de dinámica molecular a gran escala utilizando potenciales basados en redes neuronales.

Capítulo 2

Fundamento teórico

El comportamiento macroscópico de un líquido, como su estructura, energía o dinámica, surge del movimiento colectivo de un gran número de átomos. Para describir estas propiedades desde un punto de vista microscópico, es necesario recurrir a la mecánica estadística, que permite conectar el nivel atómico con las magnitudes termodinámicas observables. Este capítulo presenta los fundamentos teóricos necesarios para estudiar un líquido desde esta perspectiva, conceptos que servirán de base para interpretar los resultados obtenidos en el estudio superficial del Ga líquido que se desarrolla en los siguientes capítulos.

2.1. Estudio estadístico de los líquidos

Considérese un sistema aislado formado por N átomos, cada uno caracterizado por su posición $\mathbf{r}_i$ y momento lineal $\mathbf{p}_i$. El espacio de fases Γ se define como el conjunto de todos los puntos ξ (denominados puntos de fase), donde cada punto corresponde a una configuración completa de posiciones y momentos para todas las partículas:

$$\Gamma = \{\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t)\}, \quad i = 1, \dots, N.$$

Este espacio tiene dimensión $6N$ y contiene toda la información posible sobre el sistema en un instante dado. La evolución temporal del sistema se representa como una trayectoria $\xi(t)$ dentro del espacio de fases, que está gobernada por las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i},$$

donde $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t)$ es el Hamiltoniano del sistema.

No obstante, para sistemas con un número muy grande de átomos, como los líquidos, resulta imposible resolver de forma exacta estas ecuaciones debido a la alta dimensionalidad y complejidad del problema. Por ello, en lugar de seguir la evolución detallada de cada punto de fase, se recurre a un enfoque estadístico. En este enfoque, se trabaja con distribuciones de probabilidad definidas sobre el espacio de fases, que permiten describir las propiedades macroscópicas del sistema como valores promedio de un conjunto de réplicas idénticas del sistema estudiado.

Para ello, se introduce la función densidad de probabilidad $f(\Gamma) = f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t)$, que describe la probabilidad de que el sistema se encuentre en un microestado particular, representado

por el punto ξ , en el instante t . La cantidad

$$f(\xi) d\Gamma$$

representa entonces la probabilidad de que el sistema esté en un estado microscópico dentro del volumen infinitesimal $d\Gamma$ del espacio de fases, donde

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i.$$

Dentro de esta formalización, cualquier propiedad termodinámica $A(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ del sistema puede expresarse como un promedio estadístico sobre el espacio de fases:

$$\langle A \rangle = \int d\Gamma f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t) A(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i).$$

Alternativamente, y bajo ciertas condiciones, el promedio de A también puede obtenerse como un promedio temporal sobre la trayectoria del sistema en el espacio de fases:

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t)).$$

La equivalencia entre ambos tipos de promedio —estadístico y temporal— es la base de la hipótesis ergódica, propuesta inicialmente por Boltzmann, que postula que el sistema visitará con mayor frecuencia aquellos puntos de fase con mayor probabilidad, de modo que, para tiempos suficientemente largos,

$$\langle A \rangle = \bar{A}.$$

En la práctica, en técnicas como la dinámica molecular no se calcula de forma explícita la función densidad de probabilidad $f(\Gamma)$, sino que se generan trayectorias del sistema que permiten muestrear adecuadamente dicha distribución y, con ello, obtener los valores promedio de las propiedades de interés.

Para describir la estructura microscópica de líquidos y otros sistemas de muchos cuerpos, una magnitud fundamental es la **función de densidad local** $\rho(\mathbf{r})$. Esta función describe cómo varía la densidad de partículas en el espacio y se define como la cantidad promedio de partículas por unidad de volumen en una posición $\mathbf{r}$.

Formalmente, la función de densidad local se describe como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle,$$

donde δ es la función delta de Dirac, que selecciona la posición exacta $\mathbf{r}_i$ de cada partícula.

Esta expresión representa el promedio estadístico del número de partículas localizadas en un punto $\mathbf{r}$. En un líquido homogéneo e isotrópico, $\rho(\mathbf{r})$ es constante en todo el volumen y coincide con la densidad media $\rho_0 = N/V$, siendo V el volumen total. Sin embargo, cerca de interfaces, paredes o en presencia de campos externos, la densidad local puede variar significativamente, mostrando estructuras espaciales como capas o zonas de mayor o menor concentración, como se estudiará en el presente trabajo.

2.2. Estudio superficial de los líquidos

En los sólidos cristalinos, el ordenamiento periódico de las partículas da lugar a fenómenos de interferencia constructiva de rayos X, manifestados en los conocidos picos de difracción descritos por la ley de Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

donde n representa el orden de difracción, λ la longitud de onda de la radiación incidente, d la distancia entre planos y θ el ángulo de incidencia (igual al ángulo de reflexión) del haz respecto a los planos cristalinos, como se ilustra en la figura 2.1.

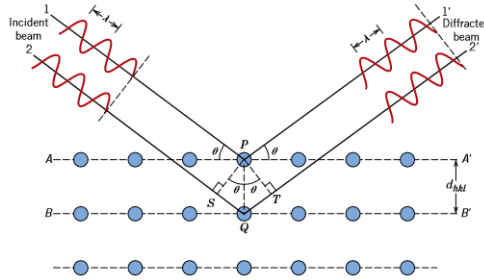


Figura 2.1: Esquema de la ley de Bragg para la difracción en sólidos cristalinos.

La ley de Bragg relaciona el ángulo de incidencia con la distancia entre planos atómicos, permitiendo determinar la estructura interna del sólido. Aunque los líquidos carecen de un orden interno a largo alcance, como ya se ha introducido, ciertos metales líquidos presentan un ordenamiento superficial que puede generar fenómenos análogos a la difracción, observables mediante técnicas como la reflectividad de rayos X. Por tanto, la ley de Bragg sirve como una analogía útil para describir cómo ciertas condiciones de orden superficial en líquidos dan lugar a interferencia coherente de rayos X, revelando información estructural sobre la superficie líquida.

La estratificación atómica en la superficie libre de metales líquidos ha sido objeto de estudio experimental y teórico desde hace décadas. En 1981, D'Evelyn y Rice [7] predijeron que la densidad atómica cerca de la interfaz líquido-vapor presenta oscilaciones no monótonas en forma de capas paralelas a la superficie, y posteriormente, en 1995 Magnussen et al. [8] lo comprobaron experimentalmente para el mercurio.

Desde el punto de vista teórico, los mecanismos que originan este fenómeno aún no están completamente esclarecidos, aunque se han propuesto varias hipótesis.

- (i) Zhao et al. [9] argumentan que la rápida caída de la densidad electrónica de valencia en la interfaz líquido-vapor genera un potencial uniparticular efectivo cuyo gradiente actúa como una fuerza confinante. Esta fuerza, de origen puramente electrónico, impide que los iones se dispersen libremente hacia el vacío y funciona como una barrera o “pared” invisible que comprime a los iones desde el exterior. Como resultado, los átomos se acumulan cerca de la superficie en una configuración estratificada, formando capas paralelas al plano interfacial. Esta acumulación no responde a un orden cristalino, sino a un equilibrio dinámico entre las fuerzas térmicas, las interacciones interatómicas y este potencial de confinamiento, lo que da lugar a la aparición de oscilaciones en la densidad iónica en dirección perpendicular a la superficie.

- (ii) Por otro lado, otras interpretaciones por parte de Chacón y Tarazona [10] se centran en los iones subcoordinados presentes en la superficie. Al perder parte de sus interacciones con los vecinos —respecto a los átomos en el interior del líquido—, estos tienden a reorganizarse para recuperar la coordinación perdida. Esta reorganización induce un aumento local de la densidad iónica en la región superficial, lo que a su vez genera una oscilación de densidad que se propaga hacia el interior del líquido.

Ambas hipótesis ofrecen explicaciones complementarias al fenómeno de ordenamiento superficial observado, y reflejan la complejidad de los efectos electrónicos e interatómicos en sistemas metálicos líquidos.

2.3. Propiedades estáticas

En este trabajo se analizan tres propiedades fundamentales para caracterizar la estratificación superficial del galio líquido. En primer lugar, se estudiará el perfil de densidad iónica, que describe cómo varía la densidad atómica en dirección perpendicular a la superficie, mostrando las oscilaciones características asociadas a la formación de capas. Una vez caracterizada esta estructura, se calculará la función de distribución de pares, que permite analizar el orden atómico a corto alcance, tanto en la superficie como en el *bulk* (región interna del material donde desaparecen los efectos de superficie), y comparar sus estructuras locales. Finalmente, se realizará un estudio de la reflectividad de rayos X, una técnica sensible a las variaciones en la densidad electrónica a lo largo de la interfaz, cuyo análisis proporciona información cuantitativa sobre el espaciado entre capas.

2.3.1. Perfil iónico

El **perfil de densidad iónica** describe cómo varía la densidad de iones (es decir, el número de átomos por unidad de volumen) dentro del material. Formalmente, se define como:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{N_i(\mathbf{r})}{V}, \quad (2.3.1)$$

donde $\rho_i(\mathbf{r})$ es la densidad de iones de tipo i en la posición $\mathbf{r}$, $N_i(\mathbf{r})$ representa el número de iones contenidos en un entorno diferencial alrededor de $\mathbf{r}$, y V es el volumen correspondiente a dicho elemento.

Desde el punto de vista experimental, la densidad iónica superficial se investiga de forma indirecta mediante medidas de reflectividad de rayos X. En estos experimentos, los datos obtenidos se ajustan a modelos de densidad electrónica, a partir de los cuales se infiere el perfil de densidad iónica. Sin embargo, este procedimiento presenta una cierta ambigüedad, ya que diferentes perfiles pueden dar lugar a curvas de reflectividad similares, lo que introduce incertidumbre en la interpretación.

El análisis del perfil de densidad iónica local es fundamental para comprender las propiedades estructurales de líquidos y metales líquidos, ya que permite caracterizar el grado de orden y la correlación espacial entre partículas. Además, constituye la base para el cálculo de funciones más complejas, como la función de distribución radial, que aporta información detallada sobre las distancias interatómicas y el entorno local de cada átomo.

2.3.2. Función de distribución de pares

La estructura microscópica de un material puede describirse en términos del ordenamiento espacial de sus átomos. A distancias cortas —es decir, entre vecinos atómicos próximos— la organización está dominada por la naturaleza de los enlaces, con distancias y ángulos relativamente bien definidos. Este patrón local da lugar al llamado *orden de corto alcance* (*Short-Range Order*, SRO). En los sólidos cristalinos, esta organización se extiende a grandes distancias a través de una red periódica, lo que se conoce como *orden de largo alcance* (*Long-Range Order*, LRO) [11].

En contraste, los líquidos carecen de periodicidad cristalina, lo que dificulta considerablemente su caracterización estructural. Sin embargo, pueden presentar cierto grado de organización intermedia, típicamente hasta unas pocas distancias interatómicas. Este tipo de estructura se denomina *orden de rango medio* (*Middle-Range Order*, MRO). Es el caso de metales líquidos como el galio, donde existe una organización local sin repetición periódica, especialmente notable en regiones superficiales.

Una herramienta fundamental para describir cuantitativamente este tipo de orden es la **función de distribución de pares atómica**, $g(r)$, que proporciona la probabilidad relativa de encontrar un átomo a una distancia r de otro átomo de referencia, comparada con la probabilidad que habría si las partículas estuvieran distribuidas al azar, como ocurre en un gas ideal: las posiciones de las partículas son completamente aleatorias (no interactúan).

Matemáticamente, se expresa como:

$$g(r) = \frac{1}{\rho_0 N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle, \quad (2.3.2)$$

donde ρ_0 es la densidad promedio del sistema en el *bulk*, N es el número total de partículas, $\mathbf{r}_i$ y $\mathbf{r}_j$ son las posiciones de los átomos i y j , y δ representa la función delta de Dirac.

El perfil de $g(r)$ contiene información directa sobre la estructura local del material. Un primer máximo indica la distancia media al primer entorno de coordinación, mientras que los picos secundarios reflejan probabilidad de encontrar partículas a mayor distancia. La atenuación progresiva de estos picos indica la transición hacia un comportamiento líquido desordenado.

En el caso del galio líquido, el análisis de $g(r)$ en la superficie permite estimar distancias medias entre átomos y comparar el orden local en la interfaz con el del *bulk*. Esta comparación resulta clave para entender cómo se modifica la estructura atómica en presencia de una interfaz libre, donde la coordinación atómica disminuye y se reorganiza.

2.3.3. Reflectividad

La **reflectividad** $R(q_z)$ es la fracción de intensidad de un haz electromagnético —habitualmente rayos X— que se refleja de forma especular en una superficie, en función del vector de transferencia de momento perpendicular a dicha superficie. Este vector de transferencia, $\mathbf{q}$, se define como la diferencia entre los vectores de onda del haz dispersado y del haz incidente:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i,$$

donde $\mathbf{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{\mathbf{k}}_i$ y $\mathbf{k}_f = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{\mathbf{k}}_f$, siendo λ la longitud de onda de la radiación. En geometría especular, sólo es relevante la componente perpendicular a la superficie, q_z , dada por:

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta,$$

donde θ es el ángulo de incidencia (igual al de reflexión en condiciones especulares).

Cuando en la dirección perpendicular a la superficie existe cierto ordenamiento periódico, se pueden producir condiciones de interferencia constructiva entre los rayos reflejados por los diferentes planos o capas, cumpliéndose aproximadamente la condición de Bragg:

$$q_z = \frac{2\pi}{d}, \quad (2.3.3)$$

donde d es la distancia interlaminar. Esta relación permite identificar ordenamientos espaciales a lo largo de la dirección z mediante el análisis del perfil de reflectividad.

Aunque los líquidos carecen de orden a largo alcance, las oscilaciones en la densidad electrónica cerca de la interfaz líquido-vapor generan un patrón de estratificación superficial, que puede dar lugar a interferencias constructivas para ciertos valores de q_z , lo que se manifiesta como picos en la reflectividad $R(q_z)$ y permite deducir la existencia de dicho ordenamiento.

En el régimen de pequeños ángulos, y en ausencia de reflexiones internas múltiples, puede aplicarse la aproximación de Born para estimar la reflectividad, [12]:

$$R(q_z) \approx R_f(q_z) \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_e(z)}{dz} e^{iq_z z} dz \right|^2, \quad (2.3.4)$$

donde $\rho_e(z)$ es la densidad electrónica en función de la coordenada perpendicular a la superficie y ρ_∞ es la densidad electrónica en el *bulk*. La cantidad $R_f(q_z)$ corresponde a la reflectividad de Fresnel para una interfaz ideal y uniforme.

Esta expresión indica que la reflectividad está determinada por la transformada de Fourier del gradiente de la densidad electrónica: cualquier oscilación local en $\rho_e(z)$ genera componentes en $R(q_z)$ a diferentes valores de q_z . Por tanto, los picos observados en experimentos de reflectividad pueden relacionarse directamente con la estructura de capas superficiales.

Para calcular teóricamente la reflectividad es necesario conocer la distribución de densidad electrónica. Esta se obtiene a partir del **factor de forma atómico**, $f(\mathbf{q})$, que describe cómo dispersa un átomo individual en función del vector de transferencia $\mathbf{q}$. El factor de forma está definido como la transformada de Fourier de la densidad electrónica del átomo:

$$f(\mathbf{q}) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \quad (2.3.5)$$

De forma inversa, la densidad electrónica de un átomo puede obtenerse como:

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \mathcal{F}^{-1}[f(\mathbf{q})]. \quad (2.3.6)$$

Para facilitar su uso práctico, $f(\mathbf{q})$ suele aproximarse como una combinación finita de gaussianas:

$$f(\mathbf{q}) \approx \sum_{j=1}^4 a_j e^{-b_j \left(\frac{q^2}{4\pi} \right)} + c, \quad (2.3.7)$$

donde los coeficientes a_j , b_j y c dependen del elemento químico y se obtienen de tablas experimentales [13]. En la tabla A.1 se recogen los valores utilizados para el galio.

A partir de estos factores de forma, aplicando (??), la densidad electrónica total del sistema se construye sumando las contribuciones individuales de cada átomo:

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_e^{(i)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|), \quad (2.3.8)$$

donde $\rho_e^{(i)}$ representa la densidad electrónica radial del átomo i , centrada en su posición $\mathbf{r}_i$.

Esta descripción permite construir el perfil $\rho_e(z)$, necesario para evaluar la integral de (2.3.4) y así obtener la reflectividad teórica del sistema, que puede compararse directamente con resultados experimentales.

2.4. Oxidación del Ga

Además del análisis de las propiedades estáticas del Ga en estado líquido, se ha simulado su proceso de oxidación superficial. Desde el punto de vista experimental, Regan et al. [5] expusieron una muestra de Ga líquido a oxígeno durante 24s a distintas presiones (todas ellas muy bajas, del orden de 10^{-7} Torr) y, posteriormente, la sometieron a condiciones de vacío para estudiar su reflectividad de rayos X. Mostraron además que el óxido alcanza un espesor de saturación de $4.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$, y al variar la dosis de oxígeno, dedujeron que las regiones oxidadas permanecen confinadas a la superficie, actuando como una barrera que impide la propagación de la oxidación hacia el interior del material. Como consecuencia, la fase líquida subyacente conserva su estructura intacta. En su trabajo, ellos no establecen cómo es la estructura de ese óxido, y se basan en resultados experimentales propuestos por Su et al. [14], que determinaron que el compuesto predominante que se forma en la superficie es el óxido $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

A nivel teórico, las propiedades descritas en la sección 2.3 pueden analizarse también en estado de oxidación, aunque con particularidades asociadas a la coexistencia de dos especies atómicas distintas: Ga y O. El **perfil de densidad iónico** del galio en la superficie dependerá del estado de oxidación, ya que se verá reducido por la presencia de átomos de oxígeno. De forma análoga, es posible calcular el perfil de densidad iónico del oxígeno, aplicando el mismo procedimiento descrito para el Ga.

En cuanto a la **función de distribución de pares**, al tratarse ahora de un sistema binario, se introducen correlaciones entre especies distintas. Para describir estas correlaciones se emplea la función de distribución parcial $g_{ij}(r)$, donde los subíndices i y j indican los tipos atómicos considerados (Ga o O). De este modo, pueden calcularse las funciones $g_{\text{Ga-Ga}}(r)$, $g_{\text{Ga-O}}(r)$ y $g_{\text{O-O}}(r)$, proporcionando una descripción estructural más detallada del sistema oxidado.

El cálculo de la **reflectividad** $R(q_z)$ presenta un desafío mayor, ya que la oxidación es un proceso dinámico que requiere especial precaución: en distintos instantes de tiempo, la superficie a estudiar varía, y su estructura no se conoce a priori. Existen numerosas publicaciones que abordan distintos enfoques para el estudio de la oxidación del galio líquido, y en este trabajo nos inspiraremos en dos de ellas para desarrollar nuestro análisis.

- (i) En noviembre de 2024, Steenbergen, Lambie y Gaston [6] propusieron investigar la superficie líquida del galio en presencia de óxido mediante la colocación de una lámina

de Ga_2O_3 sobre el Ga. Partiendo de esta idea, se calculará la reflectividad en una situación similar a la que ellos plantean: sobre una superficie cristalina de Ga_2O_3 dispuesta encima del Ga líquido.

- (ii) En abril de 2025, Li et al. [15] publicaron experimentos y simulaciones de dinámica molecular que evidencian que la capa de óxido formada sobre las nanopartículas de galio (GNPs) es en realidad amorfa. En su estudio, observaron que durante el proceso de oxidación se desarrollan rugosidades, cráteres y una capa de óxido amorfo en la superficie, como se puede apreciar en la figura 2.2. Estos fenómenos se acompañan de agrietamientos y formación de arrugas en la “piel” de óxido, impulsados por la interacción dinámica entre el avance de la oxidación superficial y el flujo interno del núcleo líquido. Por tanto, aunque la aproximación con una superficie cristalina de Ga_2O_3 resulta útil como modelo simplificado, la realidad es más compleja y requiere considerar la naturaleza amorfa de la capa oxidada para un análisis más preciso. En vez de colocar la superficie de Ga_2O_3 , se toma un instante de oxidación determinado, y sobre esa superficie de óxido resultante de la simulación, se estudia la reflectividad.

Dado que el método descrito en la subsección 2.3.3 depende únicamente del perfil total de densidad electrónica, este puede obtenerse a partir de los factores de forma (2.3.7), empleando no solo los coeficientes correspondientes al Ga, sino también al O, que se presentan en la tabla A.1. Esta simplificación permite mantener la coherencia del modelo sin añadir complejidad excesiva.

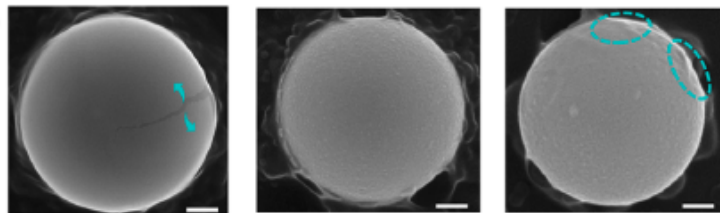


Figura 2.2: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanopartículas de galio (GNPs) en diferentes etapas de oxidación, Li et al. [15].

En el capítulo 4 se analizarán con detalle los resultados obtenidos con estas aproximaciones.

Capítulo 3

Métodos computacionales

El objetivo de la ciencia de materiales es predecir las propiedades de un material a partir de su estructura y composición. En teoría, esto requiere conocer la función de onda de los electrones, lo que permitiría calcular cualquier propiedad observable. Sin embargo, resolver exactamente dicha función es inviable para sistemas reales debido a su enorme complejidad. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*) introduce una aproximación que permite abordar este problema de forma eficiente. No obstante, sus limitaciones han motivado el uso de modelos de regresión, como las redes neuronales (NN, por *Neural Networks*), que permiten extender el alcance de la DFT con un menor costo computacional. En este capítulo se presentan estas teorías y se detalla cómo se han simulado computacionalmente las propiedades discutidas en el capítulo anterior.

3.1. Teoría del Funcional de la Densidad

Para predecir las propiedades electrónicas de un material desde principios fundamentales, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para todos los electrones del sistema. Sin embargo, el tamaño del espacio de estados crece exponencialmente con el número de electrones, ya que la función de onda depende de las coordenadas de todas las partículas simultáneamente. Esto hace que el problema sea computacionalmente intratable para sistemas con un número elevado de electrones, imposibilitando una solución directa. La DFT ofrece una solución aproximada a este problema al reformular la mecánica cuántica en términos de la densidad electrónica ρ_e , una función de solo tres variables espaciales.

Consideremos un sistema compuesto por N electrones, con coordenadas $\mathbf{r}_i$ ($i = 1, \dots, N$), y M núcleos, con coordenadas $\mathbf{R}_I$ y masas M_I ($I = 1, \dots, M$). La función de onda total del sistema, que depende tanto de las coordenadas electrónicas como nucleares, está gobernada por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \quad (3.1.1)$$

donde el hamiltoniano total se escribe como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}, \quad (3.1.2)$$

con los siguientes términos, en unidades atómicas:

- $\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2$: energía cinética de los electrones,
- $\hat{T}_n = -\sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2$: energía cinética de los núcleos,
- $\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$: repulsión coulombiana entre electrones,
- $\hat{V}_{nn} = \sum_{I<J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$: repulsión entre núcleos de cargas Z_I y Z_J ,
- $\hat{V}_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$: interacción entre electrones y núcleos.

Para poder operar con el hamiltoniano exacto (3.1.2) se llevan a cabo una serie de aproximaciones. En primer lugar, la gran diferencia de masas entre núcleos y electrones permite aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer, que considera que los núcleos, al ser mucho más pesados, se mueven mucho más lentamente que los electrones y pueden considerarse prácticamente fijos mientras se resuelven las propiedades electrónicas. Por tanto, la función de onda total se factoriza en una parte nuclear y otra electrónica, pudiéndose definir el hamiltoniano electrónico para un conjunto fijo de posiciones nucleares $\{\mathbf{R}_I\}$ como

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + V_{nn}(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (3.1.3)$$

Con este hamiltoniano se puede definir la ecuación de Schrödinger electrónica para un conjunto fijo de núcleos,

$$\hat{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \{\mathbf{R}_I\}) = E_e(\{\mathbf{R}_I\}) \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \{\mathbf{R}_I\}), \quad (3.1.4)$$

Una vez obtenida la energía electrónica para una configuración nuclear fija, esta actúa como un potencial efectivo para el movimiento de los núcleos, cuya dinámica o posiciones se determinan resolviendo la ecuación nuclear o minimizando la energía total del sistema.

El problema entonces se reduce a encontrar la función de onda electrónica Ψ_e que satisface la ecuación de Schrödinger (3.1.4). Sin embargo, dado que Ψ_e depende de las posiciones de los N electrones, es una función de $3N$ variables, lo que hace que su cálculo exacto sea prácticamente inabordable para sistemas grandes.

Pseudopotenciales

En la práctica, para reducir la complejidad del problema y el coste computacional, se emplean pseudopotenciales que sustituyen el potencial Coulombiano (tercer término en la expresión (3.1.3)), el producido por los núcleos (cuarto término en (3.1.3)) y las contribuciones de los electrones internos, por un potencial efectivo más suave, $V_{ps}(\mathbf{r})$.

Esto se basa en la aproximación de separar los electrones del sistema en dos grupos: los electrones de *core*, que permanecen fuertemente ligados al núcleo y no participan en los enlaces químicos, y los electrones de valencia, que son los responsables de las propiedades físicas y químicas del material. Dado que los electrones de *core* se consideran inertes, se agrupan junto con el núcleo formando un ente denominado *ion*. El pseudopotencial $V_{ps}(\mathbf{r})$ se construye para representar la interacción entre este ion y los electrones de valencia.

Se denomina *pseudopotencial* porque, en la región interna del ion (donde residen los electrones de *core*), este potencial no reproduce las oscilaciones del potencial real, sino

que las suaviza. Como consecuencia, se reduce significativamente la base necesaria para representar las funciones de onda y, por tanto, el coste computacional, manteniendo la exactitud en la región relevante para las interacciones electrónicas.

Este nuevo hamiltoniano efectivo puede escribirse como:

$$\hat{H}_e^{ps} = - \sum_{i=1}^{N_v} \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i < j}^{N_v} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_v} V_{ps}(\mathbf{r}_i), \quad (3.1.5)$$

donde N_v representa el número de electrones de valencia.

3.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

La Teoría del Funcional de la Densidad propone reformular el problema (3.1.4) sustituyendo la función de onda Ψ_e por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, que a diferencia de Ψ_e solo depende de tres variables espaciales, y es independiente del número de electrones. La densidad electrónica, en términos de Ψ_e , se define como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N.$$

En 1964 se publicó el primer estudio [16] que resolvía de forma rigurosa este problema, pudiéndose enunciar los siguientes teoremas:

Teorema 3.1.1. *La densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ de un sistema en estado fundamental es un funcional del potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, que además es único (excepto por una constante aditiva). Por tanto, todas las propiedades del sistema, incluida la función de onda y la energía, están completamente determinadas por $\rho(\mathbf{r})$.*

Este teorema fue clave para el desarrollo de DFT, pues determina la relación biunívoca entre $\rho(\mathbf{r})$ y $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, salvo constante, es decir, la densidad determina completamente el sistema: su potencial, función de onda y energía.

Teorema 3.1.2. *Existe un funcional universal de la densidad, $E[\rho]$, tal que la energía total del sistema se obtiene al minimizar este funcional, sujeto a la restricción de que $\rho(\mathbf{r})$ integre al número total de electrones N . La densidad que minimiza $E[\rho]$ corresponde a la densidad electrónica del estado fundamental, y el valor mínimo es la energía de dicho estado.*

Estos resultados justifican buscar la densidad electrónica que minimice la energía total, evitando trabajar con la función de onda completa.

Sin embargo, aunque el funcional de energía $E[\rho]$ está garantizado por el teorema, su forma exacta es desconocida en la práctica. Esta limitación motivó el desarrollo del enfoque de Kohn-Sham, que permite una construcción aproximada basada en un sistema auxiliar de electrones no interactuantes.

3.1.2. Formalismo de Kohn-Sham

Para hacer el problema computacionalmente manejable, Kohn y Sham propusieron en 1965 [17] un sistema ficticio de electrones no interactuantes que reproduce la misma densidad electrónica del sistema real. La energía total se descompone en términos conocidos

y un funcional de intercambio-correlación $E_{\text{xc}}[\rho]$, que contiene los efectos complejos de la interacción electrónica. Sean $\phi_i(\mathbf{r})$ los orbitales monoelectronicos de este sistema ficticio.

Las ecuaciones de Kohn-Sham son:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.1.6)$$

donde el potencial efectivo se define como

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (3.1.7)$$

con

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

Finalmente, la densidad electrónica se reconstruye a partir de los orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.1.8)$$

El procedimiento general para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es el siguiente:

1. **Inicialización:** Se elige una densidad electrónica inicial $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$, que puede ser una aproximación simple, como una superposición de densidades atómicas.
2. **Cálculo del potencial efectivo:** A partir de la densidad $\rho^{(k)}(\mathbf{r})$ en la iteración k , se calcula el potencial efectivo aplicando la ecuación (3.1.7).
3. **Solución de las ecuaciones de Kohn-Sham:** Se resuelven las ecuaciones (3.1.6) para obtener los orbitales $\phi_i^{(k)}(\mathbf{r})$.
4. **Cálculo de la nueva densidad:** Con los orbitales obtenidos, se calcula la nueva densidad electrónica (3.1.8).
5. **Iteración hasta convergencia:** Se compara $\rho^{(k+1)}$ con $\rho^{(k)}$. Si la diferencia es mayor que un umbral preestablecido, se repite el proceso usando $\rho^{(k+1)}$ como nueva densidad inicial. De lo contrario, se considera que la densidad ha convergido y se procede al cálculo de propiedades.

A partir de la densidad electrónica convergente, es posible calcular la energía total del sistema mediante el funcional de energía total:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] + E_{\text{nn}},$$

donde $T_s[\rho]$ es la energía cinética del sistema ficticio no interactuante, $E_{\text{xc}}[\rho]$ es el funcional de intercambio-correlación, y E_{nn} la energía de repulsión entre núcleos (véase [17] para su desarrollo).

Además, las fuerzas sobre los núcleos se obtienen como el gradiente negativo de la energía total respecto a las posiciones nucleares $\{\mathbf{R}_I\}$:

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E[\rho].$$

Conocidas las fuerzas que actúan sobre cada núcleo, es posible realizar simulaciones de **dinámica molecular** (MD de sus siglas en inglés, Molecular Dynamics). Estas simulaciones se basan en modelar la evolución temporal de sistemas atómicos mediante la resolución numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton.

En el presente trabajo, se ha utilizado una base de datos generada mediante simulaciones de dinámica molecular *ab initio* basadas en DFT, realizadas con el software VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Se estudiaron tres configuraciones que involucran Ga y O: en primer lugar, un volumen líquido compuesto por 256 átomos de Ga y 64 átomos de O; un volumen líquido con 129 átomos de Ga y 72 átomos de O una zona vacía perpendicular a los extremos del volumen; y finalmente, un volumen con alta densidad de oxígeno formado por 110 átomos. En total, se ha dispuesto de 20500 configuraciones.

3.2. Potenciales interatomicos y Redes Neuronales

Con lo visto anteriormente, DFT permite calcular propiedades materiales con gran precisión, pero su elevado coste computacional limita las simulaciones a escalas temporales muy cortas, típicamente del orden de femtosegundos. Para realizar simulaciones a gran escala o en tiempos largos, es común emplear potenciales interatómicos que aproximan la energía total del sistema en función de las posiciones atómicas, sin resolver explícitamente el problema electrónico. Para el desarrollo de esta sección, se va a utilizar como fuente bibliográfica [1].

3.2.1. Potenciales tradicionales

Los potenciales interatómicos parametrizan el espacio de configuraciones del sistema y expresan su energía potencial como función de las posiciones atómicas. Esta función está representada por una hipersuperficie 3N-dimensional llamada superficie de energía potencial. Conociendo la superficie de energía potencial, es posible calcular las fuerzas que actúan sobre los átomos individuales i ,

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i}$$

para cualquier configuración atómica (nótese que ahora $\mathbf{r}_i$ denota el vector de posición del átomo i).

Para obtener la energía total E se va a llevar a cabo una partición del espacio suponiendo que la energía local de cada átomo E_i depende de las posiciones atómicas $\mathbf{R}_i \equiv (\mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{i2}, \dots, \mathbf{r}_{in})$ en la vecindad del átomo i . Así, en sistemas en los que solo intervienen interacciones de largo alcance, la energía total puede obtenerse como $E = \sum_i E_i$.

Una forma funcional del potencial que garantiza la invarianza de la energía bajo rotaciones y traslaciones de los ejes coordenados, y permutaciones de los átomos está dada

por

$$E_i = \Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{p}), \quad (3.2.1)$$

donde Φ es un potencial empírico y $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_m)$ reciben el nombre de parámetros de ajuste. Estos parámetros se optimizan mediante un entrenamiento sobre datos experimentales de propiedades físicas específicas del material bajo estudio.

Los potenciales tradicionales se ajustan directamente a estas propiedades, no a la superficie de energía potencial. Una vez optimizados, los parámetros del potencial se fijan de manera definitiva y se utilizan para predecir la energía y las fuerzas en todas las configuraciones atómicas que se encuentren durante las simulaciones posteriores. Debido a la simplicidad matemática de la función potencial, estos cálculos son computacionalmente rápidos (además de crecer linealmente con el número de átomos) y permiten el estudio de sistemas con millones de átomos. Un detalle importante de los potenciales tradicionales es que a menudo demuestran una transferibilidad razonablemente buena a configuraciones atómicas que se encuentran muy fuera del conjunto de datos de entrenamiento.

A pesar de estas ventajas, el proceso de optimización incluye un ciclo de retroalimentación en el que el desarrollador ajusta los parámetros para mejorar los resultados en las pruebas, lo que depende en gran medida de decisiones humanas y difícilmente puede automatizarse. Además, aunque la construcción de los potenciales tradicionales se basa en conocimientos físicos, los modelos físicos subyacentes son altamente aproximados y contienen pocos parámetros ajustables. Como resultado, su precisión es bastante limitada [1].

Con el objetivo de solventar las limitaciones en precisión y flexibilidad de los potenciales tradicionales, en los últimos años se han desarrollado potenciales basados en aprendizaje automático (ML de sus siglas en inglés, *Machine Learning*). Estos modelos aprenden directamente de grandes conjuntos de datos generados por métodos *ab initio*, como DFT, lo que les permite captar con mayor fidelidad la compleja dependencia de la energía y las fuerzas respecto a la configuración atómica. Un esquema en el que se compara el funcionamiento de ambos potenciales se muestra en la figura 3.1.

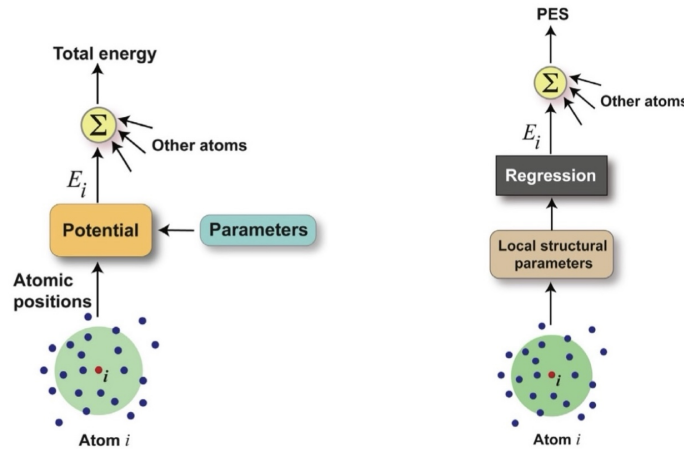


Figura 3.1: Comparación entre el funcionamiento de los potenciales tradicionales (izquierda) y los de aprendizaje automático (derecha). Imagen tomada de Mishin [1].

3.2.2. Potenciales de Machine Learning

La principal diferencia respecto a los potenciales tradicionales es que los potenciales basados ML no utilizan una expresión analítica basada en una interacción física específica para calcular la energía, sino que utilizan una expresión analítica compleja y no lineal, con una gran cantidad de parámetros a ajustar. En concreto, realizan un mapeo desde el espacio configuracional de $3N$ dimensiones hacia su superficie de energía potencial, (como se ve en el esquema (3.2.2), que a continuación se explicará). Esta superficie se representa mediante un conjunto discreto de configuraciones atómicas, cuyas energías han sido previamente calculadas mediante DFT y que forman el conjunto de datos de entrenamiento. El mapeo se implementa mediante un algoritmo de regresión que actúa como interpolador en este espacio de alta dimensión. Los potenciales de ML logran aproximar la superficie de energía potencial con una precisión cercana a DFT, pero con un coste computacional mucho menor una vez entrenados.

Al igual que los potenciales tradicionales, la mayoría de los potenciales basados en ML se fundamentan en la localidad de las interacciones atómicas y, por lo tanto, descomponen la energía total $E = \sum_i E_i$ en energías atómicas E_i , que dependen del entorno local de un átomo $\mathbf{R}_i \equiv (\mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{i2}, \dots, \mathbf{r}_{in})$ donde n denota el número de vecinos dentro de una esfera de corte de radio R_c .

El vector de posiciones local $\mathbf{R}_i$ se mapea a la energía local mediante una función potencial como en (3.2.1), pero la principal diferencia es que ahora este mapeo se implementa en dos pasos. Primero, en lugar del vector de posiciones $\mathbf{R}_i$, el entorno atómico local se describe mediante otro vector compuesto por parámetros estructurales locales $\mathbf{G}_i = (G_{i1}, G_{i2}, \dots, G_{iK})$, que son funciones regulares de $\mathbf{R}_i$, invariantes bajo traslaciones y rotaciones del sistema de coordenadas, así como bajo permutaciones de los átomos. En el segundo paso, el vector $\mathbf{G}_i$ se mapea a la energía E_i mediante un modelo de regresión elegido $\mathcal{R}$. Un esquema de este proceso es el siguiente:

$$\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{G}_i \xrightarrow{\mathcal{R}} E_i. \quad (3.2.2)$$

Los parámetros estructurales $\mathbf{G}_i$, también denominados descriptores, reemplazan el vector de posiciones $\mathbf{R}_i$ de tamaño variable (pues el número de vecinos n puede variar de un átomo a otro) por un vector de longitud fija K . Con K fijo, el cálculo de la energía total puede realizarse mediante un único modelo de regresión preentrenado $\mathcal{R}$ que mapea el espacio de características K -dimensional al espacio unidimensional de energías atómicas. El principal requisito que se impone a los descriptores $\mathbf{G}_i$ es que sean capaces de reconstruir exactamente el entorno local (salvo transformaciones de simetría), al menos en principio.

En este trabajo se han utilizado **descriptores gaussianos**, que son combinaciones de funciones gaussianas que permiten capturar cómo están distribuidos los vecinos de un átomo, tanto en distancia (dos cuerpos) como en ángulo (tres cuerpos). Para evitar que la función tenga efectos abruptos cuando los átomos están lejos, se multiplica por una función que hace que la contribución decaiga suavemente a cero a cierta distancia. Un caso particular de estas funciones son las funciones de simetría de Behler y Parrinello [18], que se expresan como

$$G_i^{rad} = \sum_{j \neq i} e^{-\eta(R_{ij}-R_s)^2} f_c(R_{ij}) \quad (3.2.3)$$

$$G_i^{and} = 2^{1-\zeta} \sum_{\substack{j,k \neq i \\ j < k}} (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\zeta e^{-\eta(R_{ij}^2 + R_{ik}^2 + R_{jk}^2)} f_c(R_{ij}) f_c(R_{ik}) f_c(R_{jk}), \quad (3.2.4)$$

donde $\theta_{ijk} = \frac{\mathbf{R}_{ij} \mathbf{R}_{ik}}{R_{ij} R_{ik}}$. Los parámetros $\lambda = \pm 1$, η , ζ y R_s se toman como hiperparámetros del modelo. El número total de combinaciones utilizadas fija la dimensión K del vector de descriptores G_i , que se mantiene constante para todos los átomos del sistema.

En ambos casos, la función de corte dependiente de la distancia interatómica R_{ij} viene dada por

$$f_c(R_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[\cos \left(\frac{\pi R_{ij}}{R_c} \right) + 1 \right], & R_{ij} \leq R_c \\ 0, & R_{ij} > R_c \end{cases} \quad (3.2.5)$$

Para completar el esquema (3.2.2) hace falta describir el modelo de regresión $\mathcal{R}$. Se utilizará el modelo de las **redes neuronales**, que emulan de forma simplificada la manera en que las neuronas biológicas procesan la información. En una neurona, las señales provenientes de otras células se reciben a través de las *dendritas*, se integran en el cuerpo celular (o *soma*) y, si superan cierto umbral, se transmite una señal a través del *axón*, ver figura 3.2.

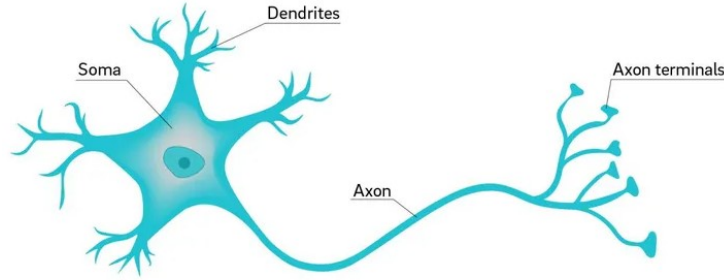


Figura 3.2: Esquema de una neurona, por David Baillot / UC San Diego.

Este funcionamiento natural inspira el diseño de las redes neuronales artificiales. En ellas, cada neurona recibe varias señales de entrada, las combina asignándoles diferentes pesos (que indican la importancia de cada entrada), y luego procesa esa suma mediante una función matemática llamada función de activación. Esta función decide si la neurona transmite una señal a las neuronas siguientes.

La mayoría de los potenciales basados en redes neuronales utilizan una arquitectura simple de tipo *feed forward*, donde las neuronas están organizadas en capas (véase la figura 3.3). Una forma sencilla de entender el esquema 3.3 es pensar que cada red recibe como entrada la información conocida, en este caso, los descriptores estructurales del entorno atómico G . Esta información pasa a través de varias capas ocultas, que actúan como filtros con parámetros ajustables que el modelo aprende durante el entrenamiento. Al final, la red neuronal produce una salida que suele ser un único valor: la energía local del átomo, que ayuda a construir la superficie de energía potencial del sistema, q .

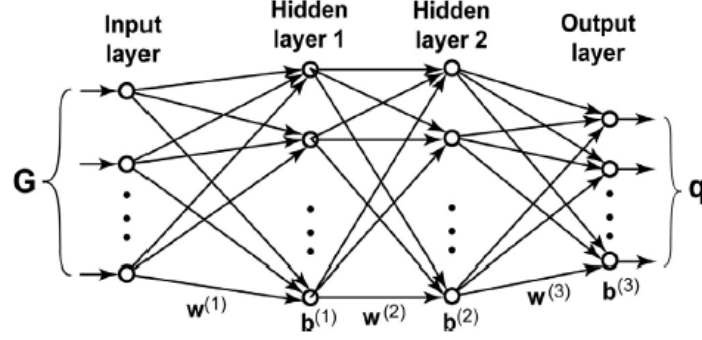


Figura 3.3: Equema de una NN *feed forward*. $\mathbf{G}$ denota el vector input y $\mathbf{q}$ el output. La señal transmitida entre las diferentes capas se transforma mediante matrices pesos $\mathbf{w}^{(i)}$ y vectores bias $\mathbf{b}^{(j)}$.

Procedemos ahora a dar un formalismo matemático de esta idea. Consideremos una *feed forward* NN compuesta por M capas de neuronas etiquetadas con un índice $n = 1, \dots, M$. La primera capa ($n = 1$) contiene K nodos, y recibe los descriptores G_η , $\eta = 1, \dots, K$. Este vector se multiplica por una matriz de pesos $w_{\eta\nu}^{(1)}$, $\nu = 1, \dots, k$, y se desplaza mediante los vectores bias $b_\nu^{(1)}$. Este vector es el que llega a la segunda capa, donde se aplica una función de activación a cada nodo $f^{(2)}$, produciendo un nuevo output. A continuación, se itera el proceso hasta la capa M-ésima.

Explícitamente, el esquema iterativo de una NN es

$$t_\eta^{(n)} = f^{(n)} \left(\sum_{\kappa} t_\kappa^{(n-1)} w_{\kappa\eta}^{(n-1)} + b_\eta^{(n-1)} \right), \quad n = 2, 3, \dots, M, \quad t_\eta^{(1)} = G_\eta, \quad (3.2.6)$$

donde κ denota el número de neuronas que la neurona η recibe como input. En este caso particular se utilizará la función $f(x) = \tanh(x)$ como función de activación.

Una vez comprendido el funcionamiento básico de una red neuronal, es importante conocer cómo se lleva a cabo su entrenamiento, cuyo objetivo es optimizar los parámetros de regresión para obtener una superficie de energía potencial suave que interpole de la mejor manera posible entre las energías de referencia $\{E_s^{\text{DFT}}\}$, y con frecuencia también fuerzas atómicas $\{\mathbf{F}_s^{\text{DFT}}\}$ correspondientes a distintas superceldas (estructuras periódicas ampliadas que contienen múltiples celdas unidad y permiten modelar sistemas más complejos o incluir defectos y fluctuaciones térmicas). Durante este proceso, la energía total de la supercelda E_s estimada por la red se compara con su valor de referencia E_s^{DFT} , y lo mismo con las fuerzas, mediante la denominada función de pérdida, que se escribe como

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \left(\frac{E_s - E_s^{\text{DFT}}}{N_s} \right)^2 + \tau_1 \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 (F_\alpha^s - (F_\alpha^s)^{\text{DFT}})^2 + \tau_3 \frac{1}{L} \sum_{\kappa=1}^L |p_\kappa|^2, \quad (3.2.7)$$

donde N es el número total de superceldas, N_s la cantidad de átomos en la supercelda s , L el número de parámetros ajustables y τ_1, τ_3 pesos que equilibran la contribución de las distintas propiedades. En esta expresión, p_κ denota los parámetros del modelo que se optimizan durante el entrenamiento, e incluye tanto los pesos $w_{\kappa\eta}^{(n)}$ como los términos de desplazamiento $b_\eta^{(n)}$ de todas las capas de la red neuronal.

Esta función mide el error cuadrático medio entre las predicciones del modelo y los valores DFT. El entrenamiento consiste en minimizar ε ajustando los parámetros mediante algoritmos iterativos de optimización, hasta que el modelo reproduzca con precisión la superficie de energía potencial y las propiedades derivadas, manteniendo un coste computacional mucho menor que el cálculo directo por DFT.

En conclusión, a diferencia de los potenciales tradicionales, que se ajustan a propiedades físicas específicas mediante modelos analíticos simples, los potenciales de ML aproximan directamente la superficie de energía potencial del sistema a partir de datos de referencia obtenidos mediante DFT. Aunque carecen de base física explícita, logran una alta precisión gracias a algoritmos de regresión entrenados con grandes bases de datos, siempre que las configuraciones atómicas sean similares a las vistas durante el entrenamiento. Esta aproximación, puramente matemática, permite conservar la precisión de DFT con un coste computacional mucho menor una vez entrenado el modelo. Esto hace posible simular sistemas con miles o incluso millones de átomos y explorar escalas temporales mucho mayores (nanosegundos), que serían inaccesibles para DFT.

En este trabajo se han utilizado dos redes neuronales idénticas conjuntas, una para los átomos de Ga y otra para los átomos de O. Ambas están formadas por 5 capas de neuronas, cada capa con 100 neuronas. Con los datos obtenidos con DFT se entrenan estos potenciales.

3.3. Procedimiento computacional

A continuación, se presenta una descripción detallada de la metodología empleada para realizar las simulaciones de dinámica molecular, así como los parámetros específicos utilizados en su implementación. Se distingue entre los cálculos efectuados sobre galio puro y aquellos en los que intervienen tanto el galio como el oxígeno, correspondientes al proceso de oxidación.

En ambos casos, las simulaciones se han realizado utilizando el programa LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). El sistema simulado está formado por 13,824 átomos de Ga a una temperatura de $T = 373$ K, contenidos en una celda cúbica de dimensiones $x = y = 44.8$ Å, $z = 265.0$ Å. Esta celda contiene dos superficies libres paralelas al plano xy , con anchura de 60 Å cada una, separadas por una región central con densidad de *bulk*. Se han aplicado condiciones periódicas de contorno en las tres direcciones espaciales. Este tipo de geometría se conoce comúnmente como *slab*.

3.3.1. Simulación del galio puro

Se ha partido de un conjunto de 300.000 configuraciones de los átomos de galio en el *slab*. Para facilitar su manipulación, estas configuraciones se dividieron en 10 archivos, cada uno con 30.000 configuraciones. Las primeras 30.000 fueron descartadas con el fin de eliminar el periodo de termalización y asegurar que el sistema alcanzara un estado estacionario en temperatura y presión (con presión media cercana a cero). Posteriormente, se ha realizado un promedio de los resultados obtenidos en los nueve subconjuntos restantes para generar

los resultados finales.

El **perfil de densidad iónica** se calculó construyendo un histograma de las posiciones de los átomos a lo largo del eje z . Para ello, se dividió la celda en 100 intervalos iguales paralelos al plano xy y se contabilizó el número de átomos en cada intervalo. Esta distribución fue normalizada respecto a la densidad del *bulk* (ρ_0), de modo que se obtiene el perfil relativo $\rho(z)/\rho_0$, que permite identificar las oscilaciones características en las regiones superficiales.

Para el cálculo de la **función de distribución radial** $g(r)$, se utilizó la expresión (2.3.2). Esta función permite caracterizar el orden local en distintas regiones del sistema. Dado que el *slab* presenta dos superficies libres, se realizó un promedio de ambas para cada capa. De esta forma, se obtiene una función $g(r)$ distinta por capa, lo que refleja las diferencias estructurales entre las zonas superficiales y el interior del líquido.

El cálculo de la **reflectividad** $R(q_z)$ se realizó utilizando la expresión (2.3.4). Para estimar la densidad electrónica $\rho_e(z)$, se empleó la aproximación del factor de forma atómico dada por la ecuación (2.3.7), que expresa el factor como una suma de funciones gaussianas y un término constante. Cada gaussiana tiene una transformada inversa también de tipo gaussiano, por lo que su proyección sobre el eje z es:

$$\rho_j(z) = \frac{a_j}{2\sqrt{\pi}\alpha_j} e^{-\frac{(z-z_0)^2}{4\alpha_j}}, \quad \alpha_j = \frac{b_j}{(4\pi)^2}, \quad (3.3.1)$$

siendo z_0 la posición del átomo. La densidad electrónica total generada por un átomo se obtiene como la suma de estos cuatro términos.

El término constante c en (2.3.7) corresponde, en el espacio real, a una delta de Dirac $\delta(\vec{r})$, cuya proyección sobre el eje z es $\delta(z-z_0)$. Dado que no es posible representar numéricamente una delta, se aproxima por una gaussiana de ancho muy pequeño σ_δ (por ejemplo, $\sigma_\delta = 0,1 \text{ \AA}$):

$$\delta(z-z_0) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta} e^{-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma_\delta^2}}. \quad (3.3.2)$$

Una vez calculada la densidad electrónica total $\rho_e(z)$, se evalúa su derivada e integra según la ecuación (2.3.4), lo que permite obtener el perfil de reflectividad $R(q_z)$ y compararlo con los resultados experimentales.

3.3.2. Simulación de la oxidación del galio

Para el estudio del galio en presencia de oxígeno, se ha realizado una simulación del proceso de oxidación introduciendo moléculas de oxígeno en las regiones vacías en los extremos del *slab*, de 3 millones de pasos de tiempo de 1 fs cada uno, por un total de 3 ns. En este caso se toma un paso más corto que en el caso del galio puro, dado que la molécula de oxígeno es más ligera y es necesario capturar con mayor precisión las vibraciones moleculares, así como su ruptura al llegar a la superficie líquida. Durante la simulación, las moléculas de oxígeno son absorbidas por la superficie de Ga, por lo que durante la simulación se van introduciendo nuevas moléculas al vacío con el objetivo de mantener constante la presión de O.

Se han reproducido las condiciones experimentales descritas en el trabajo de [5], buscando mantener una exposición de oxígeno de 80 L. El Langmuir (L) es una unidad utilizada para

cuantificar la exposición de una superficie a un gas en estudios de adsorción superficial. Se define como el producto de la presión del gas por el tiempo de exposición, con unidades típicas de Torr·segundos:

$$1 \text{ Langmuir (L)} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \times 1 \text{ s.}$$

Esta unidad permite estimar la cantidad de moléculas que impactan sobre una superficie y que pueden adsorberse durante la exposición.

Dado que computacionalmente no es posible simular escalas temporales del orden de los segundos, se opta por reducir el tiempo de exposición a costa de aumentar proporcionalmente la presión, manteniendo constante la dosis total en Langmuirs. En particular, se desea simular una exposición de 80 L, que equivale a:

$$80 \text{ L} = 80 \times 10^3 \text{ Torr} \cdot \text{ns.}$$

Si se emplea una escala temporal tres veces menor, es decir, una exposición de 3 ns, entonces la presión debe aumentarse en un factor 1/3 para conservar la misma exposición. La presión simulada será entonces:

$$P = \frac{80 \times 10^3}{3} \text{ Torr} = 2.67 \times 10^4 \text{ Torr} = 3.55 \times 10^6 \text{ Pa.}$$

A esta presión, el oxígeno se encuentra en estado de vapor, y su densidad, de acuerdo con los datos proporcionados por National Institute of Standards and Technology (NIST) [19] es

$$\rho = 1149.4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}.$$

Por tanto, conociendo el volumen que ocupan los átomos de oxígeno en la simulación

$$V = 2 \times 60 \times 44.8 \times 44.8 \text{ Å}^3 \approx 2.41 \times 10^{-25} \text{ m}^3,$$

es posible calcular el número total de moles de oxígeno en estas condiciones

$$n \approx 2.76 \times 10^{-22} \text{ mol.}$$

Multiplicando el número de moles por el número de Avogadro, se obtiene el número total de átomos de oxígeno presentes en la simulación:

$$N = n \cdot N_A = (2.76 \times 10^{-22} \text{ mol}) \cdot (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \approx 166 \text{ átomos.}$$

Por tanto, para mantener las condiciones de presión deseadas, dadas la temperatura y el volumen del sistema, es necesario conservar aproximadamente 166 átomos de oxígeno en el sistema en todo momento, equivalentes a 83 átomos de oxígeno.

De la simulación total se han seleccionado subconjuntos de 10000 configuraciones correspondientes a los tiempos 0.2 ns, 0.4 ns, 0.6 ns, 0.8 ns, 1 ns, 1.4 ns, 2.2 ns, 2.6 ns y 3 ns. En las etapas iniciales, se utilizó un espaciado temporal más fino debido a la rapidez de los cambios asociados al inicio del proceso de oxidación. A medida que el sistema se acerca a la saturación, se adoptó un espaciado mayor. Para cada uno de estos instantes, se analizó una trayectoria de 10000 configuraciones, lo que proporciona información detallada sobre el estado de oxidación durante cada intervalo.

Al igual que en el caso del galio puro, se calculó el **perfil de densidad iónica** para cada una de estas trayectorias. Además, se ha evaluado la función de distribución de pares $g(r)$ en la región de la superficie oxidada. A partir del perfil iónico, se estimó la anchura de esta región tanto en la superficie izquierda como en la derecha. Promediando entre ambas superficies, se obtuvieron tres funciones $g_{i,j}(r)$: $g_{\text{Ga,Ga}}(r)$, $g_{\text{Ga,O}}(r)$ y $g_{\text{O,O}}(r)$. Estos cálculos se realizaron únicamente para tres estados representativos: uno temprano (0.2 ns), uno intermedio (1 ns) y uno final (3 ns).

Para el cálculo de la **reflectividad** se han simulado las dos situaciones tratadas en la sección 2.4.

- (i) Para modelar la reflectividad en presencia de óxido de galio, se emplearon configuraciones estructurales obtenidas a partir de simulaciones de dinámica molecular, en las que se colocaron capas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sobre una superficie de galio líquido. Se consideraron dos modelos: uno con una capa fina (dos capas atómicas de óxido, de aproximadamente $5\text{\AA}$) y otro con una capa gruesa (cuatro capas, de aproximadamente $10\text{\AA}$), para comparar los resultados. Estas simulaciones se llevaron a cabo durante 300000 pasos de integración, cada uno de ellos de 1 fs. Las estructuras finales obtenidas tras este proceso se utilizaron como base para calcular el perfil de densidad electrónica y, a partir de él, la reflectividad, siguiendo el procedimiento descrito en las subsecciones 2.3.3, 3.3.1.
- (ii) Para llevar a cabo un estudio más realista de la reflectividad durante el proceso de oxidación superficial del galio líquido se han considerado dos instantes temporales de los datos obtenidos en las simulaciones anteriores, correspondientes a $t=0.1$ ns, $t=0.4$ ns y $t=1$ ns, también llevadas a cabo durante 300000 pasos de integración, con un paso de tiempo de 1 fs. En cada caso, tras alcanzar dicho tiempo, se han eliminado todas las moléculas de oxígeno que no han reaccionado —es decir, los oxígenos libres—, y se ha tomado la configuración superficial resultante como estructura base para el cálculo de la reflectividad, de nuevo siguiendo el procedimiento descrito en las subsecciones 2.3.3, 3.3.1.

Capítulo 4

Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados de las simulaciones y se realiza un análisis comparativo de las propiedades superficiales del galio líquido en dos entornos distintos: en condiciones de vacío y durante el proceso de oxidación. A través de simulaciones basadas en ML, se han caracterizado los cambios en el perfil de densidad iónica, la función de distribución de pares y la reflectividad de rayos X, revelando cómo la presencia de oxígeno modifica la estratificación atómica y la estructura electrónica de la superficie. Los resultados obtenidos se han contrastado tanto con simulaciones *ab initio* previas [4, 20, 21], como con datos experimentales reportados en [3, 5, 22], mostrando una buena concordancia tanto en el caso del Ga puro como en presencia de oxígeno.

4.1. Perfil iónico

4.1.1. Galio líquido

En primer lugar, se ha obtenido el perfil iónico del Ga puro, representado en la figura 4.1. Al analizar dicho perfil, se observa el característico comportamiento ondulatorio propio de los metales líquidos en proximidad a una interfaz: en las regiones cercanas a las superficies libres, aparecen una serie de oscilaciones indicativas de la formación de capas atómicamente estructuradas. Finalmente, el perfil converge hacia una densidad homogénea (normalizada respecto al valor en la zona interna), reflejando la recuperación de la isotropía estructural en el volumen.

Las distintas capas se identifican a partir de los mínimos locales observados en el perfil de densidad mostrado en la figura 4.1, y ampliado en cada superficie en las figuras 4.2. Las posiciones específicas de los mínimos que determinan las tres primeras capas se muestran en la tabla A.2. Para determinar la coordenada correspondiente a la capa más externa, se considera el punto en la región de decaimiento del perfil donde la densidad alcanza la mitad del valor característico del *bulk*. Esta convención permite definir de forma coherente el límite de la capa superficial.

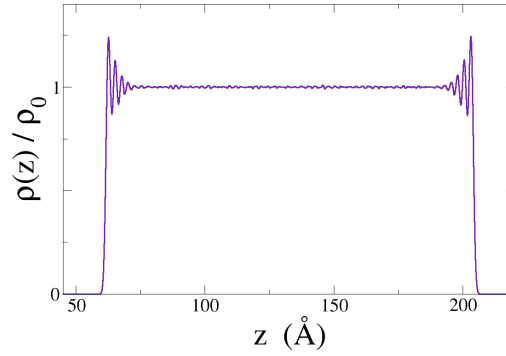
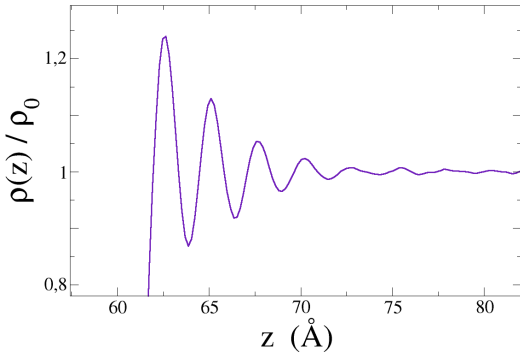
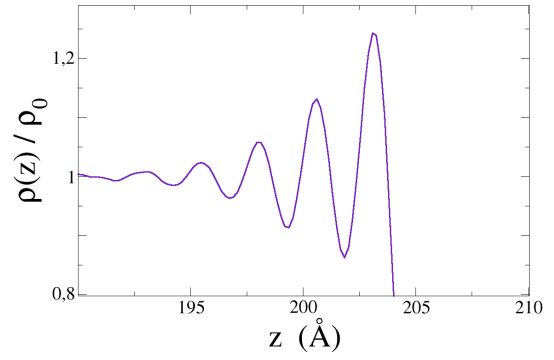


Figura 4.1: Perfil iónico del Ga líquido.



(a) Ampliación de la superficie izquierda del perfil iónico.



(b) Ampliación de la superficie derecha del perfil iónico.

Figura 4.2: Perfil iónico superficial del Ga líquido.

Con esta información es posible calcular la anchura de cada capa, tomando la distancia entre mínimos. Realizando el promedio de las capas observadas en ambas superficies, se obtienen los valores mostrados en la tabla 4.1. También se muestran los valores que muestran las simulaciones *ab initio* llevadas a cabo por González y González [4].

$\Delta z_1(\text{\AA})$	$\Delta z_2(\text{\AA})$	$\Delta z_3(\text{\AA})$	$\Delta z_{1ai}(\text{\AA})$	$\Delta z_{2ai}(\text{\AA})$
2.45	2.52	2.50	2.1	2.5

Tabla 4.1: Anchura de las capas superficiales Δz_i medidas en la simulación, donde i denota el número de la capa considerada. A la derecha, se indican los valores obtenidos en simulaciones *ab initio* [4].

La separación entre capas se determina a partir de la distancia entre los máximos del perfil, cuyas posiciones se indican en la tabla A.3. Esta separación también ha sido medida mediante técnicas *ab initio* [4], y los valores promediados para ambas superficies se recogen en la tabla 4.2.

El valor de la anchura de la primera capa superficial (Δz_1) obtenido en nuestras simulaciones es ligeramente superior al reportado en González y González [4], donde se utilizaron

$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$	$\bar{d}(\text{\AA})$	$d_{ai}(\text{\AA})$
2.57	2.54	2.55	2.55

Tabla 4.2: Distancia entre capas d_i medidas en la simulación, donde i indica la intercapa considerada. A la derecha, el valor correspondiente de simulaciones *ab initio* [4].

simulaciones *ab initio* del tipo *orbital-free* (OF-AIMD), una aproximación dentro de DFT que evita el cálculo explícito de orbitales electrónicos, permitiendo simular sistemas más grandes a un coste computacional reducido. Esta diferencia puede atribuirse a varios factores tanto metodológicos como numéricos.

Uno de los factores más relevantes es el tamaño del sistema simulado. En nuestro caso, se han empleado más de 13000 átomos de galio, frente a los aproximadamente 3000 utilizados por González y González [4]. Este incremento no solo mejora la resolución estadística del perfil iónico, sino que también implica una mayor superficie libre en cada interfaz. Como consecuencia, se produce un aumento de las ondas capilares, que son excitaciones térmicas de larga longitud de onda en la superficie, y cuya contribución a la rugosidad superficial crece con el área simulada. En consecuencia, la anchura efectiva de la capa superficial Δz_1 aparece incrementada, ya que incluye el efecto de la modulación térmica inducida por estas fluctuaciones.

En conjunto, estos factores explican la discrepancia observada. No obstante, tanto el patrón de estratificación como las distancias intercapas (d) muestran una excelente concordancia con los resultados de OF-AIMD, lo cual valida la fidelidad estructural del modelo de ML empleado en este trabajo.

4.1.2. Galio en presencia de oxígeno

A medida que las moléculas de O_2 reaccionan con los átomos de Ga presentes en la superficie, la concentración local de Ga disminuye progresivamente. Esto se traduce en una depresión en el perfil iónico del galio en la región superficial, ya que los átomos tienden a replegarse hacia el *bulk* a medida que se forma la capa de óxido. Con el avance de la oxidación, este efecto se intensifica. En la figura 4.3 puede observarse claramente esta evolución, especialmente en el último instante representado, donde la capa de óxido es ya considerable.

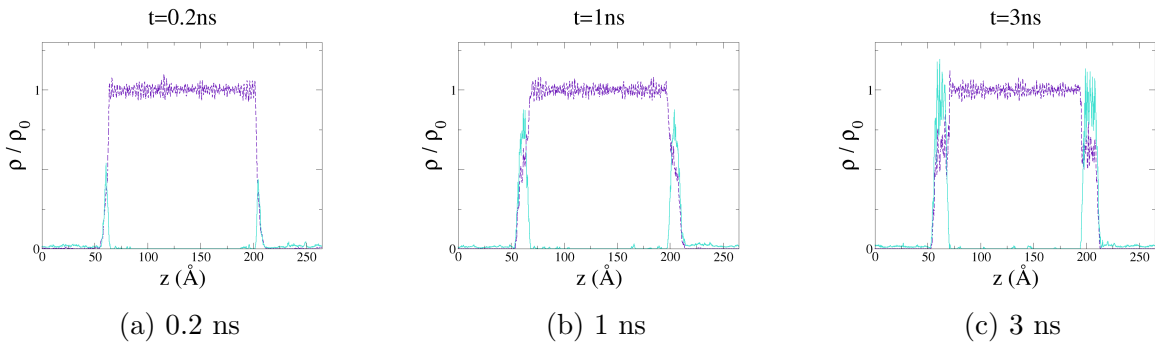


Figura 4.3: Perfil iónico del Ga (línea punteada, morado) y del O (línea continua, azul) en distintos tiempos de simulación.

A diferencia del sistema puro (figura 4.1), en este caso ya no se observa una estratificación atómica tan definida. Esto se debe a que la interfaz ya no limita con el vacío, sino con el óxido, lo cual altera el comportamiento estructural característico de los metales líquidos en superficies libres. En estudios previos, como los realizados por Steenbergen, Lambie y Gaston [6], se ha observado que la estratificación superficial puede mantenerse cuando el metal líquido está en contacto con un sólido cristalino. Que en el caso bajo estudio no se mantenga sugiere que capa de Ga_2O_3 formada no presenta una estructura ordenada, sino amorfa.

Además, debe tenerse en cuenta que, en el caso de la oxidación, se ha utilizado un número menor de configuraciones para el promedio estadístico, lo que se traduce en un mayor ruido en los perfiles obtenidos.

En la tabla A.4 se recogen las posiciones de los límites que definen la región oxidada en ambas superficies del *slab*. A partir de estas coordenadas, y promediando las anchuras obtenidas en cada cara, se calcula el espesor de la capa de óxido en cada instante temporal 4.3. Los valores resultantes permiten analizar cómo varía la extensión del óxido en función del tiempo de simulación.

t (ns)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.4	1.8	2.2	2.6	3.0
Anchura óxido (Å)	3.5	5.15	6.925	9.525	10.735	10.52	11.71	13.08	13.445	14.475

Tabla 4.3: Evolución temporal de la anchura media de la capa de óxido, obtenida como promedio entre ambas superficies del sistema.

Comparando con resultados experimentales por Regan et al. [5] donde, para condiciones equivalentes de exposición al oxígeno, se observa una anchura de capa oxidada del orden de 5 Å, en nuestras simulaciones se alcanzan valores cercanos a los 14 Å. Esta discrepancia puede explicarse por la alta presión parcial de oxígeno utilizada en la simulación (que era necesaria para poder simular la exposición de 80L), que acelera la cinética de oxidación e incentiva el crecimiento de la capa de óxido.

A continuación, en la figura 4.4, se muestra cómo evoluciona la anchura de la capa de óxido a lo largo del tiempo de simulación. Como puede observarse, durante los primeros nanosegundos el crecimiento es relativamente rápido, lo que indica una alta reactividad inicial de la superficie metálica frente al oxígeno. Sin embargo, una vez que se forma una capa suficientemente gruesa, el crecimiento se ralentiza significativamente y tiende a estabilizarse. Este comportamiento es característico de procesos de oxidación en los que se produce un fenómeno de pasivación: la propia capa de óxido actúa como barrera física y química, dificultando la incorporación de oxígeno a la interfaz metal-óxido, y limitando así la progresión del proceso.

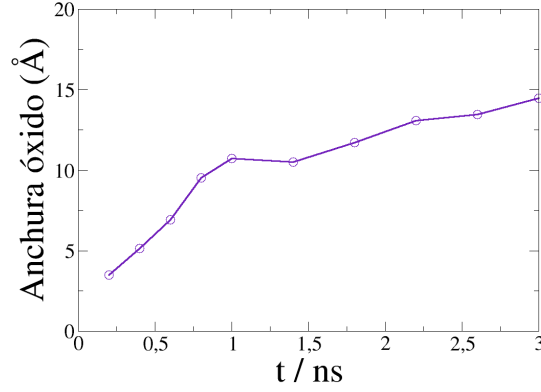


Figura 4.4: Anchura de la capa de óxido con el tiempo se simulación. Los datos representados se han tomado de la tabla A.4.

4.2. Función de distribución de pares

4.2.1. Galio líquido

Se ha calculado la función de distribución de pares $g(r)$ correspondiente a cada una de las capas identificadas en el perfil iónico, así como a la región central del sistema (*bulk*). Para ello, se ha empleado la información recogida en la tabla A.2, referente a los límites de cada capa. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.5.

La función de distribución radial $g(r)$ caracteriza la probabilidad relativa de encontrar una pareja de partículas separadas una distancia r , en comparación con un sistema ideal sin correlaciones. En regiones donde $g(r) = 1$, la distribución es completamente aleatoria, como en un gas ideal, sin ninguna preferencia estructural. Cuando $g(r) > 1$, existe una mayor probabilidad de encontrar partículas a esa distancia, lo que indica la presencia de una estructura local. Por el contrario, si $g(r) < 1$, se observa una menor probabilidad, asociada a una repulsión entre partículas a esa separación.

Se observan características comunes en la forma de $g(r)$ tanto para las capas superficiales como para la región central del líquido. En todos los casos, la función tiende a la unidad para valores grandes de r , reflejando el desorden estructural a largo alcance propio de un líquido. Además, el primer pico de $g(r)$ es siempre el más pronunciado, lo que indica una fuerte correlación entre átomos vecinos. La posición de este primer máximo para cada una de las capas se muestra en la tabla 4.4.

$r_1(\text{\AA})$	$r_2(\text{\AA})$	$r_3(\text{\AA})$	$r_b(\text{\AA})$
2.76	2.82	2.83	2.85

Tabla 4.4: Posición del primer máximo r_i de la función de distribución de pares $g(r)$, donde i indica la considerada y el subíndice b indica *bulk*.

A partir de estas posiciones se deduce que la distancia entre los átomos de Ga en la capa superficial es 0.09Å menor que en el *bulk*, consecuencia directa del aumento de densidad

en la primera capa: al concentrarse una mayor cantidad de átomos esta capa, estos tienden a situarse más próximos entre sí. En las capas sucesivas, esta densidad disminuye de forma progresiva, y con ello las distancias interatómicas se relajan, aproximándose al valor característico del *bulk*. Lo mismo ocurre con las posiciones de los máximos sucesivos.

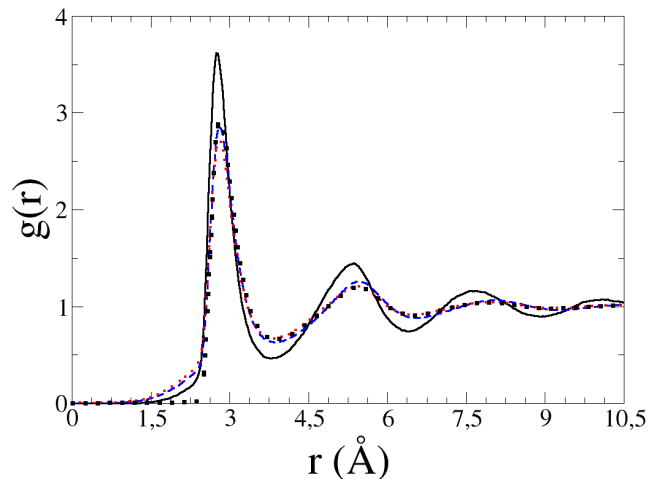


Figura 4.5: Función de distribución de pares del Ga líquido para las distintas capas superficiales: línea continua negra, rayada azul y punteada roja para la primera, segunda y tercera capa, respectivamente. Los puntos (en negro) corresponden a la región *bulk*.

4.2.2. Galio en presencia de oxígeno

En este caso se han calculado tres funciones de distribución de pares en la región oxidada: la correspondiente a pares de átomos de galio $g_{\text{Ga-Ga}}(r)$, la de oxígeno $g_{\text{O-O}}(r)$ y la cruzada entre galio y oxígeno $g_{\text{Ga-O}}(r)$. El análisis se ha realizado para tres instantes de tiempo representativos: 0.2 ns, 1 ns y 3 ns. Los resultados se muestran en las figuras 4.6, 4.7 y 4.8.

Comenzamos analizando la función $g_{\text{Ga-Ga}}(r)$ (figura 4.6). En los casos correspondientes a 0.2 ns y 1 ns, se observa un pico adicional a la izquierda del principal, en la posición $r = 2.76 \text{ \AA}$, ausente en el estado final (3 ns). Este pico corresponde a los átomos de Ga que aún no han reaccionado con el oxígeno y permanecen parcialmente libres en la superficie. Su posición coincide con la del primer máximo en $g(r)$ del sistema de galio puro (figura 4.5, tabla 4.4), lo que confirma su naturaleza metálica. Por otro lado, el máximo principal de $g_{\text{Ga-Ga}}(r)$ se desplaza hacia la derecha respecto al caso sin oxígeno, situándose en $r_{\text{Ga-Ga}} = 3.25 \text{ \AA}$, lo que indica un aumento de la distancia media entre átomos de galio como consecuencia de la formación del óxido.

En cuanto a la función $g_{\text{O-O}}(r)$ (figura 4.7), el pico principal aparece en $r_{\text{O-O}} = 2.93 \text{ \AA}$. Este valor es consistente con las distancias típicas entre átomos de oxígeno en la fase β -Ga₂O₃, la forma cristalina más estable del óxido de galio, donde dichas distancias oscilan entre 2.5 Å y 3.0 Å, [23].

Por último, al analizar la función $g_{\text{Ga-O}}(r)$ (figura 4.8), se identifica un pico principal en torno a $r_{\text{Ga-O}} = 1.8 \text{ \AA}$, valor que concuerda con las distancias Ga-O típicas de coordinaciones tetraédricas en β -Ga₂O₃. Además, se observa una cola que se extiende hacia valores

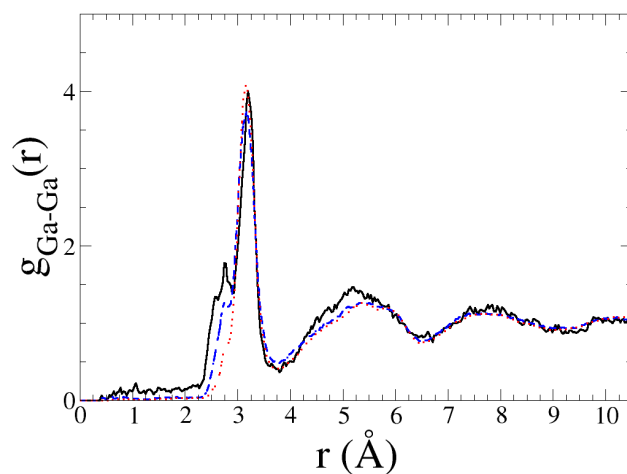


Figura 4.6: Función de distribución de pares para átomos de Ga en los instantes 0.2 ns (línea negra continua), 1 ns (línea azul rayada) y 3 ns (línea roja punteada).

mayores, en torno a $1.9 \text{ \AA}$, lo que sugiere la presencia de coordinaciones octaédricas menos definidas. La coexistencia de ambas geometrías se refleja en la forma asimétrica de este pico.

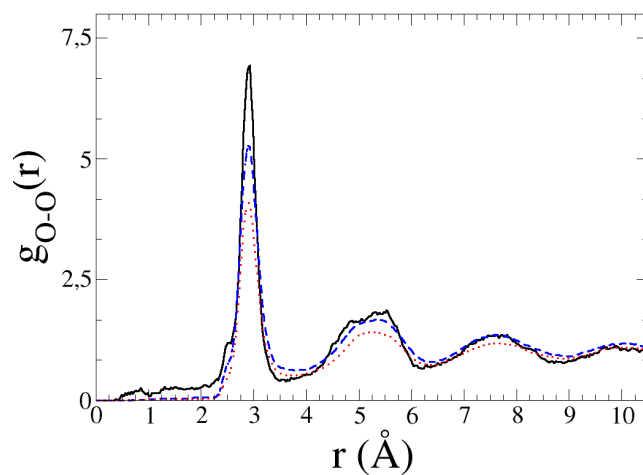


Figura 4.7: Función de distribución de pares para átomos de oxígeno en los instantes 0.2 ns (línea negra continua), 1 ns (línea azul rayada) y 3 ns (línea roja punteada).

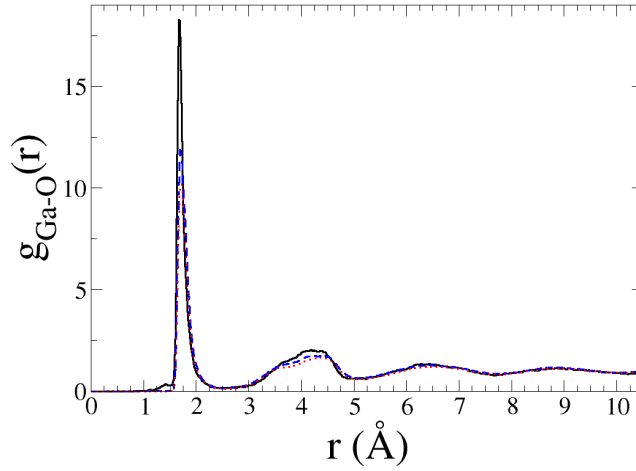


Figura 4.8: Función de distribución de pares para átomos Ga–O en los instantes 0.2 ns (línea negra continua), 1 ns (línea azul rayada) y 3 ns (línea roja punteada).

4.3. Reflectividad

4.3.1. Galio líquido

La curva de reflectividad se ha calculado siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.3, y se muestra en la figura 4.9, junto con los datos experimentales reportados por Regan et al. [22], a diferentes temperaturas, entre las cuales la simulada queda comprendida. En la curva obtenida mediante la simulación se identifica un pico en $q_z = 2.33 \text{ \AA}^{-1}$, con una intensidad relativa de $R(q_z)/R_F = 1.92$.

La posición de este pico coincide razonablemente con el valor experimental observado por Regan et al. [22], quienes reportan un máximo en $q_{z,\text{exp}} = 2.4 \text{ \AA}^{-1}$, y evidencian que es independiente de la temperatura. La intensidad del pico simulado se sitúa entre las correspondientes mediciones experimentales realizadas a temperaturas ligeramente superiores e inferiores, lo que sugiere una buena concordancia global entre simulación y experimento.

De acuerdo con la ecuación (2.3.3), este pico puede interpretarse como el resultado de interferencia constructiva derivada de la estratificación periódica de la densidad en la dirección perpendicular a la superficie.

A partir de la curva de reflectividad experimental, Regan et al. [5] propusieron dos posibles perfiles de densidad electrónica para el galio líquido puro. Sin embargo, reconocieron la existencia de cierta ambigüedad respecto a cuál de ellos representa con mayor fidelidad la estructura real. Este hecho resalta el valor añadido de las simulaciones atómicas, que permiten obtener de forma directa perfiles de densidad iónica con una resolución espacial que no siempre es accesible experimentalmente.

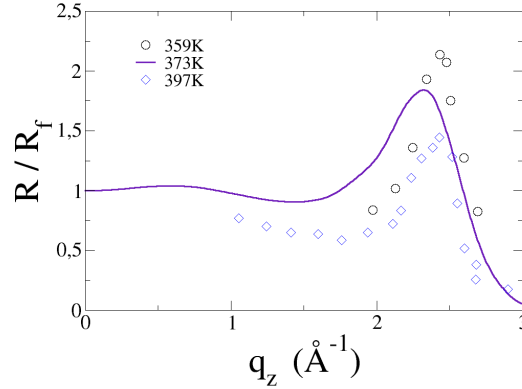


Figura 4.9: Línea continua: curva de reflectividad del Ga líquido obtenida mediante la simulación. Círculos negros y diamantes azules: datos experimentales de la reflectividad tomados por Regan et al. [22], a $T=359\text{K}$ y $T=397\text{K}$, respectivamente.

4.3.2. Galio en presencia de Oxígeno

La dosis de exposición de oxígeno a la que se ha sometido al *slab* de galio líquido ha sido de 80 L. Sin embargo, debido a las altas presiones empleadas, el proceso de formación del óxido en las simulaciones es más intenso. Por ello, en la comparación de la reflectividad en presencia de oxígeno con resultados experimentales, se presentan también resultados correspondientes a dosis más elevadas de exposición. Regan et al. [5] calculan la reflectividad sometiendo el galio a distintas dosis de oxígeno (80 L, 150 L, 180 L, etc.) y, posteriormente, hacen el vacío en la superficie. Tras unos segundos, observan la formación de una capa de óxido de aproximadamente 5 Å, sobre la cual se realiza el estudio de la reflectividad de rayos X.

El primer procedimiento que se ha llevado a cabo para calcular la reflectividad en presencia de oxígeno ha sido colocando sobre el Ga líquido un *slab* de dos capas (que representa una anchura de 5Å), y de cuatro capas (10Å) de Ga_2O_3 cristalino. Los resultados obtenidos, comparados con los resultados experimentales tomados por Regan et al. [5] a distintas exposiciones de oxígeno, desde 80L hasta 800L, se muestran en la figura 4.10.

Aún teniendo en cuenta diferencias causadas por las aproximaciones tomadas en el cálculo de la reflectividad, las curvas de reflectividad de las superficies de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ muestran características claramente distintas a las de los datos experimentales. En la figura 4.10, las curvas simuladas muestran un mínimo en torno a $q_z=1\text{Å}^{-1}$, y máximos en torno a $q_z=1.5\text{Å}^{-1}$, cuando los datos experimentales muestran un comportamiento opuesto. Esto sugiere que la capa de óxido es amorfa, lo que implica que dicha aproximación no representa completamente la realidad del sistema. No obstante, el análisis proporciona resultados interesantes. Por ejemplo, el perfil de reflectividad correspondiente a la bicapa de óxido presenta dos mínimos en valores de $q_z < 1.5 \text{Å}^{-1}$, mientras que el perfil del *slab* de cuatro capas muestra cuatro mínimos, sugiriendo que el número de capas está directamente relacionada con el número de mínimos de la reflectividad.

El resultado obtenido al aplicar el segundo procedimiento se muestra en la figura 4.11. Para comparar con los resultados experimentales por Regan et al. [22], es necesario calcular

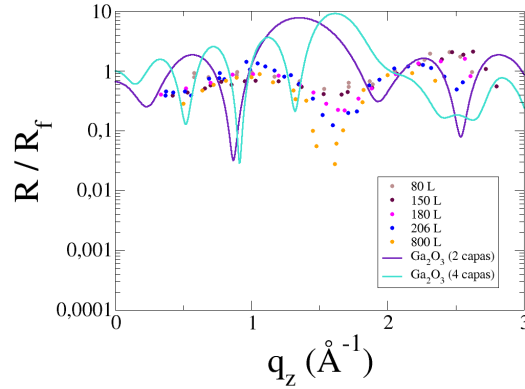


Figura 4.10: Reflectividad de la superficie de óxido de galio, Ga_2O_3 obtenida mediante la colocación de un *slab* cristalino. Línea continua, morado, 2 capas moleculares. Línea continua resultados simulados. Datos punteados valores experimentales de Regan et al. [5] para distintas exposiciones de oxígeno.

la reflectividad sobre una capa de óxido cercana a los 5 Å, que, según la tabla 4.3, corresponde aproximadamente al instante temporal de 0.4 ns. Estudiaremos también el instante temporal 0.1 ns, cuando la anchura de la capa de óxido es de 1-2 Å, y el instante temporal 1ns, cuando es de 10.735 Å, para comparar los resultados.

Para el instante $t = 0.1\text{ ns}$, la tendencia de la curva de reflectividad es similar a la observada experimentalmente, ligeramente desplazada hacia la izquierda (como en el caso de la reflectividad para el Ga puro, que también se observaba cierto desplazamiento hacia valores de q_z más pequeños). Inicialmente aparece un pequeño mínimo en torno a $q_z = 1.25\text{Å}^{-1}$ seguido de un máximo, en torno a $q_z = 2.35\text{Å}^{-1}$, que coincide con el máximo de reflectividad característico de la superficie del galio líquido, $q_z = 2.33\text{Å}^{-1}$, lo que sugiere que el galio líquido podría estar influyendo en la reflectividad del sistema (la capa de óxido en este instante temporal es muy fina).

En el instante $t = 0.4\text{ ns}$, aparece un mínimo entorno a valores de $q_z = 0.5\text{Å}^{-1}$, y el mínimo que debería haber entorno a $q_z = 1.5\text{Å}^{-1}$ es muy sutil. A su vez, se deja de ver el máximo correspondiente a la reflectividad del Ga.

En el instante $t = 1\text{ ns}$ es interesante observar cómo aparece otro mínimo en la región $q_z < 1.5\text{Å}^{-1}$ con respecto al caso anterior. Igual que para el estudio de la reflectividad colocando la superficie de Ga_2O_3 , al aumentar la anchura de la capa de óxido de 5Å (0.4ns) a 10Å (1ns) el número de mínimos se duplica. Esto respalda la dependencia de la anchura de la capa de óxido con los mínimos de la reflectividad. Además, en este caso, se recupera el máximo en torno a $q_z = 2\text{Å}^{-1}$ que presentan las curvas de reflectividad para altas dosis de exposición.

Sin embargo, a pesar de reproducir una tendencia más similar a la que proporcionan los datos experimentales, la reflectividad en presencia de óxido se hace difícil de estudiar, debido a la presencia de la rugosidad de la superficie generada por las ondas capilares.

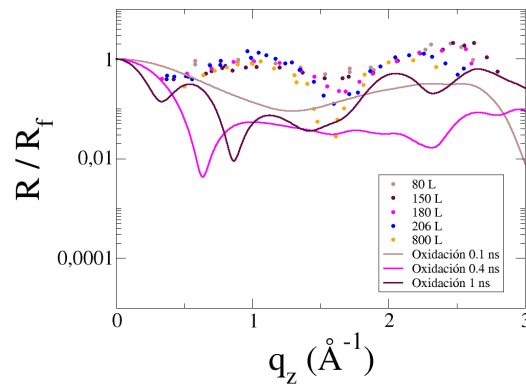


Figura 4.11: Reflectividad de la superficie de óxido de galio, en el instante $t=0.1\text{ns}$, $t=0.4\text{ns}$ y $t=1\text{ns}$. Línea continua, gris, instante 0.1ns. Línea continua, rosa, instante 0.4ns. Línea continua, morado, instante 1ns. Datos puntuados valores experimentales de Regan et al. [5] para distintas exposiciones de oxígeno.

El cálculo de la reflectividad sugiere que la formación del óxido no es uniforme, y que la coincidencia parcial del perfil con la tendencia de los datos experimentales se debe a las rugosidades presentes en la superficie, las cuales dificultan un estudio más preciso. Es posible confirmar esta intuición mediante la representación de las configuraciones simuladas en cada instante temporal. Con ayuda del software OVITO se obtienen las figuras 4.12 y 4.13, que muestran el estado de oxidación en los instantes $t=0.2\text{ns}$, $t=0.4\text{ns}$, $t=1\text{ns}$ y $t=3\text{ns}$.

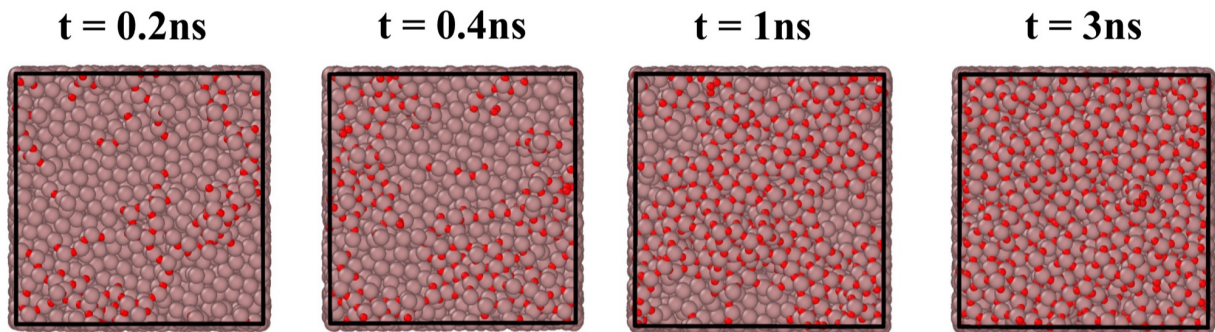


Figura 4.12: Vista de la superficie del *slab* oxidado en distintos instantes temporales. Los círculos rojos representan moléculas de oxígeno, y los rosas moléculas de galio.

En efecto, se observa que las islas de óxido que se forman sobre las nanopartículas de galio, tal como describen Li et al. [15], también aparecen en la superficie del *slab* simulado. La oxidación no progresa de manera uniforme capa por capa, sino que comienza con la formación de regiones localizadas de óxido que, con el tiempo, crecen y se fusionan entre sí. Este proceso conduce finalmente a la formación de una capa continua, como se aprecia en el instante $t=3\text{ns}$.

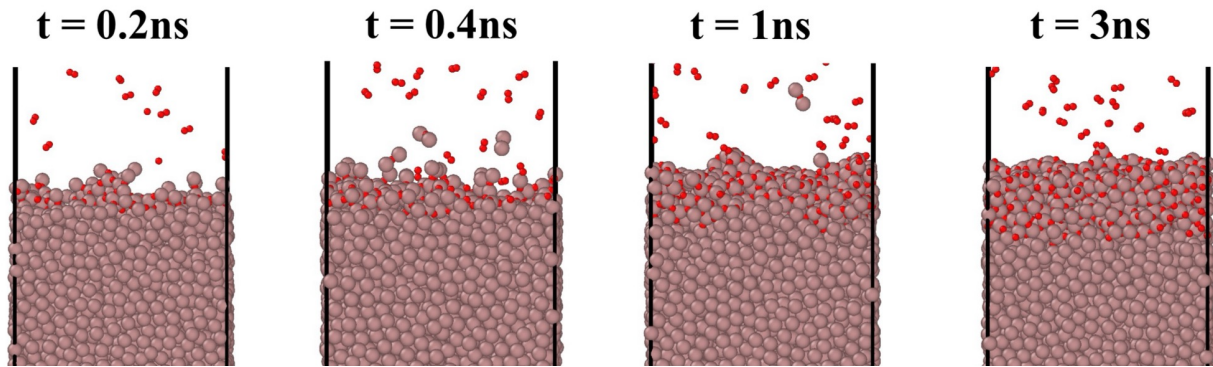


Figura 4.13: Vista de la superficie del *slab* de perfil en distintos instantes temporales. Los círculos rojos representan moléculas de oxígeno, y los rosas moléculas de galio.

La vista lateral también confirma la rugosidad de la superficie, lo que pone de manifiesto los desafíos que supone estudiar este sistema sin recurrir a aproximaciones que permitan simplificar su compleja morfología. Estas irregularidades, tanto en la altura como en la distribución del óxido, afectan directamente al perfil de densidad electrónica y, por tanto, a la reflectividad, dificultando una comparación directa con modelos ideales o perfectamente estratificados.

Una posible mejora en este resultado se basa en seguir la idea propuesta por del Rio y González [24], que elimina de forma sistemática la rugosidad superficial inducida por las ondas capilares: se identifica la capa más externa de óxido y se toma como referencia para redefinir el origen vertical del sistema. De este modo, la superficie se regulariza virtualmente, ya que todas las partículas superficiales se sitúan a un mismo nivel, lo que permite eliminar las fluctuaciones debidas a la rugosidad térmica.

A partir de esta nueva referencia, se calcula el perfil de densidad electrónica intrínseco, es decir, aquel que corresponde a la estructura real del material sin la contribución de las deformaciones dinámicas de la superficie. Esta estrategia mejora la resolución del cálculo de reflectividad, ya que permite aislar los efectos puramente estructurales de la interfaz, facilitando una comparación más precisa con los datos experimentales. Además, este tratamiento resulta especialmente útil en superficies amorfas u oxidadas, donde la rugosidad local puede enmascarar características relevantes del perfil de densidad.

No obstante, este procedimiento implica un tratamiento más detallado de los datos atómicos y requiere una implementación adicional que excede los objetivos y el alcance del presente trabajo, por lo que se deja como una posible línea de desarrollo futuro.

Capítulo 5

Conclusiones

El principal objetivo de este trabajo ha sido el estudio de la superficie líquida de Ga y su oxidación a partir de simulaciones de dinámica molecular a gran escala utilizando potenciales con redes neuronales. Los resultados obtenidos se han podido comparar con los de técnicas más tradicionales, como los métodos *ab initio*, y con resultados experimentales.

Las simulaciones desempeñan un papel fundamental en la investigación en ciencia de materiales, ya que permiten explorar propiedades estructurales sin recurrir a experimentos que, en muchos casos, resultan costosos o incluso inviables en la práctica. Un ejemplo de ello ha sido la predicción del perfil ondulatorio de densidad iónica, que, a pesar del modelo propuesto por Regan et al. [5] a partir de experimentación, aún no ha podido describirse con un modelo exacto. Otro caso es el estudio del proceso de oxidación del galio en intervalos temporales específicos, cuya observación directa en condiciones experimentales controladas presenta grandes dificultades.

A diferencia de los enfoques publicados, como González y González [4], centrados en cálculos *ab initio*, este trabajo propone un modelo complementario, capaz de emular los resultados obtenidos por esos métodos con un coste computacional significativamente menor. Mientras que su simulación estaba constituida por aproximadamente 3000 átomos de galio, en este trabajo se han utilizado configuraciones generadas mediante simulaciones con un total de 13.824 átomos, lo que proporciona una base de datos más amplia y representativa para el modelo de aprendizaje automático. Aunque el enfoque basado en ML requiere una base de datos inicial, su potencial para acelerar el proceso de estudio y diseño de nuevos materiales es evidente.

Si bien los resultados obtenidos son satisfactorios, a excepción de lo ya comentado para el cálculo de la reflectividad en presencia de oxígeno, es importante reconocer que todo modelo es una aproximación, y siempre existen formas de perfeccionar la representación del sistema. La aproximación más ruda se ha hecho para el cálculo de la reflectividad, donde se introduce una simplificación importante al suponer una distribución esférica de la densidad electrónica en torno al átomo. En el caso del galio líquido, esta modelización podría ser aceptable, ya que, a pesar de la falta de estructura cristalina, la distribución electrónica sigue siendo relativamente estable y puede describirse de forma aproximada mediante funciones gaussianas. Sin embargo, en el caso de la oxidación, donde los átomos se ionizan para formar enlaces, esta aproximación pierde validez. Durante este proceso, la transferencia de electrones y la formación de especies cargadas alteran sustancialmente la distribución electrónica, generando interacciones más complejas que no pueden ser

capturadas distribuciones esféricas.

Además, los coeficientes de los factores de forma aproximados (2.3.5) corresponden a átomos neutros de galio y oxígeno, cuando en realidad, durante el proceso de oxidación, estos elementos se ionizan para formar enlaces químicos. Este hecho introduce una fuente de error adicional, ya que la distribución electrónica real del sistema puede diferir significativamente de la estimada a partir de átomos aislados. Una mejora razonable sería emplear factores de forma ajustados al estado químico local.

Alternativamente, se podría utilizar un modelo de ML que prediga la densidad electrónica entrenado a partir de datos DFT, tal y como se hizo con la densidad iónica. Así se evita hacer uso de los factores de forma, y con ello de las aproximaciones mencionadas anteriormente.

A continuación se proponen algunas consideraciones que podrían contribuir a representar con mayor fidelidad el comportamiento del sistema, y que podrían ser objeto de estudio futuro tomando como punto de partida el presente trabajo:

- **Dependencia con la temperatura:** Estudiar la evolución del sistema a diferentes temperaturas ayudaría a entender mejor la organización de las capas superficiales y posibles transiciones estructurales. Esto ya fue hecho para el Ga por González y González [4] con técnicas *ab initio*.
- **Aleaciones:** Una extensión natural sería considerar aleaciones de galio con otros metales, para estudiar cómo se modifican las propiedades estructurales y electrónicas en presencia de nuevos componentes, lo cual es especialmente relevante en aplicaciones tecnológicas. De nuevo, esto fue simulado con técnicas *ab initio* por González y González [21], con el estudio de la aleación Ga-In.
- **Cálculo del perfil intrínseco:** Aislaría la estructura local eliminando el efecto de ondas capilares.
- **Modelo de ML para densidad electrónica:** Facilitaría la comparación directa con medidas experimentales como la reflectividad.

Apéndice A

Tablas

Tabla A.1: Parámetros a_i , b_i y constante c para Ga y O, tomadas de [13].

Elemento	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	c
Ga	15.2354	3.0669	6.7006	0.2412	4.3591	10.7805	2.9623	61.4135	1.7189
O	3.0485	13.2771	2.2868	5.7011	1.5463	0.3239	0.8670	32.9089	0.2508

Tabla A.2: Coordenada z de los mínimos del perfil de densidad iónica, y los límites del *bulk* del Ga para cada superficie.

Mínimo	1	2	3	4	Bulk
Posición sup. Izq. / Å	61.52	63.87	66.42	68.89	80
Posición sup. Dcha. / Å	204.28	201.92	199.34	196.72	187

Tabla A.3: Coordenada z de los máximos del perfil de densidad iónica del Ga para cada superficie.

Máximo	1	2	3
Posición sup. Izq. / Å	62.56	65.10	67.66
Posición sub. Dcha. / Å	203.19	200.60	198.092

Tabla A.4: Posiciones del límite de la capa de óxido en cada interfaz y espesores de capa para el Ga líquido. z_{jk} denota la posición del extremo j (izquierdo, i o derecho, d) de la capa de óxido en la superficie k (izquierda, i , o derecha, d), y Δo_k la anchura del óxido en la superficie k . También se muestra el promedio de la anchura del óxido de las dos superficies Δo

Instante temporal / ns	Superficie Izquierda			Superficie Derecha			$\Delta o / \text{\AA}$
	$z_{ii} / \text{\AA}$	$z_{id} / \text{\AA}$	$\Delta o_i / \text{\AA}$	$z_{di} / \text{\AA}$	$z_{dd} / \text{\AA}$	$\Delta o_d / \text{\AA}$	
0.2	59.00	63.00	4.00	203.00	206.00	3.00	3.50
0.4	58.00	64.00	6.00	202.60	206.90	4.30	5.15
0.6	56.90	65.00	8.10	201.65	207.40	5.75	6.93
0.8	56.37	66.42	10.05	200.00	209.00	9.00	9.53
1.0	56.00	66.57	10.57	199.60	210.50	10.90	10.74
1.4	56.00	66.60	10.60	199.20	209.64	10.44	10.52
1.8	55.70	67.10	11.40	198.13	210.15	12.02	11.71
2.2	55.69	68.25	12.56	197.00	210.60	13.60	13.08
2.6	55.89	69.17	13.28	197.67	211.28	13.61	13.45
3.0	55.85	69.28	13.43	196.43	211.95	15.52	14.48

Bibliografía

- [1] Y. Mishin. “Machine-learning interatomic potentials for materials science”. En: *Acta Materialia* 214 (2021), pág. 116980. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.116980](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116980).
- [2] Mark P. D’Evelyn y Stuart A. Rice. “Structure in the density profile at the liquid-metal-vapor interface”. En: *Physical Review Letters* 47.25 (1981), págs. 1844-1847. DOI: [10.1103/PhysRevLett.47.1844](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1844).
- [3] M. J. Regan et al. “X-ray reflectivity studies of liquid metal and alloy surfaces”. En: *Physical Review B* 55.23 (1997), págs. 15874-15884. DOI: [10.1103/PhysRevB.55.15874](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.15874).
- [4] Luis E. González y David J. González. “Structure and dynamics of bulk liquid Ga and the liquid-vapor interface: An ab initio study”. En: *Phys. Rev. B* 77 (6 feb. de 2008), pág. 064202. DOI: [10.1103/PhysRevB.77.064202](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.064202). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.064202>.
- [5] M. J. Regan et al. “X-ray study of the oxidation of liquid-gallium surfaces”. En: *PHYSICAL REVIEW B* 55.16 (abr. de 1997), págs. 10787-10790.
- [6] Krista G. Steenbergen, Stephanie Lambie y Nicola Gaston. “Discerning order from chaos: characterising the surface structure of liquid gallium”. En: *Materials Horizons* 12 (2025), pág. 1314. DOI: [10.1039/d4mh01415d](https://doi.org/10.1039/d4mh01415d).
- [7] M. P. D’Evelyn y S. A. Rice. En: *Physical Review Letters* 47 (1981), págs. 1844-1847. DOI: [10.1103/PhysRevLett.47.1844](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1844).
- [8] O. M. Magnussen et al. “X-ray reflectivity measurements of surface layering in liquid mercury”. En: *Physical Review Letters* 74.22 (1995), pág. 4444.
- [9] X. Zhao et al. “Liquid-vapor interface of metals: A first-principles study”. En: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), pág. 245701. DOI: [10.1103/PhysRevLett.94.245701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.245701).
- [10] E. Chacón y P. Tarazona. “Intrinsic profiles beyond the capillary wave theory: A Monte Carlo study”. En: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), pág. 166101. DOI: [10.1103/PhysRevLett.87.166101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.166101).
- [11] Joao Batista Souza Junior et al. “Pair Distribution Function Obtained from Electron Diffraction: An Advanced Real-Space Structural Characterization Tool”. En: *Matter* 4 (2021), págs. 441-460.
- [12] S. K. Sinha et al. “X-ray and neutron scattering from rough surfaces”. En: *Phys. Rev. B* 38 (4 ago. de 1988), págs. 2297-2311. DOI: [10.1103/PhysRevB.38.2297](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.2297). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.2297>.

- [13] Peter Hadley. *Atomic Form Factors*. <https://lampz.tugraz.at/~hadley/ss1/crystalldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php>. Accessed: 2025-06-08. 2023.
- [14] C.Y. Su et al. “Photoemission studies of room-temperature oxidized Ga surfaces”. En: *Surface Science* 118.1 (1982), págs. 248-256. ISSN: 0039-6028. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90026-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90026-7). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602882900267>.
- [15] Zhichao Li et al. “Unique Porous Oxide Shell on Liquid Gallium Nanoparticles”. En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 17.11 (2025). PMID: 40026155, págs. 17558-17568. DOI: [10.1021/acsami.4c22371](https://doi.org/10.1021/acsami.4c22371). eprint: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c22371>. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c22371>.
- [16] P. Hohenberg y W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. En: *Physical Review* 136.3B (1964), B864-B871. DOI: [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [17] W. Kohn y L. J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. En: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133-A1138. DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [18] Jörg Behler y Michele Parrinello. “Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces”. En: *Physical Review Letters* 98.14 (2007), pág. 146401. DOI: [10.1103/PhysRevLett.98.146401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146401). URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146401>.
- [19] National Institute of Standards and Technology (NIST). *NIST Chemistry WebBook, Fluid Properties of Oxygen (CAS 7782-44-7), Isothermal Data*. https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=mol%2Fm3&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=uPa*s&STUnit=N%2Fm2&Type=IsoTherm&RefState=DEF&Action=Page&ID=C7782447. Accessed 14 July 2025. 2025.
- [20] Luis E. González, David J. González y M. J. Stott. “Surface structure in simple liquid metals: An orbital-free first-principles study”. En: *Phys. Rev. B* 74 (1 jul. de 2006), pág. 014207. DOI: [10.1103/PhysRevB.74.014207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.014207). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.014207>.
- [21] Luis E. González y David J. González. “Structure of the liquid-vapor interfaces of Ga, In and the eutectic Ga-In alloy-an ab initio study”. En: *Phys Condens Matter*. 20 (2008). DOI: [10.1088/0953-8984/20/11/114118](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/11/114118).
- [22] M. J. Regan et al. “Capillary-wave roughening of surface-induced layering in liquid gallium”. En: *Physical Review B* 54.14 (1996), págs. 9730-9733. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.9730>.
- [23] Johan Åhman, Göran Svensson y Jörgen Albertsson. “A reinvestigation of -gallium oxide”. En: *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* 52 (1996), págs. 1336-1338. DOI: [10.1107/S0108270196001548](https://doi.org/10.1107/S0108270196001548).
- [24] Beatriz G. del Rio y Luis E. González. “Depth-dependent dynamics of liquid metal surfaces with first principles simulations”. En: *Acta Materialia* 198 (2020), págs. 281-289. ISSN: 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.07.071>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645420305917>.