



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**PROPIEDADES ESTÁTICAS, DINÁMICAS Y ELECTRÓNICAS DEL METAL Ce
EN FASE LÍQUIDA. ESTUDIO DE PRIMEROS PRINCIPIOS**

Autor:

Pablo Gómez Villamayor

Tutores:

Beatriz González del Río & David José González Fernández

Julio de 2025

PROPIEDADES ESTÁTICAS, DINÁMICAS Y
ELECTRÓNICAS DEL METAL Ce EN FASE
LÍQUIDA.

ESTUDIO DE PRIMEROS PRINCIPIOS

Pablo Gómez Villamayor ©
pablogv2001@gmail.com

TRABAJO FIN DE GRADO:
Propiedades estáticas, dinámicas y electrónicas del metal Ce en fase líquida.
Estudio de primeros principios
Grado en Física. Universidad de Valladolid

LUGAR: Valladolid
FECHA: Julio de 2025

*“Pero un día leí que para los fotones no pasa el tiempo
Traté de convertirme en un hombre de masa cero”*

Fernando Valero Casanova a.k.a. Ozelot

A mi familia: Pablo José, María Luisa, Javier, Alberto, Laura y Amanda.

*Me habéis enseñado que
“En esta vida todo viene y va. Y luego nada es para tanto”
Amaia Romero*

*Pero, sobre todo, que
“La vida puede ser maravillosa”
Andrés Montes*

*Gracias por haberme acompañado hasta aquí.
No habría sido capaz sin vosotros.
Os quiero.*

ABSTRACT

Rare earth elements constitute a group of chemical elements with highly interesting characteristics. Their electronic configurations endow them with unique properties, which are exploited in a wide range of applications, including technological, energy-related, and medical fields. Within this group, cerium (Ce) stands out due to its abundance and potential uses. This work presents a study on several static and dynamic properties of liquid cerium at a temperature slightly above its melting point. An interatomic potential based on machine learning (ML) has been developed, trained on data obtained from *ab-initio* calculations (DFT+U). Static structural properties, coordination number, and isothermal compressibility were evaluated. Regarding the dynamics, the self-diffusion coefficient, dispersion relation, adiabatic sound velocity, and shear viscosity were computed. Overall, the results show good agreement with the limited experimental data available in the literature.

Key words: *Molten cerium, Ce, density functional theory, DFT, ab-initio calculations, AIMD, machine learning, ML, neural network, NN.*

.....

RESUMEN

Las tierras raras constituyen un grupo de elementos químicos con características muy interesantes. Sus configuraciones electrónicas les confieren propiedades únicas, que se utilizan en múltiples aplicaciones: tecnológicas, energéticas, médicas, etc. Dentro de este grupo, el cerio (Ce) posee especial relevancia, por su abundancia y potenciales usos. Se presenta un estudio sobre propiedades estáticas y dinámicas de este metal en su estado líquido, a una temperatura ligeramente superior a la de fusión. Se ha construido un potencial interatómico basado en métodos de aprendizaje automático (ML), entrenado con datos procedentes de cálculos *ab-initio* (DFT con corrección Hubbard). Se obtuvieron datos sobre la estructura estática del material, el número de coordinación y la compresibilidad isoterma. En relación a la dinámica, se calculó el coeficiente de auto-difusión, la relación de dispersión, la velocidad adiabática del sonido y la viscosidad de cizalladura. En general, los resultados muestran buen acuerdo con los escasos valores disponibles en la bibliografía.

Palabras clave: *Cerio líquido, Ce, teoría del funcional de la densidad, cálculos ab-initio, aprendizaje automático, ML, redes neuronales, NN.*

Índice general

Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XI
Introducción	1
Introducción histórica	3
Motivación	6
Relación con materias del Grado en Física	8
1. Fundamento teórico	9
1.1. Propiedades estáticas	10
1.2. Propiedades de dinámica monoparticular	14
1.3. Propiedades de dinámica colectiva	17
2. Método computacional	21
3. Resultados y discusión	25
3.1. Estática	26
3.2. Dinámica partícula individual	30
3.3. Dinámica colectiva	33
4. Conclusiones	39
Bibliografía	41
I. Apéndice	49
DFT	49
Machine learning. Redes neuronales	53
II. Anexo. Repositorio	61
Índice de notación	63
Índice de términos	67

Índice de figuras

Introducción

1. Línea temporal sobre el estudio del cerio 3

Capítulo 3

- 3.1. Función de distribución radial, $g(r)$ 26
- 3.2. Función de distribución de pares, $G(r)$ 27
- 3.3. Factor de estructura estático, $S(q)$ 28
- 3.4. Función de autocorrelación de velocidades normalizada, $\frac{Z(t)}{Z(t=0)}$ 30
- 3.5. Desplazamiento cuadrático medio, $R^2(t)$ 31
- 3.6. Función de scattering intermedio normalizada, $\frac{F(q,t)}{F(q,t=0)}$ 33
- 3.7. Factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$ 34
- 3.8. Relación de dispersión, $\omega = c_s q$ 35
- 3.9. Coeficiente de viscosidad de cizalladura generalizado, $\tilde{\eta}(q)$. . 37

Apéndice

- I.1. Esquema de una red neuronal genérica 56
- I.2. Esquema de nuestra red neuronal 60

Índice de tablas

Capítulo 2

2.1. Parámetros de las simulaciones AIMD y ML	22
---	----

Capítulo 3

3.1. Número de coordinación	28
3.2. Coeficiente de compresibilidad isotérmico	29
3.3. Coeficientes de auto-difusión	32
3.4. Coeficiente de auto-difusión. Resultado final	32
3.5. Velocidad del sonido	35
3.6. Viscosidad de cizalladura	37

Introducción

El presente Trabajo de Fin de Grado (TFG) pretende abordar el estudio del metal cerio (Ce) en su fase líquida. A partir de simulaciones de Machine Learning (ML), basadas cálculos de primeros principios (*ab-initio*), se estudian propiedades estáticas y dinámicas del cerio. De este modo, se obtienen resultados sobre varias propiedades de interés¹, que son comparadas con valores experimentales y semiempíricos.

La exposición del trabajo se persigue rigurosa y formal, de forma que se reflejen las capacidades alcanzadas durante el transcurso de los estudios del grado. El contenido del trabajo se estructura como sigue:

En primer lugar, se presenta un capítulo introductorio sobre el metal cerio. Tras la presente [introducción general](#), se incluyen tres secciones adicionales. Primeramente, se realiza una breve [introducción histórica](#) sobre el cerio. A continuación, se explica la [motivación](#) del trabajo. El capítulo concluye comentando la [relación](#) del trabajo con diversas [materias del Grado en Física](#) en la Universidad de Valladolid.

La parte central del TFG la conforman los tres siguientes capítulos: en el [capítulo 1](#) se recogen los resultados teóricos necesarios en el desarrollo del trabajo. Se presentan las magnitudes esenciales para estudiar propiedades estáticas y dinámicas, y se explican los métodos de cálculo seguidos para la obtención de los resultados; en el [capítulo 2](#) se explica el proceso computacional seguido en nuestras simulaciones; el [capítulo 3](#) incluye la presentación de los resultados obtenidos, así como su comparativa con valores experimentales o semiempíricos, disponibles en la bibliografía.

Tras ello, el [capítulo 4](#) recoge las conclusiones del trabajo.

¹ Compresibilidad isoterma, coeficiente de auto-difusión, velocidad del sonido y viscosidad.

INTRODUCCIÓN

Por motivos de extensión, se ha decidido omitir la base teórica de los métodos computacionales en el cuerpo del trabajo. Sin embargo, se ha considerado que esta información posee gran interés. Por ello, se ha incluido en forma de [apéndice](#). Dicho apéndice ha sido dividido en dos secciones. En primer lugar, se introduce brevemente la teoría del funcional densidad ([DFT](#)²). Tras esto, se concluye presentando el fundamento teórico de las redes neuronales ([NN](#)³).

En cuanto a las ilustraciones que aparecen en el trabajo, todas ellas son de elaboración propia, salvo que se mencione explícitamente lo contrario. El [índice de figuras](#) permite su rápida localización en el texto. Para su elaboración se han utilizado $\text{\LaTeX}$ y *XMGrace*. A fin de ofrecer un mayor nivel de detalle, se ha habilitado un repositorio de *GitHub* , que complementa el contenido del trabajo. En él se han recopilado todas las representaciones gráficas presentadas en el texto. El lector que desee acceder al repositorio puede hacerlo acudiendo al [anexo](#).

Para la elaboración del trabajo, han sido consultadas diversas referencias bibliográficas. Para agilizar la consulta, junto a cada resultado experimental se ha citado la correspondiente referencia. Además de las referencias completas, el lector interesado podrá encontrar en la [bibliografía](#) las páginas del trabajo en que se ha citado cada una de ellas.

Para cerrar el trabajo se han incluido un [índice de notación](#) y un [índice alfabético de términos](#). Estas dos últimas secciones buscan la completitud del texto, así como facilitar su lectura. Con este mismo fin, se han añadido múltiples hipervínculos, lo cual agiliza la navegación por el documento si se consulta en formato electrónico. Por ejemplo, para regresar al [índice de contenidos](#) desde cualquier lugar del documento, basta pulsar el número de página.

Finalmente, cabe mencionar que el contenido de elaboración propia del trabajo es de libre uso. Tanto imágenes como resultados pueden ser utilizados por cualquier persona interesada, citando correspondientemente el trabajo original:

“Gómez Villamayor, Pablo. *Propiedades estáticas, dinámicas y electrónicas del metal Ce en fase líquida. Estudio de primeros principios*. Trabajo de Fin de Grado. Grado en Física. Universidad de Valladolid. Julio de 2025”.

² Siglas en inglés de *density functional theory*.

³ Siglas en inglés de *neural network*.

Introducción histórica

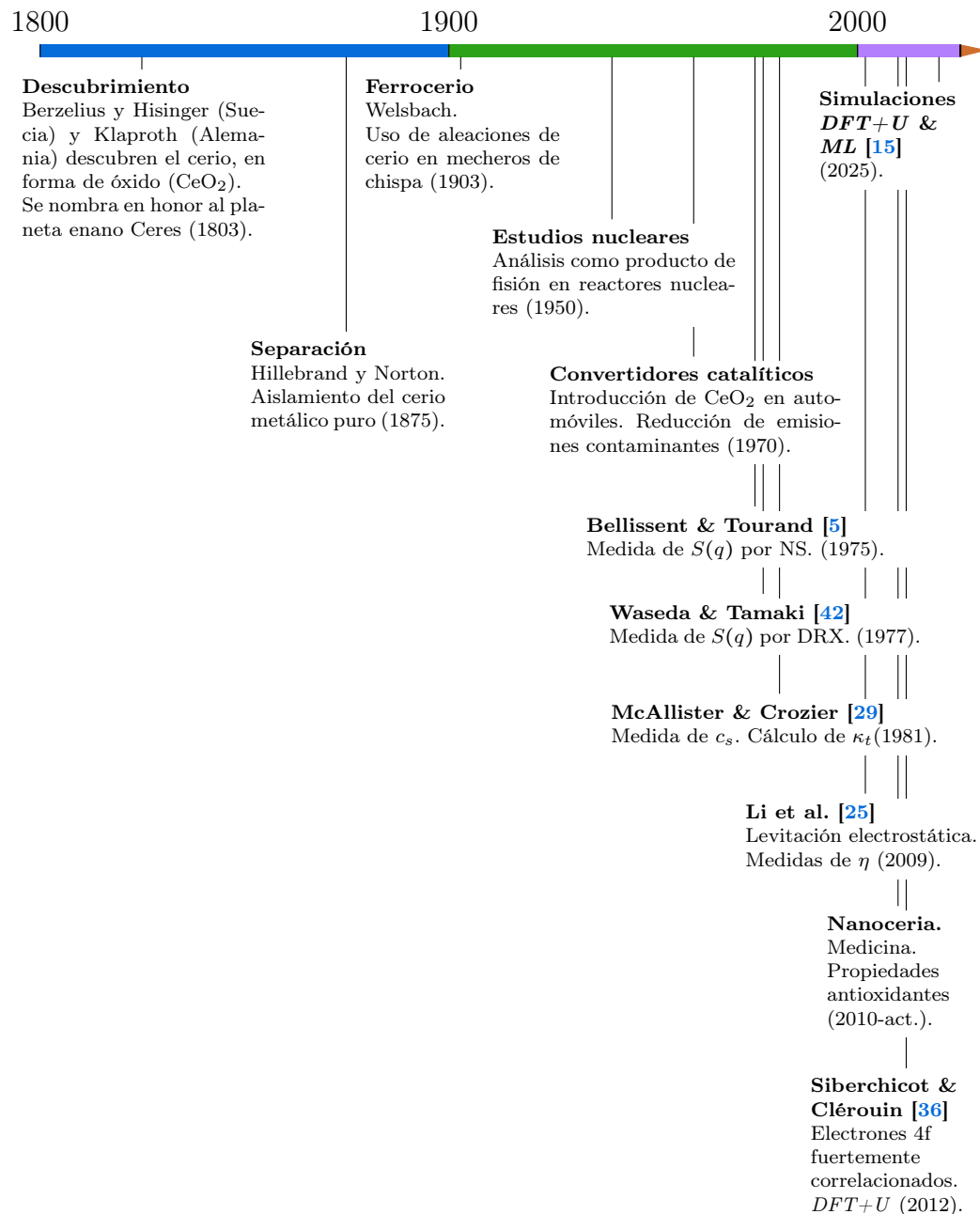


Figura 1: Línea temporal de sucesos relevantes en el estudio del cerio. Elaboración propia (L^AT_EX).

INTRODUCCIÓN

Para introducir la sección, se presenta una línea temporal sobre el avance en el estudio del cerio. Esta incluye diversas aplicaciones históricas del material, así como las principales investigaciones realizadas hasta el momento sobre su fase líquida.

En el siglo XVIII se identificó un mineral inusual llamado “gadolinita” en Ytterby, Suecia, que contenía óxidos de elementos aún desconocidos. Estos nuevos “metales de tierras raras” resultaron ser 17 elementos⁴ con propiedades químicas semejantes: son metales pesados plateados, blandos, de alta densidad y que exhiben principalmente estados de oxidación +3. El término “tierra rara” es algo confuso: realmente no son elementos escasos, pero tardaron mucho tiempo en aislarse. Concretamente, el cerio es el vigesimoquinto (25º) elemento más abundante en la corteza terrestre, siendo más abundante que el cobre, por ejemplo. Pese a ser comunes en la corteza terrestre, se hallan en baja concentración en minerales, lo que dificulta su obtención. Las tierras raras poseen aplicaciones tecnológicas de gran relevancia, entre las que destacan: imanes permanentes, óptica láser, vidrios especiales, componentes electrónicos, fertilizantes y, muy especialmente, en catalizadores industriales.

El cerio fue el primer lantánido descubierto. En 1803 J. J. Berzelius y W. Hisinger lo identificaron en Suecia. Independientemente, M. H. Klaproth lo detectó simultáneamente en Alemania. Inicialmente, se obtuvo como en su forma de óxido (CeO_2), conocido como “ceria”. Hubo que esperar hasta 1875, cuando W. F. Hillebrand logró aislar el cerio metálico puro mediante métodos de reducción química. Posteriormente, en 1903, C. A. Welsbach desarrolló el “ferrocerio”: una aleación de cerio y otros lantánidos que, al ser raspada, produce chispas, gracias a la baja temperatura de ignición del cerio. Así, el ferrocerio fue utilizado en mecheros de chispa.

En el siglo XX el cerio adquirió nuevas aplicaciones. Tras la Segunda Guerra Mundial se exploraron sus isótopos radiactivos⁵ en estudios nucleares, debido a que aparecía como producto de fisión nuclear. Más tarde, en la década de 1970, el óxido de cerio comenzó a utilizarse en los convertidores catalíticos de automóviles, para reducir emisiones, ya que el CeO_2 almacena y libera oxígeno eficientemente. En ese mismo período se realizaron los primeros estudios experimentales sobre las propiedades físicas del cerio líquido. En concreto, se midió su factor de estructura, $S(q)$, por dispersión de neutrones

⁴ La serie de los lantánidos, junto con el escandio y el itrio.

⁵ Como el ^{144}Ce .

(NS^6 , [5]) y por difracción de rayos X (DRX , [42]). Posteriormente, McAlister y Crozier ([29], 1981) determinaron la velocidad del sonido del Ce líquido, y dedujeron sus compresibilidades adiabática e isoterma. Más recientemente, en 2009, Li et al. ([25], 2009) usaron técnicas de levitación electrostática para medir la viscosidad y tensión superficial del cerio fundido.

Las investigaciones del cerio continúan en la actualidad con enfoques innovadores. Desde 2010 se ha potenciado el estudio de nanocristales de óxido de cerio⁷ en biomedicina, por sus propiedades antioxidantes y antibacterianas. Gracias a su capacidad redox (Ce^{3+}/Ce^{4+}), estos nanocristales pueden neutralizar radicales libres. Diversos estudios como [22], [18], [37] muestran posibles aplicaciones en terapia contra el cáncer, regeneración de tejidos y otros usos biomédicos prometedores. La investigación de su aplicación contra enfermedades crónicas degenerativas continúa en la actualidad [31].

Paralelamente, el modelado teórico del cerio continúa avanzando, aunque los estudios siguen siendo escasos. El cerio presenta electrones 4f, fuertemente correlacionados. Esto exige utilizar métodos avanzados para su estudio, como el $DFT+U^8$, para describir adecuadamente su estructura electrónica [36], [21].

Recientemente han comenzado a aplicarse técnicas de aprendizaje automático para predecir propiedades y estructuras de compuestos en los que el cerio está presente [44]. Del mismo modo, el avance de estas técnicas de ML favorece el progreso en el estudio de propiedades físicas de las tierras raras en su fase líquida [15], un campo apenas estudiado hasta el momento.

⁶ Siglas en inglés de *neutron scattering*.

⁷ También conocidos como “nanoceria”.

⁸ Esto es, DFT con corrección Hubbard.

Motivación

Las tierras raras, o RE ⁹, poseen configuraciones electrónicas (orbitales 4f parcialmente llenos) que les confieren propiedades únicas que se explotan en multitud de tecnologías: pantallas y dispositivos electrónicos, imanes potentes, láseres, procesos catalíticos, etc.

A nivel electrónico, estos elementos se caracterizan por una configuración de capa $4f^n$, donde n aumenta desde 0, en el lantano, hasta 14, en el lutecio. Las capas externas $6s$ (2 electrones) y $5d$ (usualmente 1 electrón) también contribuyen a la banda de conducción.

Como ya comentamos en la sección previa, sus aplicaciones son muy diversas. Además de las ya citadas, destacan otras como generación de energía limpia¹⁰ o automoción¹¹. De este modo, las tierras raras poseen gran importancia industrial en la actualidad.

Sin embargo, la información experimental disponible sobre tierras raras en estado líquido es muy limitada. Como se mencionó anteriormente, las mediciones estructurales de metales de tierras raras fundidos datan de hace décadas. Los factores de estructura estática $S(q)$ se obtuvieron en los años 1970, por dispersión de neutrones y difracción de rayos X. Desde entonces, no se han realizado nuevos experimentos en estos sistemas. Más aún, el factor de estructura dinámico $S(q, \omega)$ de líquidos como el cerio nunca ha sido medido experimentalmente.

De igual modo, apenas se conocen coeficientes de transporte fundamentales en el estado líquido: sólo se han medido velocidades del sonido y viscosidades de cizalladura en los metales líquidos cerio (l-Ce) y praseodimio (l-Pr). Sin embargo, aún no se han determinado experimentalmente sus coeficientes de auto-difusión. En resumen, la mayor parte de los datos experimentales estructurales y dinámicos proviene de estudios pioneros de los 70, y es escasa o inexistente para propiedades como $S(q, \omega)$ o la difusión atómica. Esta carencia de datos resalta la importancia de recurrir a métodos teóricos y simulaciones computacionales para obtener información fiable sobre la estructura, la dinámica y las propiedades electrónicas de estos líquidos.

⁹ Siglas en inglés de *rare earths*.

¹⁰ Se utilizan en imanes para aerogeneradores o cátodos de baterías eléctricas.

¹¹ Uso en catalizadores y componentes de vehículos híbridos.

Dentro de este contexto, el cerio líquido merece una atención especial. El cerio es el lantánido más abundante, y ya hemos comentado su gran relevancia en la industria. Desde el punto de vista científico, el cerio es emblemático dentro de los lantánidos: presenta fenómenos electrónicos complejos, como la transición isoestructural γ - α en fase sólida¹², que lo convierten en un caso de estudio paradigmático. Por todo lo mencionado hasta ahora, conocer las propiedades fundamentales del cerio en fase líquida es interesante. Además, el avance en su estudio podría mejorar los procesos de extracción y reciclaje de tierras raras:

En 2021, la extracción de *RE* a nivel global alcanzó aproximadamente las 280 000 toneladas métricas, una cifra 32 veces superior a la de mediados de los años 50 [43]. La explicación de este hecho es clara, por las ya comentadas aplicaciones de estos materiales en tecnologías modernas. Las estimaciones indican que para 2040 será necesaria una cantidad entre 3 y 7 veces superior a la actual. La extracción de tierras raras no consiste en minas concentradas, sino que requiere procesar grandes volúmenes de mineral, usando métodos físicos y químicos intensivos. Esto genera residuos tóxicos y pequeños volúmenes de desechos radiactivos que deben gestionarse adecuadamente [7]. De este modo, conocer mejor las propiedades del Ce, en especial en estado líquido, puede contribuir a un uso más sostenible y eficiente de estos materiales [32].

Debido a la escasez de datos experimentales recientes y a la alta reactividad de estos metales a elevada temperatura, el uso de simulaciones se presenta como una vía eficiente y prometedora para su estudio. Los métodos *ab initio*, basados en teoría del funcional de densidad (DFT), permiten modelar la estructura atómica y las propiedades electrónicas con gran exactitud. No obstante, resultan computacionalmente costosos para tiempos largos y sistemas de gran tamaño. De este modo, las técnicas DFT imponen ciertas restricciones en el tiempo de las simulaciones¹³, y en el tamaño del sistema bajo estudio¹⁴. Sin embargo, estas restricciones son compensadas por la exactitud de los resultados [15].

Por el contrario, existen magnitudes físicas cuya determinación precisa requiere un tamaño del sistema mucho mayor, y unas escalas de tiempo que no son actualmente accesibles por medio de simulaciones de dinámica

¹² Asociada a la electrónica 4f.

¹³ Del orden de decenas de ps.

¹⁴ Centenas de átomos.

INTRODUCCIÓN

molecular *ab-initio* (AIMD). Afortunadamente, los avances en técnicas de ML permiten superar estas limitaciones [14]. Tomando como base de datos un conjunto de configuraciones atómicas, previamente evaluadas mediante simulaciones AIMD, se ha desarrollado un potencial interatómico basado en redes neuronales. Este potencial admite mayor tamaño del sistema¹⁵ y tiempo de simulación. El enfoque híbrido AIMD+ML, seguido en el presente trabajo, ofrece resultados con precisión de nivel *ab initio* y, al mismo tiempo, nos permite acceder a la escala hidrodinámica. Es decir, al límite $q \rightarrow 0$. En consecuencia, se han logrado determinar propiedades colectivas, difíciles de obtener únicamente con DFT.

Relación con materias del Grado en Física

Desde un punto de vista académico, este trabajo guarda estrecha relación con diversas asignaturas del Grado en Física. A nivel teórico, son esenciales los conocimientos adquiridos en “Física Cuántica” y “Física Estadística”, de tercer curso; “Mecánica Cuántica” y “Física del Estado Sólido”, de cuarto curso. Desde una perspectiva práctica, se trata de un trabajo principalmente computacional. De este modo, las técnicas y rudimentos de “Física Computacional”, de primer curso, resultaron fundamentales. Por otro lado, en relación al cálculo de errores y análisis de resultados, las asignaturas de “Técnicas Experimentales en Física I-IV” fueron de suma importancia.

¹⁵ Es decir, mayor número de átomos.

Fundamento teórico

En el presente capítulo vamos a introducir las magnitudes esenciales para el estudio de sistemas líquidos. La exposición se dividirá en tres secciones: [propiedades estáticas](#), [propiedades dinámicas de una partícula individual](#) y [propiedades dinámicas colectivas](#). En cada sección se introducirán y explicarán las correspondientes magnitudes físicas, y se realizarán los desarrollos teóricos necesarios.

Por extensión, nos limitaremos a realizar un desarrollo teórico breve, incluyendo únicamente la parte esencial para nuestro trabajo. El lector interesado podrá encontrar una exposición más detallada en el libro de Hansen y McDonald ([17], 2013). De este modo, en el tercer capítulo nos limitaremos a presentar los resultados obtenidos para el cerio líquido, sin explicaciones teóricas adicionales.

En primer lugar, se presentan las magnitudes más importantes en el estudio de los líquidos: densidad numérica y densidad de corriente.

La *densidad numérica*, viene dada por:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)), \quad (1.1)$$

donde $\mathbf{R}_i(t)$ denota la posición de la partícula i -ésima en el tiempo t y N es el número de partículas del sistema. La densidad numérica media se denota por ρ . En un fluido homogéneo, ρ denota la densidad macroscópica, $\rho = \frac{N}{V}$, siendo V el volumen total del fluido.

Por otra parte, la *densidad de corriente* se define como:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)), \quad (1.2)$$

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

donde $\mathbf{v}_i(t)$ es la velocidad de la partícula i -ésima en el tiempo t .

1.1. Propiedades estáticas

Análogamente al estudio de la estructura de los sólidos, es posible definir una función para sistemas líquidos que dé una idea de cómo se distribuyen los átomos alrededor de uno de referencia. En primer lugar, nos encontramos con la *función de distribución radial*.

1.1.1. Función de distribución radial: $g(\mathbf{r})$

Esta magnitud¹ tiene en cuenta las correlaciones espaciales, que aparecen en un sistema real debido al potencial de interacción. Se tiene que:

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (1.3)$$

siendo $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$.

Siendo rigurosos, realmente hemos definido $\rho g(\mathbf{r})$, que es una función de densidad de probabilidad. Esta representa la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia $r = |\mathbf{r}|$ de otra partícula.

De este modo, la función $g(\mathbf{r})$ permite determinar cuántas partículas j se encuentran a una distancia r de una partícula i . Para sólidos cristalinos, se obtendría una función formada por deltas de Dirac, pues estos materiales son medios ordenados, con átomos dispuestos periódicamente. Por el contrario, para materiales líquidos, $g(\mathbf{r})$ presentará picos más anchos y menos definidos, debido al desorden intrínseco a este tipo de sistemas. De esta forma, $g(\mathbf{r})$ da cuenta del grado de ordenamiento del material.

Como trabajamos con un sistema líquido², podemos eliminar la dependencia vectorial de la función, y denotarla simplemente por $g(r)$.

La FDR puede interpretarse del siguiente modo: si $g(r) = 1$, la densidad de probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r es igual a la densidad promedio del líquido. Si $g(r) > 1$, la densidad de probabilidad es

¹ Abreviada “FDR”.

² Por tanto, isótropo.

1.1. PROPIEDADES ESTÁTICAS

mayor a la promedio; y si $g(r) < 1$, es menor.

Para un líquido monoatómico denso, como es nuestro caso, se espera que la FDR tenga la siguiente forma: a distancias cortas, $g(r)$ tomará valores prácticamente nulos, debido a las altas energías necesarias para acercar los átomos entre sí; seguidamente, esperamos un crecimiento hasta un máximo, $r = r_{max}$, que será próximo al diámetro atómico. Dicho máximo se identifica con la distancia al átomo vecino más cercano; posteriormente, la función decrecerá hasta un primer mínimo $r = r_{min}$, que marca el límite del rango de primeros vecinos. Tras ello, se observará un segundo pico, correspondiente con la segunda capa de vecinos. Y así, sucesivamente. Las oscilaciones observadas a partir del primer pico son debidas a que los átomos del líquido se agrupan en clusters, análogas a las celdas de vecinos en materiales cristalinos. En contraposición a lo que ocurre en los sólidos, incluso en las zonas de baja probabilidad, existe cierta densidad de partículas. Este hecho es una diferencia evidente entre sólidos y líquidos, y permite que las posibilidades de difusión de una partícula aumenten en gran medida. Cabe mencionar que las oscilaciones de la FDR van disminuyendo, hasta que r sobrepasa el rango de correlaciones. Esto suele suceder a una distancia superior a varios diámetros atómicos. A partir de ese punto, se tiene $g(r)$ es aproximadamente igual a 1, lo que significa que el sistema se comporta como un continuo, sin estructura.

1.1.2. Función de distribución de pares: $G(r)$

A partir de la función de distribución radial, se define la llamada *función de distribución de pares* de la siguiente forma:

$$G(r) = 4\pi r^2 \rho g(r). \quad (1.4)$$

Esta función nos da información sobre el número de partículas encerradas dentro de una superficie esférica dada. Es decir, nos permite conocer a qué distancias es esperable encontrar átomos vecinos alrededor de un átomo dado.

Como ya comentamos, el primer máximo de $G(r)$ informa sobre la distancia más probable a la que encontraremos primeros vecinos. Esta distancia no es un valor concreto, sino que se distribuye en un rango de valores, debido al desorden de los sistemas líquidos. De esta manera, el primer mínimo de la función marca el límite de la primera capa de vecinos. Esto nos lleva directamente a introducir la siguiente magnitud relevante en el trabajo, el llamado *número de coordinación*.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1.3. Número de coordinación: NC

El número de coordinación se define como el número promedio de átomos vecinos en el primer entorno de coordinación de un átomo dado. En sistemas líquidos, donde no existe un orden cristalino de largo alcance, esta cantidad puede obtenerse integrando la función de pares, $G(r)$, hasta su primer mínimo:

$$NC = \int_0^{r_{\min}} G(r) dr. \quad (1.5)$$

La integral se evalúa numéricamente a partir de los datos obtenidos en las simulaciones. El valor de ρ se puede calcular directamente a partir del volumen simulado y el número total de átomos en la caja.

1.1.4. Factor de estructura estático: $S(\mathbf{q})$

La siguiente función esencial en nuestro estudio es el llamado **factor de estructura estático**, $S(\mathbf{q})$. Este se define en el espacio recíproco, del siguiente modo:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \rho(\mathbf{q}) \cdot \rho(-\mathbf{q}) \right\rangle, \quad (1.6)$$

siendo $\mathbf{q}$ el vector de onda, y $\rho(\mathbf{q})$ la transformada de Fourier de la densidad numérica³:

$$\rho(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i}. \quad (1.7)$$

De la misma forma que $g(\mathbf{r})$, el factor de estructura $S(\mathbf{q})$ da información sobre el ordenamiento de los átomos en el material.

En contraposición a la $g(\mathbf{r})$, $S(\mathbf{q})$ puede determinarse experimentalmente por difracción de rayos X o scattering de neutrones, midiendo la sección eficaz en función del ángulo de dispersión de las ondas incidentes. El análisis de los patrones de dispersión permite extraer información sobre la estructura a escala nanométrica.

Desarrollando la expresión (1.6) puede demostrarse ([13, pág. 9]) que:

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \rho \int \left[g(\mathbf{r}) - 1 \right] e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (1.8)$$

³ Definida en la ecuación (1.1).

1.1. PROPIEDADES ESTÁTICAS

Para sistemas isótropos, como el nuestro, el factor de estructura depende únicamente de $q = |\mathbf{q}|$. En este caso, escribimos $S(\mathbf{q}) = S(q)$. La ecuación (1.8) toma entonces la siguiente forma:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} dr. \quad (1.9)$$

A partir de esta expresión, podemos dar una interpretación del factor de estructura estático: Los picos de $S(q)$ indican la presencia de estructuras ordenadas o correlaciones en la distribución de partículas a ciertas longitudes de onda $2\pi/q$. La posición e intensidad de estos picos aportan información sobre la organización del líquido a nivel atómico o molecular. La forma de $S(q)$ en líquidos simples es muy parecida a la de $g(r)$. Se observa un pico de mayor amplitud en $q_{\text{máx}} \approx \frac{2\pi}{r_{\text{máx}}}$, siendo $r_{\text{máx}}$ la posición del primer máximo de $g(r)$. Tras esto, aparecen oscilaciones, que se atenúan a medida que q aumenta.

A pequeñas distancias r , es decir, grandes q , $g(r)$ es ínfimo. De esta forma, la contribución de la integral es prácticamente nula. En consecuencia $S(q) \rightarrow 1$.

Por otro lado, a grandes distancias r , tenemos que $q \rightarrow 0$. En esta zona, $S(q)$ refleja, en promedio, algunas características importantes de $g(r)$, entre ellas su comportamiento asintótico hacia la unidad: $g(r) \rightarrow 1$ para grandes distancias r .

Consecuentemente, se espera que $S(0)$ se relacione con alguna propiedad macroscópica del sistema.

1.1.5. Coeficiente de compresibilidad isotérmico: κ_T

Puede demostrarse [17] que:

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = \rho k_B T \kappa_T, \quad (1.10)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann y κ_T el coeficiente de compresibilidad isotérmico.

De esta forma, determinaremos la compresibilidad isoterma como:

$$\kappa_T = \frac{S(0)}{\rho k_B T}. \quad (1.11)$$

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

El valor de $S(0)$ se calculará realizando una extrapolación cuadrática de $S(q)$, cuya forma es:

$$S(q) = s_0 + s_2 \cdot q^2 \quad \Longleftrightarrow \quad S(0) \equiv s_0. \quad (1.12)$$

1.2. Propiedades de dinámica monoparticular

Tras introducirse las propiedades estáticas principales en el estudio de sistemas líquidos, se presentan a continuación las propiedades dinámicas. Dentro de estas, se diferencian dos tipos: aquellas referidas a la dinámica de una partícula individual y aquellas debidas al comportamiento colectivo del material.

Llamamos variables dinámicas a aquellas funciones que dan cuenta de magnitudes físicas que varían con el tiempo.

En primer lugar, nos centramos en el estudio de la dinámica monoparticular, en el que aparecen dos funciones clave: función de autocorrelación de velocidades, $Z(t)$, y desplazamiento cuadrático medio, $R^2(t)$. A través de ambas funciones puede determinarse el coeficiente de auto-difusión, D , magnitud que da cuenta de la facilidad que tiene un átomo para moverse por el material líquido. De esta forma, determinaremos dicho coeficiente con dos métodos diferentes, y analizaremos las posibles diferencias entre ellos.

1.2.1. Función de autocorrelación de velocidades: $Z(t)$

La *función de autocorrelación de velocidades*, $Z(t)$, se define como:

$$Z(t) = \frac{1}{3} \left\langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \right\rangle, \quad (1.13)$$

siendo $\mathbf{v}_i(t)$ la velocidad de una partícula i en un instante t , y donde $\langle \dots \rangle$ representa un promedio sobre partículas y orígenes temporales

$Z(t)$ es una medida de la proyección de la velocidad de la partícula i -ésima en tiempo t sobre su velocidad en el instante inicial, $t = 0$. Es decir, esta función representa la variación de la velocidad de una partícula al interaccionar con sus vecinos.

El valor de $Z(t = 0)$ puede deducirse del teorema de equipartición de la energía:

1.2. PROPIEDADES DE DINÁMICA MONOPARTICULAR

$$Z(0) = \frac{1}{3} \cdot \langle \mathbf{v}_i(0)^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \frac{3 k_B T}{m} = \frac{k_B T}{m}, \quad (1.14)$$

donde m denota la masa de un átomo de cerio:

$$m = \frac{P_{at}(\text{Ce})}{N_A}, \quad (1.15)$$

siendo $P_{at}(\text{Ce})$ el peso atómico del cerio y N_A el número de Avogadro. Los valores usados pueden consultarse en el [índice de notación](#).

Del mismo modo, la forma normalizada de la función se define como:

$$Z_N(t) = \frac{Z(t)}{Z(0)} = \frac{\langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}_i(0)^2 \rangle}. \quad (1.16)$$

Tenemos que $Z_N(t) = 1$ para $t = 0$. Tras esto, $Z_N(t)$ irá disminuyendo con el tiempo hasta llegar a 0, debido a las sucesivas colisiones que sufren los átomos unos contra otros: la velocidad va perdiendo dependencia respecto a la velocidad inicial. Un decaimiento rápido de $Z_N(t)$ implica que las velocidades de la partícula están poco correlacionadas entre sí, en distintos instantes de tiempo. Por otro lado, si el decaimiento es más pausado, existirá una mayor persistencia en las correlaciones de velocidad.

Para que el valor de $Z_N(t)$ llegue a 0, debe transcurrir un tiempo mayor que el tiempo de relajación del sistema líquido. Con todo, debemos observar que $Z_N(t) \rightarrow 0$ para tiempos largos ($t \rightarrow \infty$).

La función $Z(t)$ no puede medirse experimentalmente, pero el coeficiente de auto-difusión sí. De este modo, el cálculo de dicho coeficiente y su comparación con valores experimentales constituyen una vía de validación para modelos de sistemas líquidos. En nuestro caso, no existen datos experimentales para el cerio líquido. Únicamente disponemos de un valor calculado con fórmulas semiempíricas.

La relación entre $Z(t)$ y D es la siguiente:

$$D = \int_0^\infty Z(t) dt = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty Z_N(t) dt. \quad (1.17)$$

Tras introducir el desplazamiento cuadrático medio, podremos demostrar la expresión (1.17).

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.2.2. Desplazamiento cuadrático medio: $R^2(t)$

El *desplazamiento cuadrático medio* se define como:

$$R^2(t) = \left\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle. \quad (1.18)$$

Esta magnitud da cuenta de la distancia promedio recorrida por un átomo en un tiempo t , respecto de su posición inicial en $t = 0$.

Para tiempos pequeños, esta función sigue un comportamiento cuadrático, al comportarse el átomo como una partícula libre. Posteriormente, a tiempos mayores, el comportamiento se torna lineal, debido al gran número de choques producidos. Entonces, se dice que el átomo entra en fase de *comportamiento difusivo*.

1.2.3. Coeficiente de auto-difusión: D

El *coeficiente de auto-difusión*, D , es una medida de la rapidez con la que las partículas se dispersan en un fluido, debido al movimiento térmico aleatorio y a los choques con el resto de partículas del sistema.

La relación del coeficiente D con el desplazamiento cuadrático medio se debe a Einstein, y tiene la siguiente forma:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle = \frac{1}{6} \cdot \left[\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} (R^2(t)) \right]. \quad (1.19)$$

La expresión (1.19) es una consecuencia directa de la ley de difusión de Fick. De este modo, podemos calcular D a partir de la derivada de $R^2(t)$ respecto de t , evaluada a tiempos suficientemente largos.

Por otro lado, es posible determinar D a partir de $Z(t)$. Para ello, partimos de la expresión siguiente:

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t \mathbf{v}(t') dt'. \quad (1.20)$$

Tras esto, se eleva al cuadrado y se promedia la integral sobre todas las condiciones iniciales. Se sigue que:

1.3. PROPIEDADES DE DINÁMICA COLECTIVA

$$\begin{aligned}
\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle &= \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle \mathbf{v}(t_2) \cdot \mathbf{v}(t_1) \rangle \\
&= 3 \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 Z(t_2 - t_1) \\
&= 6 \int_0^t dt_1 \int_0^{t-t_1} dt_2 Z(t_2) \\
&= 6 \int_0^t d\tau (t - \tau) Z(\tau), \tag{1.21}
\end{aligned}$$

donde se han utilizado las propiedades de simetría respecto a la inversión temporal y la invarianza bajo traslaciones temporales. Finalmente, sustituyendo el desarrollo anterior en (1.19), se tiene que:

$$D = \int_0^\infty Z(t) dt. \tag{1.22}$$

Así, se recupera exactamente la expresión (1.17), que buscábamos demostrar.

La ecuación (1.22) es un ejemplo de las llamadas “fórmulas Green-Kubo”, que relacionan una magnitud macroscópica⁴ con la integral de una función microscópica de correlación.

1.3. Propiedades de dinámica colectiva

1.3.1. Función de scattering intermedio: $F(\mathbf{q}, t)$

La dinámica colectiva se estudia a través de la función de correlación temporal asociada con la dinámica de las fluctuaciones de densidad q -dependientes. Así, presentamos la **función de scattering intermedio**, $F(\vec{q}, t)$, cuya expresión es:

$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{q}, t) \cdot \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_l(0))} \right\rangle. \tag{1.23}$$

Igual que ocurría para las propiedades estáticas, en sistemas isótropos y homogéneos la dependencia vectorial con $\mathbf{q}$ se reduce al módulo. Así, escribiremos $F(q, t)$. Además, el factor de estructura estático se recupera como $F(q, 0) = S(q)$.

⁴ Y experimentalmente medible.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.3.2. Factor de estructura dinámico: $S(\mathbf{q}, \omega)$

Partiendo de $F(\mathbf{q}, t)$, y pasando al dominio de la frecuencia a través de la transformada de Fourier, se obtiene el **factor de estructura dinámico**, $S(\mathbf{q}, \omega)$:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{q}, t) e^{i\omega t} dt. \quad (1.24)$$

El factor de estructura dinámico puede ser medido experimentalmente a partir de *scattering* inelástico de neutrones y de rayos X [17], siendo proporcional a la sección transversal diferencial.

Además, integrando para todos los posibles valores de la frecuencia ω , se cumple que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{q}, \omega) d\omega = S(\mathbf{q}). \quad (1.25)$$

Es decir, se recupera el factor de estructura estático.

1.3.3. Relación de dispersión. Velocidad del sonido: c_s

Los picos laterales de $S(q, \omega)$ son un indicativo de excitaciones colectivas. Estos picos, que denotaremos por ω_M ⁵, definen una **relación de dispersión** que es, en cierto sentido, similar a las relaciones de dispersión de los fonones en un sólido. En el límite para vectores $\mathbf{q}$ pequeños, estas excitaciones son ondas de presión [2]. La teoría hidrodinámica predice que estas oscilaciones se propagan con una velocidad constante, c_s , que es la **velocidad adiabática del sonido** en dicho medio. De esta forma, la relación de dispersión toma la siguiente forma:

$$\omega_M = c_s q. \quad (1.26)$$

Así, a partir de los picos ω_M encontrados en nuestras simulaciones, hemos podido determinar la velocidad adiabática del sonido en el cerio líquido, en el límite para $\mathbf{q}$ pequeños. Concretamente, se obtuvo c_s como la pendiente de la relación de dispersión, al realizar un ajuste lineal con $|\mathbf{q}| \equiv q \rightarrow 0$.

⁵ El subíndice ‘ M ’ significa “máximo”.

1.3. PROPIEDADES DE DINÁMICA COLECTIVA

1.3.4. Corriente de partículas. Viscosidad: η

La siguiente variable dinámica relevante es la ***densidad de corriente de partículas***, $\mathbf{J}(\mathbf{q}, t)$. Esta es la transformada de Fourier de la densidad de corriente, $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$, definida en la expresión (1.2). De este modo:

$$\mathbf{J}(\mathbf{q}, t) = \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j(t) \cdot e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)}. \quad (1.27)$$

Es habitual descomponer esta magnitud en sus componentes longitudinal $\mathbf{J}_L(\mathbf{q}, t)$, paralela a $\mathbf{q}$, y transversal $\mathbf{J}_T(\mathbf{q}, t)$, perpendicular a $\mathbf{q}$. Tras esto, a partir de las corrientes longitudinal y transversal, se definen dos funciones de correlación:

$$C_L(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \mathbf{J}_L(\mathbf{q}, 0) \cdot \mathbf{J}_L(-\mathbf{q}, t) \right\rangle. \quad (1.28)$$

$$C_T(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{2N} \left\langle \mathbf{J}_T(\mathbf{q}, 0) \cdot \mathbf{J}_T(-\mathbf{q}, t) \right\rangle. \quad (1.29)$$

Como ya es habitual mencionar, trabajar en un sistema isótropo hace que desaparezca la dependencia de las funciones con el vector $\mathbf{q}$, limitándose esta al módulo, q .

A partir de la corriente transversal, puede determinarse la viscosidad de cizalladura del material, η . Con este fin, utilizando el formalismo *Mori-Zwanzig*, es posible definir un coeficiente de viscosidad de cizalladura generalizado, $\tilde{\eta}(q, z)$, que verifica [12, 13] la relación siguiente:

$$\tilde{C}_T(q, z) = \frac{k_B T}{m} \left[z + \frac{q^2}{\rho m} \tilde{\eta}(q, z) \right]^{-1}, \quad (1.30)$$

donde $\tilde{C}_T(q, z)$ denota la transformada de Laplace de $C_T(q, t)$.

Sustituyendo la expresión anterior en $z = 0$, se sigue que:

$$\frac{m}{k_B T} \tilde{C}_T(q, 0) = \left[\frac{q^2}{\rho m} \tilde{\eta}(q, 0) \right]^{-1}. \quad (1.31)$$

Por otro lado, es posible demostrar que la integral definida de $C_T(q, t)$, normalizada a su valor inicial, verifica:

$$I \equiv \int_0^\infty \frac{C_T(q, t)}{C_T(q, 0)} dt = \frac{m}{k_B T} \tilde{C}_T(q, 0). \quad (1.32)$$

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

De este modo, igualando las expresiones (1.31) y (1.32), se sigue que:

$$\tilde{\eta}(q) \equiv \tilde{\eta}(q, 0) = \frac{\rho}{q^2} \frac{m}{I} . \quad (1.33)$$

Extrapolando la expresión (1.33) al límite hidrodinámico ($q \rightarrow 0$), se obtiene el valor de la viscosidad de cizalladura: $\eta \equiv \tilde{\eta}(q = 0)$.

En el presente trabajo, el cálculo de η se ha realizado mediante un ajuste de $\tilde{\eta}(q)$ a una expresión de la forma:

$$\tilde{\eta}(q) = \frac{\eta}{1 + q^2 \cdot a} , \quad (1.34)$$

siendo η y a parámetros ajustables. Desarrollando esta expresión en serie de Taylor, se sigue que:

$$\tilde{\eta}(q) \approx \eta (1 - q^2 \cdot a) . \quad (1.35)$$

De esta forma, el cálculo final de η se ha realizado por medio de un ajuste cuadrático. La expresión del ajuste fue propuesta originalmente en el estudio de sistemas de esferas duras. Posteriormente, ha sido utilizada en el contexto de sistemas más complejos, como son los líquidos [1].

Método computacional

En el siguiente capítulo vamos a explicar brevemente los métodos computacionales utilizados en el trabajo. Primeramente, resumiremos el proceso de simulación seguido, indicando los parámetros utilizados. Tras esto, se explicarán resumidamente las bases teóricas de dichos métodos: DFT y redes neuronales. El cerio líquido ha sido estudiado en condiciones de presión nula y a una temperatura $T_w = 1143$ K, ligeramente superior a su temperatura de fusión, $T_m = 1071$ K.

La base de datos utilizada fue generada con cálculos AIMD¹, utilizando el software *Quantum ESPRESSO*. Estas simulaciones se basan en la teoría del funcional densidad (DFT). Se han considerado doce electrones de valencia para el Ce: $5s^2 5p^6 6s^2 4f^1 5d^1$. La presencia de electrones f en el cerio hace que sea necesaria la inclusión de un término adicional, llamado “U de Hubbard”. Así, siendo rigurosos, las simulaciones realizadas son de tipo DFT+U. Para más detalles sobre el software utilizado, puede consultarse [10].

Se han empleado superceldas cúbicas de 100 átomos, a las que se han aplicado condiciones de contorno periódicas, para asegurar que el número de átomos se mantenga constante. Estas condiciones de contorno son relevantes para estudiar la dinámica del líquido: si algún átomo, debido a su movimiento, “abandonase” la celda cúbica, una de sus imágenes periódicas entraría al sistema por el lado opuesto de la caja. Así, el número de partículas en la celda se conserva.

Conviene recordar que la expresión exacta de la energía electrónica de intercambio-correlación es desconocida actualmente. Dicho término se ha descrito con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [33].

¹ Siglas en inglés de *ab initio molecular dynamics*.

2. MÉTODO COMPUTACIONAL

En primer lugar, se realizaron los cálculos AIMD, utilizando la densidad experimental a presión ambiente. Estos cálculos se realizan dentro del conjunto canónico, es decir, son de tipo NVT². El objetivo de estos es muestrear el espacio de fases de nuestro sistema líquido. Para la densidad experimental, la presión obtenida del cálculo NVT fue aproximadamente de 1,36 GPa.

Tras realizar los cálculos AIMD, los resultados obtenidos se utilizan como referencia para construir el potencial interatómico de Machine Learning (ML), basado en redes neuronales (NN).

En relación a las simulaciones de ML, se realizó en primera instancia un cálculo NPT³, fijando la presión a 0 GPa. Por este motivo, la densidad correspondiente a ML es ligeramente mayor, como puede apreciarse en la tercera columna de la [tabla 2.1](#). Posteriormente, con esa densidad modificada, se realiza el cálculo NVT.

Nótese que, para las simulaciones con ML, se aumenta el número de átomos a 6400. Tras las simulaciones NVT, se calculan las trayectorias de todas las partículas, y se van calculando las magnitudes en el orden en que fueron presentadas en el [capítulo 1](#).

La [tabla 2.1](#) recoge todos los parámetros relevantes de las simulaciones realizadas, siendo: N_p , número de partículas; ρ , densidad de partículas; L , lado de la celda cúbica; T_w , temperatura de trabajo; Δt , paso de tiempo; Z_{val} , electrones de valencia; U , constante de Hubbard; y N_c , número de configuraciones del sistema.

Simulación	N_p	$\rho / \text{\AA}^{-3}$	$L / \text{\AA}$	T_w / K	$\Delta t / \text{fs}$	Z_{val}	U / eV	N_c
AIMD	100	0,028700	15,1602385	1143	6.0	12	2,5	11500
ML	6400	0,031078	59,0530460	1143	2.0	-	-	100000

Tabla 2.1: Parámetros de las simulaciones. Comparativa entre AIMD y ML.

Cabe mencionar que, en las simulaciones de ML, se ha trabajado únicamente con las últimas 90000 configuraciones. Las 10000 primeras no se han utilizado, pues durante estas se considera que el sistema está termalizándose,

² Donde permanecen constantes el número de partículas, el volumen y la temperatura.

³ Es decir, manteniendo constantes el número de partículas, la presión y la temperatura. Este cálculo NPT permite determinar la densidad en el equilibrio del estado termodinámico del sistema.

es decir, ajustando su temperatura hasta llegar a la temperatura de trabajo T_w .

La exposición debería continuar introduciendo el fundamento teórico de la DFT y de las redes neuronales. Por motivos de extensión, no podemos realizar en el cuerpo del trabajo un desarrollo con las precisiones que estos temas requieren. Así, el lector interesado podrá ampliar la información sobre estos temas acudiendo al [apéndice](#), y a las múltiples referencias incluidas en el mismo.

En relación a la DFT, se remite al lector a la [primera sección](#) del apéndice. Además, puede ser útil consultar [8], [27], [34], o [40].

Respecto a las redes neuronales, remitimos a la [segunda sección](#) del apéndice. En este caso, la referencia principal utilizada fue el artículo de Mishin ([30], 2021). Igualmente provechosa fue la consulta del texto de Schütt et al. ([35], 2020), que trata el uso de machine learning en física cuántica.

Resultados y discusión

En este tercer capítulo se presentarán los resultados obtenidos para el ce-rio líquido mediante simulaciones de ML. Estos serán comparados con los va-lores experimentales disponibles en la bibliografía. Adicionalmente, se compa-rarán nuestros resultados con estimaciones semiempíricas. Esto último resul-ta interesante para algunas magnitudes, como el coeficiente de auto-difusión, que aún no han podido medirse experimentalmente.

Así, nos limitaremos a presentar y discutir los resultados obtenidos de acuerdo a las expresiones teóricas presentadas en el [capítulo 1](#). La exposición se dividirá en tres secciones diferenciadas: propiedades estáticas, propiedades dinámicas monoparticulares y propiedades dinámicas colectivas. La siguiente tabla recoge, en su totalidad, los temas estudiados en el capítulo.

Contenidos del capítulo

3.1. Estática	26
Función de distribución radial: $g(r)$	26
Función de distribución de pares: $G(r)$	27
Número de coordinación: NC	27
Factor de estructura estático: $S(q)$	28
Coeficiente de compresibilidad isotérmico: κ_T	29
3.2. Dinámica partícula individual	30
Función de autocorrelación de velocidades: $Z(t)$	30
Desplazamiento cuadrático medio: $R^2(t)$	31
Coeficiente de auto-difusión: D	32
3.3. Dinámica colectiva	33
Función de scattering intermedio: $F(q, t)$	33
Factor de estructura dinámico: $S(q, \omega)$	34
Relación de dispersión. Velocidad del sonido: c_s	35
Viscosidad de cizalladura: η	36

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estática

Función de distribución radial: $g(r)$

En primer lugar, se calculó la función de distribución radial, $g(r)$. La [figura 3.1](#) muestra los resultados de nuestras simulaciones ML en línea roja¹ continua, así como los datos experimentales medidos por Bellissent y Tourand ([5], 1975) y Waseda y Tamaki ([42], 1977), representados por cuadrados azules y circunferencias negras, respectivamente.

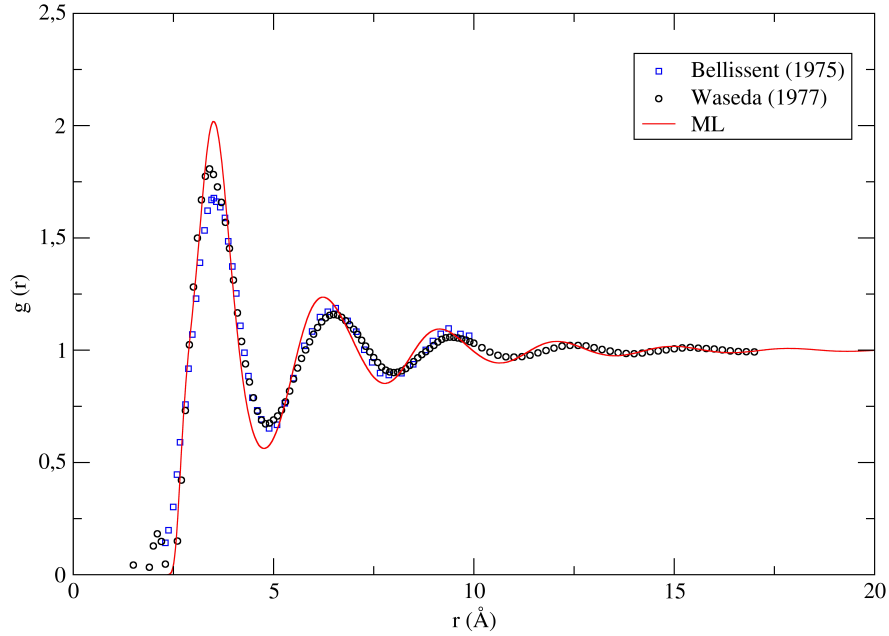


Figura 3.1: Función de distribución radial, $g(r)$.

Elaboración propia (*XMGrace*). Imagen original disponible en [GitHub](#) .

La forma de la función es la esperada, como se explicó en la [subsección 1.1.1](#). Por otro lado, la posición de los picos y la forma de las oscilaciones se ajustan adecuadamente a los resultados experimentales. El primer mínimo se encuentra en $r_{\text{mín}} \approx 4,77 \text{ Å}$.

¹ En todas las representaciones gráficas del capítulo los resultados de ML se mostrarán en color rojo.

Función de distribución de pares: $G(r)$

Una vez determinada la FDR, y teniendo en cuenta la expresión (1.4), el cálculo de la función de distribución de pares es inmediato. Al igual que en el resto del capítulo, los resultados obtenidos con ML se muestran en línea roja continua. Adicionalmente, se ha incluido un subgráfico con la función ampliada en torno a la posición del mínimo, $r_{\text{mín}} \approx 4,63 \text{ \AA}$ (triángulo rosa). En este subgráfico, la integral de $G(r)$ se ha representado en línea azul continua.

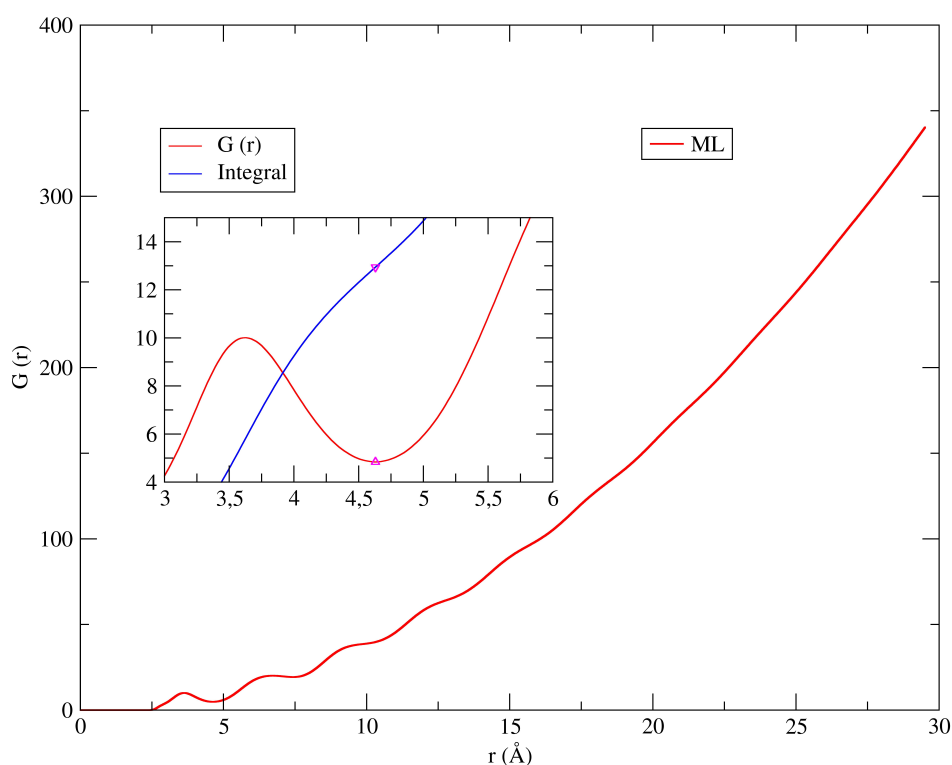


Figura 3.2: Función de distribución de pares, $G(r)$.

Elaboración propia (*XMGrace*). Imagen original disponible en [GitHub](#) .

Número de coordinación: NC

A partir de las posiciones de los mínimos de $g(r)$ y $G(r)$, podemos determinar el número de coordinación utilizando la fórmula (1.5). La [tabla 3.1](#) muestra el resultado obtenido, junto con su error. Cada átomo de cerio presenta, aproximadamente, trece átomos vecinos. Este valor calculado es coherente con la bibliografía. Para metales en estado líquido a temperaturas cercanas al punto de fusión, el número de coordinación presenta típicamente [\[15, 16\]](#) valores entre 10 y 14.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ML	
NC	$13,1 \pm 0,4$

Tabla 3.1: Número de coordinación.

Factor de estructura estático: $S(q)$

Seguidamente, se ha calculado el factor de estructura estático, representado en la [figura 3.3](#). Los resultados obtenidos con ML se muestran en cuadrados rojos. Los resultados experimentales, medidos por Waseda y Tamaki ([42], 1977), se representan con circunferencias negras. De nuevo, la forma de la función es la esperada². Los resultados obtenidos muestran buen acuerdo con los experimentales, tanto en la posición de los picos como en la forma de las oscilaciones, que van decreciendo al aumentar q .

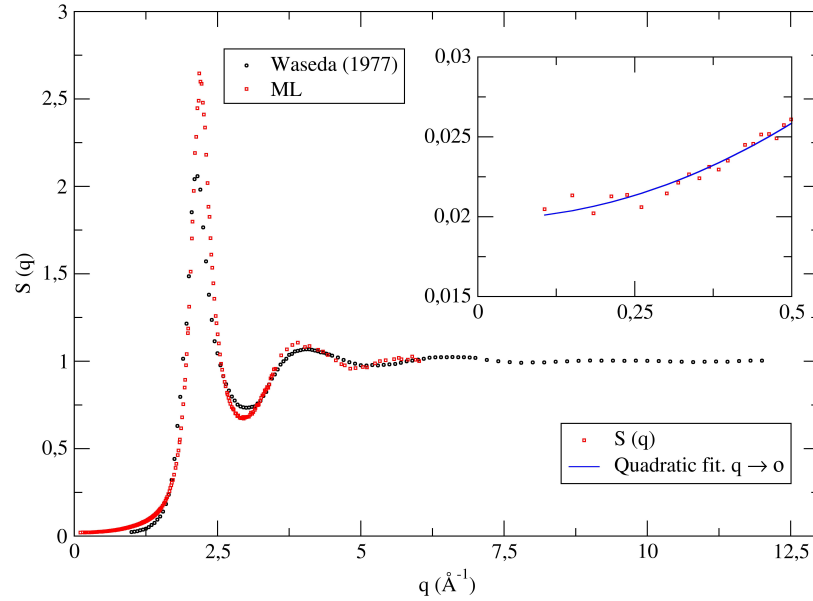


Figura 3.3: Factor de estructura estático, $S(q)$.

Elaboración propia (*XMGrace*). Imagen original disponible en [GitHub](#) .

La diferencia más visible se encuentra en la altura del primer pico. En relación a este hecho, conviene realizar una apreciación: comparaciones con resultados experimentales más recientes, de otros materiales, sugieren que las medidas de Waseda subestiman la altura del primer pico del factor de estructura estático. Esto explica la diferencia entre los resultados experimentales y los obtenidos en el trabajo.

² Recuérdese la [subsección 1.1.4](#).

3.1. ESTÁTICA

Como se aprecia en la figura, las simulaciones de ML nos permiten obtener valores de q muy pequeños, pudiendo así estudiar el límite hidrodinámico. Se ha incluido un subgráfico, que muestra los datos para $q < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$. La línea azul continua representa el ajuste cuadrático de $S(q)$ con $q \rightarrow 0$, de acuerdo con la expresión (1.12).

Coeficiente de compresibilidad isotérmico: κ_T

Tras realizar el ajuste cuadrático de $S(q)$ en *XMGrace*, se obtuvo un valor de $s_0 = 0,0202$. Sustituyendo en la fórmula (1.11), determinamos el valor de la compresibilidad isoterma del cerio líquido. La tabla siguiente presenta el resultado obtenido, así como los valores experimentales.

	ML	“Experimental” [29]	Predicho [41]
κ_T	$4,12 \pm 0,15$	5,30	4,15

Tabla 3.2: Comparativa del coeficiente de compresibilidad isotérmico calculado y experimental. Unidades: $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \equiv 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$.

McAlister y Crozier ([29], 1981) midieron experimentalmente la velocidad del sonido. Asumiendo un índice adiabático $\gamma \approx 1,03$, estimaron el valor de compresibilidad isoterma que aparece en la segunda columna de la tabla 3.2, utilizando las relaciones siguientes:

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho_m c_s^2}. \quad (3.1)$$

$$\kappa_T = \gamma \kappa_s. \quad (3.2)$$

De esta forma, $\kappa_T = 5,30 \text{ Pa}^{-1}$ no es un valor propiamente experimental, ya que el valor de γ se basa en una estimación, no es una medida experimental. De este modo, no podemos tomar dicha compresibilidad como exacta, de cara a validar nuestro estudio.

La tercera columna de la tabla 3.2 muestra el valor de la compresibilidad isoterma estimado por Waseda y Jacob ([41], 1981), obtenido a partir de una relación empírica entre la compresibilidad isoterma y la tensión superficial para metales líquidos. Para más detalles, consúltese [41] y [45].

De esta forma, se observa un acuerdo cualitativo razonable entre los valores “experimentales” y el calculado. Como hasta ahora, hay que tener precaución con los datos bibliográficos, pues las medidas son escasas y antiguas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. Dinámica partícula individual

Función de autocorrelación de velocidades: $Z(t)$

Respecto a propiedades dinámicas monoparticulares, se calculó en primer lugar la función de autocorrelación de velocidades, en su forma normalizada.

La [figura 3.4](#) muestra la función $Z_N(t)$ en color rojo, y su integral, en azul. El comportamiento de la función es el esperado, de acuerdo a la [subsección 1.2.1](#).

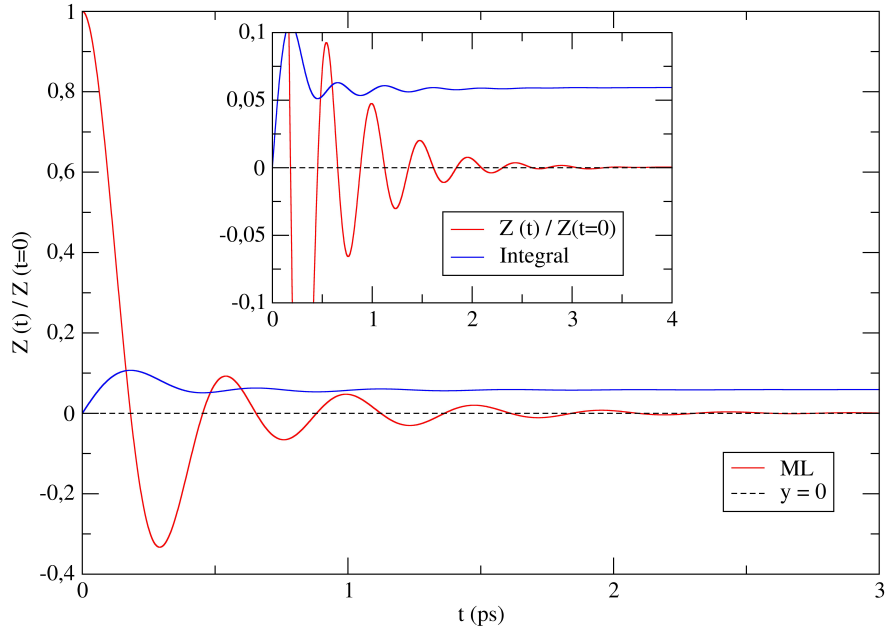


Figura 3.4: Función de autocorrelación de velocidades normalizada, $\frac{Z(t)}{Z(t=0)}$. Elaboración propia (*XMGrace*). Imagen original disponible en *GitHub* .

La integral se calculó numéricamente utilizando *XMGrace*, obteniéndose un valor de $I = 0,0593$ ps. Sustituyendo en la [ecuación \(1.17\)](#), se obtuvo un coeficiente de autodifusión:

$$D_1 = (0,402 \pm 0,004) \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}.$$

Desplazamiento cuadrático medio: $R^2(t)$

A continuación, se realizó el cálculo del desplazamiento cuadrático medio, representado en la [figura 3.5](#) en color rojo. Como se explicó en la [subsección 1.2.2](#), observamos un comportamiento cuadrático a tiempos pequeños, y lineal a tiempos mayores, debido a la gran cantidad de colisiones producidas.

La derivada numérica de la función se calculó con *XMGrace*. Se ha incluido un subgráfico con dicha derivada, representada en color azul.

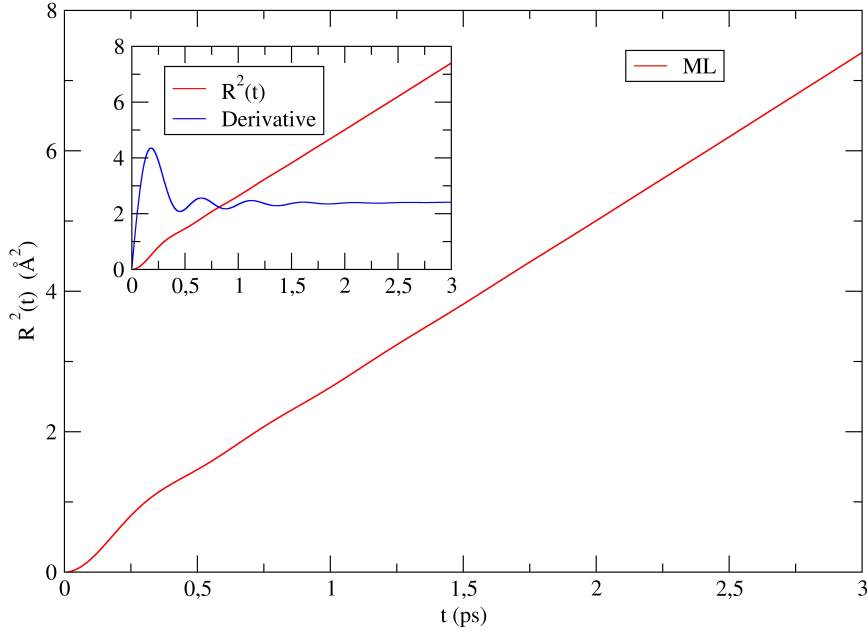


Figura 3.5: Desplazamiento cuadrático medio, $R^2(t)$.

Elaboración propia (*XMGrace*). Imagen original disponible en [GitHub](#) .

Se obtuvo un valor de:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} (R^2(t)) = 2,384 \text{ Å}^2 \text{ ps}^{-1}.$$

Sustituyendo en (1.19), se determinó un coeficiente de auto-difusión:

$$D_2 = (0,397 \pm 0,009) \text{ Å}^2 \text{ ps}^{-1}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Coeficiente de auto-difusión: D

En consonancia con lo comentado en la [subsección 1.2.3](#), se ha determinado el coeficiente de auto-difusión por dos vías diferentes. La [tabla 3.3](#) recoge los dos resultados obtenidos.

	$Z(t) \rightarrow D_1$	$R^2(t) \rightarrow D_2$
D	$0,402 \pm 0,004$	$0,397 \pm 0,009$

Tabla 3.3: Coeficientes de auto-difusión calculados: D_1 , por integración; D_2 , por derivación. Unidades: $\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$.

Las diferencias entre ambos coeficientes son mínimas, y están cubiertas por el margen de incertidumbre. Este hecho es una evidencia a favor de nuestro modelo del líquido.

Lamentablemente, no existen datos experimentales del coeficiente de auto-difusión del cerio líquido, con los que poder comparar nuestro resultado. Únicamente se ha encontrado en la bibliografía una estimación semiempírica del coeficiente.

A la vista de la [tabla 3.4](#), se observa un acuerdo cualitativo entre el valor calculado y el dato semiempírico.

	ML	Semiempírico [20]
D	$0,400 \pm 0,005$	$0,262$

Tabla 3.4: Comparativa del coeficiente de auto-difusión calculado y referencia semiempírica. Consultar [\[20, Pág. 492. Tabla 16.1\]](#). Unidades: $\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$.

Nótese que se ha tomado como valor final de D a la media aritmética de D_1 y D_2 .

3.3. Dinámica colectiva

Función de scattering intermedio: $F(q, t)$

En el contexto de la dinámica colectiva, se calculó en primer lugar la función de scattering intermedio, de acuerdo a la [expresión \(1.23\)](#). Esta función aporta información sobre la dependencia temporal de las fluctuaciones de la densidad, en función de q . La [figura 3.6](#) muestra los resultados obtenidos, normalizados al valor inicial de la función, para ocho valores de q diferentes.

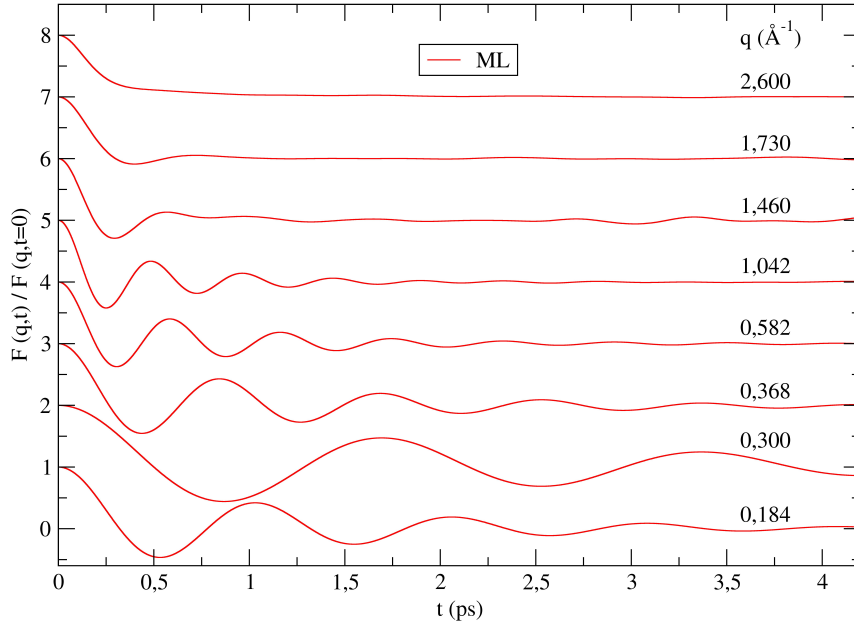


Figura 3.6: Función de scattering intermedio normalizada, $\frac{F(q,t)}{F(q,t=0)}$.
Elaboración propia (*XMGrace*). Imagen original disponible en *GitHub* .

A la vista de la gráfica, es claro que la función presenta numerosas oscilaciones, para valores de q pequeños. Estas oscilaciones van amortiguándose al aumentar q , siendo imperceptibles para el último valor representado, $q = 2,600 \text{ \AA}^{-1}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Factor de estructura dinámico: $S(q, \omega)$

Tras determinar la función de scattering intermedio, realizamos su transformada de Fourier para así obtener el factor de estructura dinámico. Recuerde la fórmula (1.24). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.7, para los mismos ocho valores de q . No existen medidas experimentales con las que comparar, por lo que se han representado únicamente nuestros resultados de ML, en color rojo.

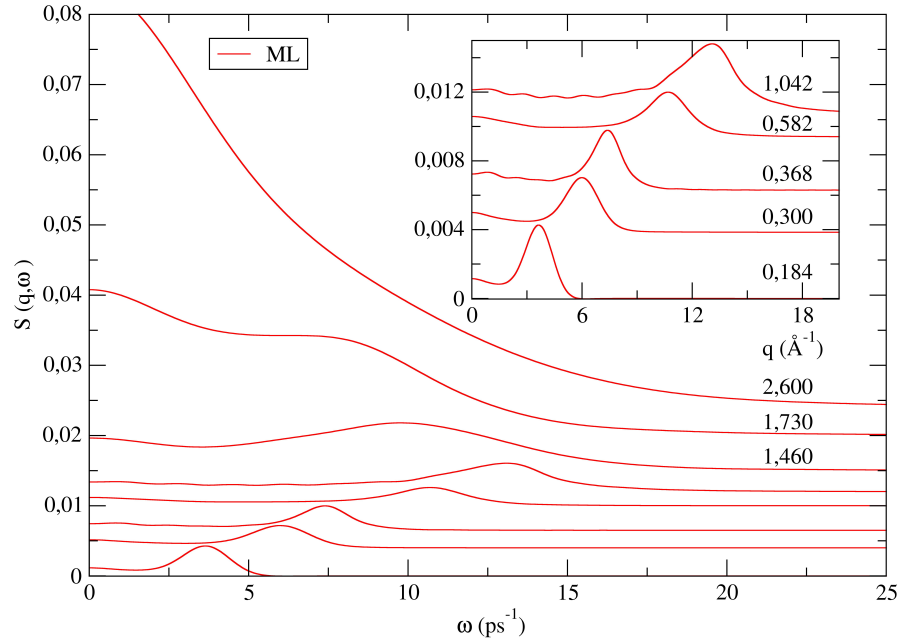


Figura 3.7: Factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$.

Elaboración propia (*XMGrace*). Imagen original disponible en *GitHub* .

Cabe destacar los picos que aparecen como consecuencia de las excitaciones colectivas. La posición del máximo se va desplazando hacia la derecha, al aumentar q . Se ha incluido un subgráfico para observar cómodamente los valores de q pequeños. Vemos que los picos se van atenuando, hasta desaparecer completamente para $q \geq 1,730 \text{ \AA}^{-1}$.

Relación de dispersión. Velocidad del sonido: c_s

La posición de los máximos de $S(q, \omega)$ es fundamental para construir la relación de dispersión, acorde a la [subsección 1.3.3](#).

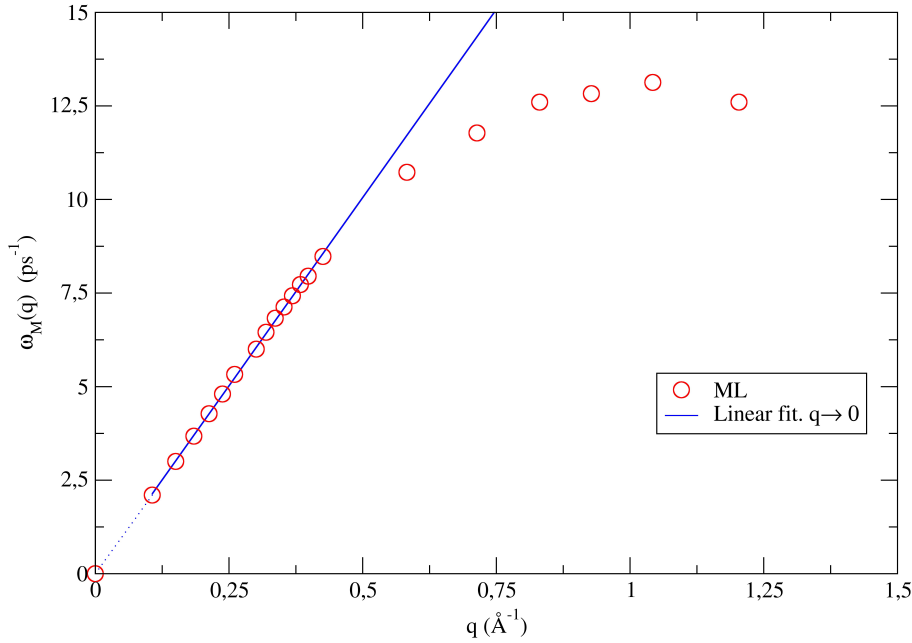


Figura 3.8: Relación de dispersión, $\omega = c_s q$. Cálculo de la velocidad del sonido. Elaboración propia (*XMGrace*). Imagen original disponible en *GitHub* .

Utilizando *XMGrace*, se realizó el ajuste lineal para $|\mathbf{q}| < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$. Recordando la [ecuación \(1.26\)](#), identificamos la pendiente del ajuste con la velocidad del sonido en el cerio líquido. El resultado obtenido se muestra en la primera columna de la [tabla 3.5](#).

ML		Experimental [29]	Predicho [45]
$T_w = 1143 \text{ K}$		$T_m = 1071 \text{ K}$	$T_w = 1143 \text{ K}$
c_s	1950 ± 130	1693	1910

Tabla 3.5: Comparativa de la velocidad del sonido calculada y experimental. Unidades: m s^{-1} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Apenas existen datos experimentales para esta magnitud. McAlister y Crozier ([29], 1981) midieron un valor de $c_s = 1693 \text{ m s}^{-1}$, a la temperatura de fusión del cerio, $T_m = 1071 \text{ K}$. Ante la escasez de medidas experimentales, no podemos asegurar que este valor sea exacto. Para compararlo con nuestro valor calculado, cabe realizar una apreciación:

De acuerdo con Blairs ([6], 2007), la velocidad del sonido en el cerio líquido presenta una dependencia positiva con la temperatura, por debajo de los 2800 K. Es decir, entre T_m y 2800 K, un incremento de temperatura conlleva un incremento de la velocidad del sonido. En consecuencia, tomando ese valor experimental como referencia, es coherente que el valor obtenido a partir de nuestras simulaciones sea mayor, al trabajar a una temperatura $T_w = 1143 \text{ K}$, superior a la de fusión.

De este modo, se aprecia un acuerdo razonable entre el valor calculado y el experimental.

Por otro lado, la tercera columna de la [tabla 3.5](#) muestra el valor predicho por Yokoyama et al. ([45], 1987), basado en el modelo de fonones de Percus-Yevick.

Viscosidad de cizalladura: η

Primeramente, se calculó el coeficiente de viscosidad de cizalladura generalizado, de acuerdo con la [ecuación \(1.33\)](#). Los resultados se muestran en la [figura 3.9](#). En esta, se han representado los valores experimentales por círculos rojos, y el ajuste cuadrático por una línea azul continua.

De nuevo, el ajuste se realizó con *XMGrace*, para $q < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$. Recordando la expresión [\(1.35\)](#), se calculó el valor de la viscosidad. La [tabla 3.6](#) incluye dicho valor calculado en la primera columna, así como diversos valores experimentales encontrados en la bibliografía.

3.3. DINÁMICA COLECTIVA

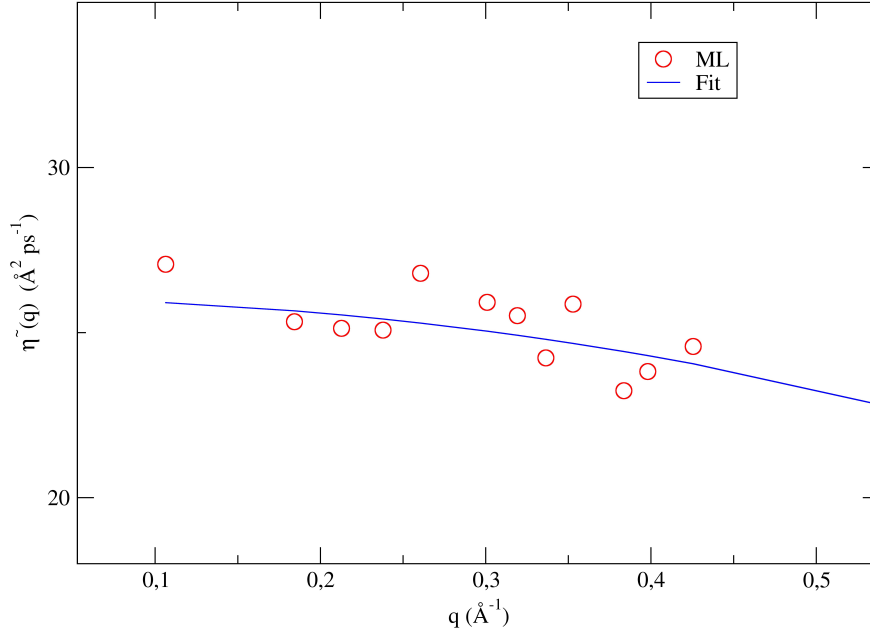


Figura 3.9: Coeficiente de viscosidad de cizalladura generalizado, $\tilde{\eta}(q)$.
Cálculo de la viscosidad.
Elaboración propia (*XMGrace*). Imagen original disponible en [GitHub](#) .

	ML	Experimental [20]	Experimental [3]	Experimental [25]
	$T_w = 1143$ K	$T_m = 1071$ K	$T_m = 1071$ K	$T = 1154$ K
η	$2,01 \pm 0,07$	3,25	2,88	2,03 – 2,11

Tabla 3.6: Comparativa de las viscosidades de cizalladura calculada y experimentales. Unidades: Gpa ps.

En el caso de la viscosidad existen más datos experimentales que para las magnitudes anteriores. Las columnas dos y tres de la [tabla 3.6](#) muestran valores de viscosidad experimentales, correspondientes a la temperatura de fusión del cerio, T_m . Dichos valores fueron calculados en la década de 1980. Para comparar estos datos con nuestro valor calculado a T_w , conviene realizar una apreciación:

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La viscosidad de un líquido puede modelarse [25] como función de la temperatura con una ecuación tipo Arrhenius:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (3.3)$$

siendo η_0 la llamada “viscosidad preexponencial”, E la energía de activación y R la constante de los gases ideales. En esencia, la ecuación de Arrhenius establece que la viscosidad de un fluido disminuye al aumentar la temperatura, y que esta disminución es exponencial. Así, es coherente que la viscosidad calculada a $T_w = 1143$ K sea inferior a dichos valores, pues $T_w > T_m$.

Por otro lado, la última columna de la tabla contiene valores experimentales medidos por Li et al. ([25], 2009) a $T = 1154$ K. Esta temperatura es próxima a nuestra temperatura de trabajo. Nuestros resultados son consistentes con estos últimos datos, más recientes. Para acceder a estos datos puede consultarse [26], o utilizar el siguiente enlace:

<https://tpds.db.aist.go.jp/tpds-web/property/propertytable.aspx?MaterialName=Molten%20Cerium&MetaID=17609&MaterialID=12491&ReferenceID=11142>

De este modo, se observa un acuerdo excelente entre el valor calculado y los datos experimentales. Las diferencias entre estos valores son mínimas, y están cubiertas por el margen de error. Este hecho apoya la validez de nuestro modelo de ML.

Conclusiones

En el presente trabajo se ha desarrollado un potencial interatómico basado en redes neuronales, a partir de datos de energía y fuerzas calculados por simulaciones DFT+U, con el objetivo de modelar el cerio líquido. El sistema fue estudiado a una temperatura $T_w = 1143$ K, ligeramente superior a la de fusión. A partir de dicho potencial, se realizaron simulaciones de dinámica molecular clásica (CMD) con 6400 átomos, pudiendo así estudiar propiedades estáticas y dinámicas del material.

El desarrollo del potencial, y su utilización en simulaciones MD, han permitido incrementar notablemente el número de partículas y configuraciones de la simulación. Se pasó de 100 partículas y 11500 configuraciones, en simulaciones AIMD, a 6400 partículas y 100000 configuraciones, para las simulaciones de ML. De este modo, la fiabilidad estadística de los cálculos realizados mejora significativamente, reduciéndose considerablemente la incertidumbre en los resultados obtenidos. Además, debido a que nuestros cálculos presentan una precisión comparable a los de DFT, podemos afirmar que los obtenidos mediante NN son más precisos.

Así, la incursión del aprendizaje automático en simulaciones atómicas presenta dos grandes ventajas: por una parte, permite ampliar considerablemente el tamaño de los sistemas estudiados, sin perder la precisión de los cálculos DFT; y, por otra, logra reducir los tiempos requeridos para la simulación, que son considerablemente grandes para DFT. En definitiva, el avance del ML permite estudiar sistemas de muchas más partículas en menos tiempo, con un menor coste computacional, y manteniendo una precisión de nivel DFT.

Respecto a la estructura estática, hemos calculado las funciones de distribución radial y de pares, el factor de estructura estático, el número de coordinación y el factor de compresibilidad isotérmico. Los resultados mues-

4. CONCLUSIONES

tran un acuerdo razonable con los pocos datos experimentales disponibles.

En relación a la dinámica monoparticular, se han calculado la función de autocorrelación de velocidades y el desplazamiento cuadrático medio. Ambas magnitudes permiten calcular el coeficiente de auto-difusión. Los resultados obtenidos por ambas vías son casi idénticos, en favor de la validez del modelo. Para este coeficiente, no existen datos experimentales con los que comparar.

En cuanto a la estructura dinámica del sistema, se determinaron la función de scattering intermedio y el factor de estructura dinámico. Los picos laterales de dicho factor nos permitieron obtener la relación de dispersión y calcular la velocidad adiabática del sonido por un ajuste lineal. El resultado presenta buen acuerdo con la bibliografía. Finalmente, el análisis de las corrientes transversales permitió calcular la viscosidad de cizalladura. Apenas existen diferencias entre el valor calculado y los datos experimentales más recientes.

Esperamos que los resultados presentados en el trabajo ayuden al avance del estudio del cerio, contribuyendo esto a sus múltiples aplicaciones: tanto las existentes como las que aún están en estudio.

Posibles mejoras del modelo

Existen varios aspectos relacionados con las simulaciones DFT que permitirían, potencialmente, mejorar el modelo propuesto. Primeramente, trabajamos con un pseudopotencial, utilizado en varios modelos de tierras raras, y en particular, del cerio. No se consideran todos los electrones del cerio, tomándose únicamente doce electrones de valencia. Una posible mejora residiría en modificar este pseudopotencial, considerando más electrones de valencia. Esto aumentaría el coste computacional.

Por último, la existencia de electrones f en el Ce requiere un tratamiento especial. Ha de añadirse un término constante adicional, llamado “U de Hubbard”. En nuestras simulaciones se ha tomado $U = 2,5$ eV. Sería interesante modificar este valor y estudiar la posible alteración de los resultados.

Bibliografía

- [1] U. Balucani, J. P. Brodholt, P. Jedlovsky y R. Vallaury. «Viscosity of liquid water from computer simulations with a polarizable potential model». En: *Phys. Rev. E*. Vol. 62. N.º, págs. 2971-2973. American Physical Society. Ago. 2000. DOI: [10.1103/PhysRevE.62.2971](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.2971). URL: [🔗](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.62.2971) (<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.62.2971>). Última consulta: 25/06/2025. (Citado en pág. 20).
- [2] U. Balucani y M. Zoppi. *Dynamics of the Liquid State*. Vol. 10. Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter. Clarendon Press, 1995. ISBN: 9780191591211 (Citado en pág. 18).
- [3] L. Battezzati y A. Greer. «The viscosity of liquid metals and alloys». En: *Acta Metallurgica*. Vol. 37. N.º 7, págs. 1791-1802. Pergamon Press Ltd. Jul. 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90064-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90064-3). URL: [🔗](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616089900643) (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616089900643>). Última consulta: 11/06/2025. (Citado en pág. 37).
- [4] J. Behler y M. Parrinello. «Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces». En: *Physical Review Letters*. Vol. 98. N.º. American Physical Society. Abr. 2007. DOI: [10.1103/PhysRevLett.98.146401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146401). URL: [🔗](https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.98.146401) (<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.98.146401>). Última consulta: 30/06/2025. (Citado en págs. 55, 56, 59).
- [5] R. Bellisent y G. Tourand. «Neutron diffraction study of the structure of liquid cerium and praseodymium». En: *Journal de Physique*. Vol. 36. N.º 1, págs. 97-102. EDP Sciences. Ene. 1975. DOI: [10.1051/jphys:0197500360109700](https://doi.org/10.1051/jphys:0197500360109700). URL: [🔗](https://jphys.journaldephysique.org/en/articles/jphys/abs/1975/01/jphys_1975__36_1_97_0/jphys_1975__36_1_97_0.html) (https://jphys.journaldephysique.org/en/articles/jphys/abs/1975/01/jphys_1975__36_1_97_0/jphys_1975__36_1_97_0.html). Última consulta: 09/06/2025. (Citado en págs. 3, 5, 26).

BIBLIOGRAFÍA

- [6] S. Blairs. «Review of data for velocity of sound in pure liquid metals and metalloids». En: *International Materials Reviews*. Vol. 52. N.º 6, págs. 321-344. Taylor & Francis. Nov. 2007. DOI: [10.1179/174328007X212490](https://doi.org/10.1179/174328007X212490). URL: [🔗 \(https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1179/174328007X212490\)](https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1179/174328007X212490). Última consulta: 11/06/2025. (Citado en pág. 36).
- [7] B. Deng, X. Wang, D. Xuan Luong, R. A. Carter, Z. Wang, M. B. Tomson y J. M. Tour. «Rare earth elements from waste». En: *Science Advances*. Vol. 8. N.º 6. Feb. 2022. DOI: [10.1126/sciadv.abm3132](https://doi.org/10.1126/sciadv.abm3132). URL: [🔗 \(https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.abm3132\)](https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.abm3132). Última consulta: 14/06/2025. (Citado en pág. 7).
- [8] D. Ferreras Iglesias. «Estudio microscópico de la aleación líquida Li-Pb y su interacción con He en reactores de fusión nuclear». Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valladolid, 2024. URL: [🔗 \(https://uvadoc.uva.es/handle/10324/70948\)](https://uvadoc.uva.es/handle/10324/70948) Última consulta: 29/06/2025 (Citado en pág. 23).
- [9] M. Gastegger, L. Schwiedrzik, M. Bittermann, F. Berzsényi y P. Marquetand. «wACSF—Weighted atom-centered symmetry functions as descriptors in machine learning potentials». En: *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 148. N.º 24. Mar. 2018. DOI: [10.1063/1.5019667](https://doi.org/10.1063/1.5019667). URL: [🔗 \(https://doi.org/10.1063/1.5019667\)](https://doi.org/10.1063/1.5019667). Última consulta: 30/06/2025. (Citado en pág. 59).
- [10] P. Giannozzi et al. «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials». En: *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol. 21. N.º 39. IOP Publishing. Sep. 2009. DOI: [10.1088/0953-8984/21/39/395502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502). URL: [🔗 \(https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/21/39/395502\)](https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/21/39/395502). Última consulta: 29/06/2025. (Citado en pág. 21).
- [11] D. J. González y L. E. González. «First principles determination of static, dynamic and electronic properties of some liquid 4d transition metals near melting». En: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. Vol. 107. N.º 6. Sep. 2022. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2022.105898](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105898). URL: [🔗 \(https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263436822001226\)](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263436822001226). Última consulta: 10/06/2025.
- [12] D. J. González, L. E. González, J. M. López y M. J. Stott. «Dynamical properties of liquid Al near melting: An orbital-free molecular dynamics study». En: *Journal of Materials Research*. Vol. 65. N.º 18, págs. 184-201. American Physical Society. Abr. 2002. DOI:

- 10.1103/PhysRevB.65.184201. URL: [🔗](https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.65.184201) (https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.65.184201). Última consulta: 09/06/2025. (Citado en pág. 19).
- [13] B. González del Río. «Dynamic Properties of Liquid Metals and their Free Surface with First Principles Molecular Dynamics». Tesis doct. Universidad de Valladolid, 2017. DOI: [10.35376/10324/25763](https://doi.org/10.35376/10324/25763). URL: [🔗](https://uvadoc.uva.es/handle/10324/25763) (https://uvadoc.uva.es/handle/10324/25763) Última consulta: 10/06/2025 (Citado en págs. 12, 19, 50).
- [14] B. González del Río y L. E. González. «Exploring Challenging Properties of Liquid Metallic Systems through Machine Learning: Liquid La and Li4Pb Systems». En: *Journal of Chemical Theory and Computation*. Vol. 20. N.º 8, págs. 3285-3297. 2024. DOI: [10.1021/acs.jctc.4c00049](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.4c00049). URL: [🔗](https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jctc.4c00049) (https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jctc.4c00049). Última consulta: 14/06/2025. (Citado en pág. 8).
- [15] B. González del Río y L. E. González. «Static, dynamic and electronic properties of some trivalent liquid rare earth metals near melting: ab initio and neural network simulations». En: *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol. 27. N.º 21, págs. 11289-11299. The Royal Society of Chemistry. Mayo. 2025. DOI: [10.1039/D5CP00765H](https://doi.org/10.1039/D5CP00765H). URL: [🔗](https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/cp/d5cp00765h) (https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/cp/d5cp00765h). Última consulta: 10/06/2025. (Citado en págs. 3, 5, 7, 27).
- [16] B. González del Río, C. Pascual, O. Rodríguez, D. J. González y L. E. González. «First principles determination of some static and dynamic properties of the liquid 3d transition metals near melting». En: *Condensed Matter Physics*. Vol. 23. N.º 2. Institute for Condensed Matter Physics. Mayo. 2020. DOI: [10.5488/cmp.23.23606](https://doi.org/10.5488/cmp.23.23606). URL: [🔗](https://icmp.lviv.ua/journal/zbirnyk.102/23606/abstract.html) (https://icmp.lviv.ua/journal/zbirnyk.102/23606/abstract.html). Última consulta: 27/06/2025. (Citado en pág. 27).
- [17] J.-P. Hansen e I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids: with Applications to Soft Matter*. 4th. Academic Press, 2013. ISBN: 9780123870339. URL: [🔗](https://www.sciencedirect.com/book/9780123870322/theory-of-simple-liquids) (https://www.sciencedirect.com/book/9780123870322/theory-of-simple-liquids) (Citado en págs. 9, 13, 18).
- [18] L. He, Y. Su, J. Lanhong y S. Shi. «Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review». En: *Journal of Rare Earths*. Vol. 33. N.º 8, págs. 791-799. Ago. 2015. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60486-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60486-5). URL: [🔗](https://www.sciencedirect.com/science/article/) (https://www.sciencedirect.com/science/article/

BIBLIOGRAFÍA

- pii/S1002072114604865). Última consulta: 13/06/2025. (Citado en pág. 5).
- [19] P. Hohenberg y W. Kohn. «Inhomogeneous Electron Gas». En: *Physical Review*. Vol. 136. N.º. American Physical Society. Nov. 1964. DOI: [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864). URL: [🔗](https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.136.B864) (<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.136.B864>). Última consulta: 29/06/2025. (Citado en págs. 49, 50).
 - [20] T. Iida y R. I. L. Guthrie. *The Thermophysical Properties of Metallic Liquids: Volume 2 — Predictive Models*. Inglés. Oxford University Press, oct. de 2015. ISBN: 9780198729846. DOI: [10.1093/acprof:oso/9780198729846.001.0001](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198729846.001.0001) (Citado en págs. 32, 37).
 - [21] A. Kabir, S. S. Nishat y S. Rahman. «The Density Functional Theory (DFT) And DFT+U Study of the Effect of the on-Site Coulomb Repulsion Parameter U on the Structural and Magnetic Properties of CeO₂ Nanoparticles». En: *Bangladesh Journal of Physics*. Vol. 27. N.º 1, págs. 43-58. Oct. 2020. DOI: [10.3329/bjphy.v27i1.49725](https://doi.org/10.3329/bjphy.v27i1.49725). URL: [🔗](https://www.banglajol.info/index.php/BJPhy/article/view/49725) (<https://www.banglajol.info/index.php/BJPhy/article/view/49725>). Última consulta: 13/06/2025. (Citado en pág. 5).
 - [22] A. S. Karakoti, N. A. Monteiro-Riviere, A. R., J. P. Davis, R. J. Narayan, W. T. Self, J. McGinnis y S. Seal. «Nanoceria as Antioxidant: Synthesis and Biomedical Applications». En: *JOM*. Vol. 60. N.º 3, págs. 33-37. The Minerals, Metals & Materials Society. Mar. 2008. DOI: [10.1007/s11837-008-0029-8](https://doi.org/10.1007/s11837-008-0029-8). URL: [🔗](https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-008-0029-8) (<https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-008-0029-8>). Última consulta: 13/06/2025. (Citado en pág. 5).
 - [23] W. Kohn y L. J. Sham. «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects». En: *Physical Review*. Vol. 140. N.º. American Physical Society. Nov. 1965. DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133). URL: [🔗](https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.140.A1133) (<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.140.A1133>). Última consulta: 29/06/2025. (Citado en págs. 49, 50).
 - [24] K. Lee, D. Yoo, W. Jeong y S. Han. «SIMPLE-NN: An efficient package for training and executing neural-network interatomic potentials». En: *Computer Physics Communications*. Vol. 242. N.º, págs. 95-103. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.04.014>. URL: [🔗](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465519301298) (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465519301298>). Última consulta: 30/06/2025. (Citado en pág. 59).

- [25] J. Li, T. Ishikawa, J. T. Okada, Y. Watanabe, J. Yu, S. Yoda y Z. Yuan. «Noncontact thermophysical property measurement of liquid cerium by electrostatic levitation». En: *Journal of Materials Research*. Vol. 24. N.º 7, págs. 2449-2452. Materials Research Society. Jul. 2009. DOI: [10.1557/jmr.2009.0278](https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0278). URL: [🔗](https://link.springer.com/article/10.1557/jmr.2009.0278) (<https://link.springer.com/article/10.1557/jmr.2009.0278>). Última consulta: 09/06/2025. (Citado en págs. 3, 5, 37, 38).
- [26] J. Li, T. Ishikawa, J. T. Okada, Y. Watanabe, J. Yu, S. Yoda y Z. Yuan. *Thermophysical Properties Database System (TPDS). Molten cerium data. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*. Ene. de 2009. URL: [🔗](https://tpds.db.aist.go.jp/tpds-web/index.aspx?MaterialID=12491) (<https://tpds.db.aist.go.jp/tpds-web/index.aspx?MaterialID=12491>) Última consulta: 12/06/2025 (Citado en pág. 38).
- [27] A. Martín Bastardo. «Estudio microscópico de la aleación líquida Fe-Ni a altas presiones y temperaturas, mediante métodos ab initio y redes neuronales». Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valladolid, 2024. URL: [🔗](https://uvadoc.uva.es/handle/10324/70991) (<https://uvadoc.uva.es/handle/10324/70991>) Última consulta: 10/06/2025 (Citado en pág. 23).
- [28] J. Martín Dalmas. «Estudio de primeros principios de la estructura y difusión de tritio en la aleación líquida de litio-plomo». Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valladolid, 2019. URL: [🔗](https://uvadoc.uva.es/handle/10324/38273) (<https://uvadoc.uva.es/handle/10324/38273>) Última consulta: 15/06/2025.
- [29] S. P. McAlister y E. D. Crozier. «The structure of rare earth metals in the liquid state». En: *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. Vol. 40. N.º 4, págs. 375-378. Pergamon Press Ltd. Oct. 1981. DOI: [10.1016/0038-1098\(81\)90841-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90841-3). URL: [🔗](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109881908413) (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109881908413>). Última consulta: 09/06/2025. (Citado en págs. 3, 5, 29, 35, 36).
- [30] Y. Mishin. «Machine-learning interatomic potentials for materials science». En: *Acta Materialia*. Vol. 214. N.º, pág. 116980. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116980>. URL: [🔗](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645421003608) (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645421003608>). Última consulta: 15/06/2025. (Citado en págs. 23, 54).
- [31] H. C. Monroy-Ramirez, J. Salto-Sevilla y S. e. a. Arceo-Orozco. «Cerium oxide nanoparticles: a promising nanotherapy approach for chronic degenerative diseases». En: *Journal of Materials Science: Materials in Engineering*. Vol. 20. N.º 1. Mayo. 2025. DOI: [10.1186/s40712-025-00295-8](https://doi.org/10.1186/s40712-025-00295-8). URL: [🔗](https://link.springer.com/article/10.1186/s40712-025-00295-8) (<https://link.springer.com/article/10.1186/s40712-025-00295-8>).

BIBLIOGRAFÍA

- 1186/s40712-025-00295-8). Última consulta: 13/06/2025. (Citado en pág. 5).
- [32] L. Omodara, S. Pitkäaho, E.-M. Turpeinen, P. Saavalainen, K. Oravijärvi y R. L. Keiski. «Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review». En: *Journal of Cleaner Production*. Vol. 236. N.º. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.048>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261932387X>. Última consulta: 14/06/2025. (Citado en pág. 7).
- [33] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. «Generalized Gradient Approximation Made Simple». En: *Physical Review Letters*. Vol. 77. N.º, págs. 3865-3868. American Physical Society. Oct. 1996. DOI: [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865). URL: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. Última consulta: 29/06/2025. (Citado en pág. 21).
- [34] C. d. A. Sánchez. «Propiedades estáticas, dinámicas y electrónicas de las aleaciones líquidas Fe-Ni y Fe-Ni-S. Estudio de primeros principios con redes neuronales». Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valladolid, 2024. URL: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/70923>. Última consulta: 29/06/2025 (Citado en pág. 23).
- [35] K. T. Schütt, S. Chmiela, O. T. Unke, A. Tkatchenko, K.-R. Müller y R. Kondor. *Machine Learning Meets Quantum Physics*. Vol. 968. Lecture Notes in Physics. Springer International Publishing, 2020. ISBN: 978-3-030-40244-0. DOI: [10.1007/978-3-030-40245-7](https://doi.org/10.1007/978-3-030-40245-7). URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-40245-7>. Última consulta: 29/06/2025 (Citado en pág. 23).
- [36] B. Siberchicot y J. Clérouin. «Properties of hot liquid cerium by LDA + U molecular dynamics». En: *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol. 24. N.º 45. IOP Publishing. Oct. 2012. DOI: [10.1088/0953-8984/24/45/455603](https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/45/455603). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/24/45/455603>. Última consulta: 12/06/2025. (Citado en págs. 3, 5).
- [37] N. Thakur, P. Manna y J. Das. «Synthesis and biomedical applications of nanoceria, a redox active nanoparticle». En: *Journal of Nanobiotechnology*. Vol. 17. N.º 1. Jul. 2019. DOI: [10.1186/s12951-019-0516-9](https://doi.org/10.1186/s12951-019-0516-9). URL: <https://jnanobiotechnology.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12951-019-0516-9>. Última consulta: 13/06/2025. (Citado en pág. 5).

- [38] A. P. Thompson et al. «LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales». En: *Computer Physics Communications*. Vol. 271. N.º. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465521002836>. Última consulta: 30/06/2025. (Citado en pág. 60).
- [39] N. Vaquero Sabater. «Estudio de primeros principios de la estructura y difusión del helio en la aleación líquida de litio-plomo». Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valladolid, 2021. URL: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/50674> Última consulta: 15/06/2025.
- [40] A. O. Vargas Jaquez. «Estudio de propiedades estructurales y dinámicas del Fe líquido a altas presiones y temperaturas mediante simulaciones de primeros principios y redes neuronales». Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valladolid, 2024. URL: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/71230> Última consulta: 29/06/2025 (Citado en pág. 23).
- [41] Y. Waseda y K. T. Jacob. «Refinement of the correlation between isothermal compressibility and surface tension of liquid metals». En: *Physica Status Solidi A – Applications and Materials Science*. Vol. 68. N.º 2, págs. 117-122. Wiley. Dic. 1981. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210680246>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.2210680246>. Última consulta: 09/06/2025. (Citado en pág. 29).
- [42] Y. Waseda y S. Tamaki. «The structure of rare earth metals in the liquid state». En: *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. Vol. 36. N.º 1, págs. 1-8. Taylor & Francis. Ene. 1977. DOI: [10.1080/00318087708244443](https://doi.org/10.1080/00318087708244443). URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00318087708244443>. Última consulta: 09/06/2025. (Citado en págs. 3, 5, 26, 28).
- [43] C. Wilke. *Recycling rare earth elements is hard. A new method may make it easier*. 2023. URL: <https://www.sciencenews.org/article/recycling-rare-earth-elements-hard-new-methods> Última consulta: 14/06/2025 (Citado en pág. 7).
- [44] W. Xia et al. «Machine learning accelerated prediction of Ce-based ternary compounds involving antagonistic pairs». En: *Physical Review Materials*. Vol. 9. N.º. American Physical Society. Mayo. 2025. DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.9.053803](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.9.053803). URL: <https://journals.aps.org/prmaterials/abstract/10.1103/PhysRevMaterials.9.053803>

BIBLIOGRAFÍA

aps.org/prmaterials/abstract/10.1103/PhysRevMaterials.9.053803). Última consulta: 13/06/2025. (Citado en pág. 5).

- [45] I. Yokoyama, S. Naito e Y. Waseda. «Isothermal compressibility and sound velocity of liquid rare earth metals». En: *Journal of the Less Common Metals*. Vol. 136. N.º 1, págs. 25-29. Elsevier. Dic. 1987. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90005-1). URL: [🔗 \(https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022508887900051\)](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022508887900051). Última consulta: 11/06/2025. (Citado en págs. 29, 35, 36).

Apéndice

El presente apéndice contiene información sobre el fundamento teórico de los métodos computacionales utilizados en el trabajo: DFT, machine learning y redes neuronales. A fin de reducir la extensión del cuerpo del texto, y en favor de la completitud del mismo, se ha decidido incluir estos contenidos en este apartado adicional.

DFT

En la presente sección se introducirá resumidamente la teoría del funcional de la densidad o DFT. Esta teoría es la base del modelo usado para obtener los datos de referencia, con los que se ha entrenado el potencial utilizado en el trabajo.

La DFT tiene su origen en los años 1960, con los trabajos de Hohenberg, Kohn y Sham [19, 23]. Se trata de una teoría *ab initio*, que permite calcular las propiedades de un sistema electrónico a partir de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ del mismo, que se define como:

$$n(\mathbf{r}) = N_e \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_{N_e}, \quad (\text{A.1})$$

donde N_e es el número de electrones del sistema.

La base teórica de la DFT son los teoremas de Hohenberg y Kohn [19].

Teorema A.1 (Primer teorema Hohenberg-Kohn).

Sea un sistema de N partículas que interactúan bajo el efecto de un potencial externo, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$. Entonces, la densidad electrónica $n_0(\vec{r})$ del estado fundamental es un funcional de $V_{\text{ext}}(\vec{r})$. Recíprocamente, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ es un funcional único de $n_0(\vec{r})$, salvo suma de una constante.

APÉNDICE

Podemos resumir este resultado como:

$$E[\psi_0] = E[n_0], \quad (\text{A.2})$$

siendo ψ_0 la función de onda del estado fundamental.

Este primer resultado implica que es posible conocer la función de onda del sistema a partir de la densidad electrónica del estado fundamental.

Teorema A.2 (Segundo teorema Hohenberg-Kohn).

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

$$E[n_0] \leq E[n'], \quad (\text{A.3})$$

siendo n' cualquier otra densidad electrónica diferente a la del estado fundamental.

De este modo, se tiene que la densidad electrónica es suficiente para determinar el hamiltoniano del sistema y, en consecuencia, todas sus propiedades observables. En conclusión, la información completa del sistema reside en su densidad electrónica, y no necesitamos conocer la función de onda.

Así, la idea esencial de la DFT es buscar un funcional de energía, $E[n]$ que dependa únicamente de la densidad electrónica.

Tras el paper inicial de Hohenberg y Kohn ([19], 1964), Kohn y Sham ([23], 1965) plantean una segunda formulación de la DFT. Esta es la más empleada para realizar simulaciones. La idea fundamental es considerar un sistema ficticio de electrones no interactuantes con la misma densidad $n(\mathbf{r})$ que el sistema real de interés. Este enfoque permite incluir todas las interacciones electrón-electrón en un solo término, la llamada “energía de intercambio y correlación”, denotada por $E_{xc}[n]$.

Realizando el desarrollo completo de la DFT, puede demostrarse [13, pág. 30] que el funcional de la energía se escribe como:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (\text{A.4})$$

En la ecuación anterior $T_s[n]$ representa la energía cinética del sistema ficticio de electrones no interactuantes, $E_{\text{ext}}[n]$ describe la interacción de los electrones con los iones y $E_H[n]$ es la energía electrostática clásica de Hartree, dada por:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} d\vec{r} d\vec{s}. \quad (\text{A.5})$$

Llegados a este punto, cabe realizar un comentario sobre el término de intercambio y correlación, $E_{xc}[n]$. Este término es el único que impide hacer un tratamiento exacto de la energía electrónica del sistema, pues el resto de términos son todos conocidos. Sin entrar en muchos más detalles, nos limitamos a mencionar que para el estudio de sistemas con varias decenas de átomos¹, se utilizan principalmente dos tipos de aproximaciones para este término: LDA² y GGA³. En este trabajo se ha empleado la aproximación GGA, que es la más sofisticada. Cabe mencionar que existen otras aproximaciones diferentes a LDA y GGA, pero son mucho más costosas.

Como se mencionó antes, la aplicación de DFT más utilizada en simulaciones se basa en este enfoque de Kohn y Sham. Estos autores demostraron que un sistema de partículas interactuantes puede estudiarse como un sistema de partículas no interactuantes que se mueven en un potencial externo efectivo, el “potencial de Kohn y Sham”, que denotamos por v_{KS} . Así, conseguimos transformar un sistema de varios cuerpos interactuantes en un sistema de partículas ficticias, que no interactúan entre sí, pero que se mueven en el potencial efectivo v_{KS} . Dicho potencial incluye todos los efectos de interacción entre las partículas.

Este sistema se puede resolver en términos de orbitales de una sola partícula, $\phi_i(\vec{r})$, que satisfacen la ecuación de Schrödinger:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}[n, \mathbf{r}] \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (\text{A.6})$$

Estas ecuaciones⁴ se resuelven de manera autoconsistente, ya que v_{KS} depende explícitamente de la densidad $n(\mathbf{r})$. Dicha densidad se obtiene a partir de los orbitales ocupados:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\text{occ}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{A.7})$$

La energía cinética del estado fundamental, T_s , se puede obtener directamente en términos de estos orbitales:

¹ Como es nuestro caso.

² Siglas en inglés de *local density approximations*.

³ Siglas en inglés de *generalized gradient approximations*.

⁴ Denominadas “ecuaciones Kohn-Sham” o “ecuaciones KS”.

APÉNDICE

$$T_s = \int d\vec{r} \sum_{\text{occ}} \phi_i(\vec{r})^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \right) . \quad (\text{A.8})$$

A nivel práctico, las ecuaciones KS no se resuelven directamente. En su lugar, se calcula la energía electrónica del estado fundamental minimizando el funcional energía con respecto a los orbitales, asegurando que estos cumplan las condiciones de ortogonalidad. El coste computacional de este proceso escala cúbicamente con el número de electrones. Con las capacidades de computación actuales, las simulaciones con DFT solo pueden soportar unos cientos de átomos. Esto es insuficiente para investigar la dinámica de sistemas desordenados como son los metales líquidos.

En los últimos años, el desarrollo de técnicas de machine learning ha permitido solventar estos inconvenientes de la DFT.

Machine learning. Redes neuronales

El aprendizaje automático o machine learning (ML) es una rama de la computación cuyo objetivo es el desarrollo de algoritmos y modelos que permitan a los equipos informáticos “aprender” de manera automática, a partir de unos datos de referencia. Las técnicas de ML se basan en la detección de patrones, y la posterior construcción de modelos predictivos. En este contexto, se dice que un algoritmo “ha aprendido” cuando ha mejorado su desempeño en una tarea específica.

El ML viene experimentando un gran crecimiento en los últimos años, encontrándose actualmente en su apogeo. Esta herramienta está siendo aplicada en multitud de ramas científico-tecnológicas, y entre ellas, destaca la Ciencia de Materiales.

Como ya se comentó anteriormente en el trabajo, el ML permite solventar el principal inconveniente de la DFT, que es su coste computacional. Dicho coste escala cúbicamente con el número de partículas. Las simulaciones DFT solo permiten estudiar sistemas con algunos cientos de átomos, y simular el sistema durante tiempos del orden de picosegundos. Utilizando ML, somos capaces de construir un potencial interatómico que reproduzca los datos de referencia de DFT.

Potenciales interatómicos tradicionales

Durante la creación de estos potenciales se supone la partición de la energía potencial en energías atómicas individuales: $E = \sum_i E_i$. También se asume que cada una de estas energías E_i puede expresarse como una función de las posiciones de los átomos vecinos. Esta partición de la energía solo es válida para interacciones de corto alcance, ya que se ignora la interacción del átomo con otros átomos que se consideran muy alejados. La partición de la energía es la que acelera el proceso de cálculo de la energía total, debido a que el coste computacional de este procedimiento escala de manera lineal con el número de átomos N . Esta rapidez en los cálculos permite trabajar con sistemas de muchos más átomos.

Cabe mencionar que no solo contribuyen al potencial las posiciones de los átomos vecinos. También existe una dependencia con un grupo de parámetros globales⁵ que definen las características físicas del sistema. Usualmente,

⁵ Por ejemplo, la energía de cohesión.

APÉNDICE

la energía E_i de cada átomo depende de entre 10 y 20 parámetros de ajuste. El término “global” indica que estos parámetros son iguales para todos los átomos. De esta forma, los potenciales tradicionales se ajustan directamente a las propiedades físicas del material, no a la PES⁶.

De este modo, los potenciales tradicionales poseen una fuerte base teórica, puesto que surgen del entendimiento de la física que hay detrás de las interacciones que rigen el sistema. Este hecho les otorga gran transferibilidad, es decir, pueden ser extrapolados a datos que se encuentran fuera del dominio de los datos utilizados como referencia.

Sin embargo, estos potenciales tradicionales cuentan con diversos problemas. En primer lugar, poseen una precisión muy limitada, ya que cuentan con “pocos” parámetros ajustables. En ocasiones, estos son insuficientes para describir el comportamiento de materiales complejos. Además, los mencionados potenciales suelen basar su forma al tipo de interacción atómica considerada. Por lo tanto, cada potencial sirve para un tipo de interacción, provocando esto problemas si existen varios tipos de interacción entre átomos: iónica, covalente, metálica, etc.

El ML permite entonces cubrir las deficiencias de este modelo y de la DFT.

Potenciales interatómicos de ML

El planteamiento del problema a través de ML se basa en olvidar las leyes físicas subyacentes y centrarse en predecir la PES mediante la interpolación con datos conocidos⁷.

Los potenciales interatómicos de ML parametrizan el espacio de configuraciones del sistema, expresando su energía potencial como una función de las posiciones atómicas. Esta función se puede representar como una hipersuperficie de dimensión $3N$, siendo N el número de átomos del sistema. Dicha hipersuperficie recibe el nombre de “superficie de energía potencial” o PES [30]. Una vez conocida la PES, es posible calcular las fuerzas que actúan sobre cada átomo individual en cualquier configuración atómica como $\vec{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \vec{r}_i}$.

Los potenciales calculados con ML también utilizan las hipótesis de in-

⁶ Siglas en inglés de *potential energy surface*.

⁷ En nuestro caso, obtenidos con DFT.

teracción a corto alcance y partición de la energía. Sin embargo, es necesario que los parámetros utilizados sean invariantes bajo las mismas operaciones que la energía potencial⁸, que es la variable que se quiere predecir. De esta forma, magnitudes como la posición atómica no son válidas, puesto que no son invariantes bajo traslaciones. En consecuencia, se emplean los llamados “descriptores”, unas funciones que representan los datos de entrada y que mantienen las invariancias.

Existen varios tipos de descriptores, como los de momento tensor o los de Zernike, por nombrar algunos. Sin embargo, en este trabajo se han empleado descriptores gaussianos, propuestos por Behler y Parrinello ([4], 2007). Estos descriptores modelizan el entorno de cada átomo i , utilizando funciones de simetría radiales y angulares. Existen dos tipos de descriptores gaussianos: radiales y angulares.

Para delimitar el entorno relevante de cada átomo, estos descriptores utilizan una “función de corte”, f_c . Esta función depende de la distancia interatómica, r_{ij} , como:

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[\cos \left(\frac{\pi r_{ij}}{r_c} \right) + 1 \right], & \text{si } r_{ij} \leq r_c . \\ 0, & \text{si } r_{ij} > r_c . \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

Así, al aumentar la distancia, disminuye la influencia de un átomo sobre otro, anulándose para distancias mayores que la “distancia de corte”, r_c .

Por un lado, los descriptores gaussianos con simetría radial son de la forma:

$$G_i^{\text{rad}} = \sum_{j \neq i} e^{-\eta(r_{ij}-\mu)^2} \cdot f_c(r_{ij}) . \quad (\text{B.10})$$

En la ecuación (B.10) η representa la anchura de la gaussiana y μ indica dónde está centrada. Por otra parte, los descriptores angulares vienen dados por:

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

En esta última expresión, θ_{ijk} representa el ángulo que forman los átomos i, j, k ; λ es igual a ± 1 ; y ζ controla la anchura del término angular.

⁸ En concreto: rotación, traslación y permutación.

APÉNDICE

La elección de los descriptores gaussianos sobre el resto no es casual. En función del modelo de ML utilizado, ciertos descriptores se comportan mejor que otros. En particular, las funciones de simetría de Behler y Parrinello ([4], 2007) suelen utilizarse con redes neuronales, que se presentan a continuación.

Redes neuronales

Dentro de los métodos de aprendizaje automático, uno de los más destacados son las redes neuronales. Las redes neuronales son un sistema computacional inspirado en las neuronas del sistema nervioso humano. Un cerebro humano está compuesto por unos diez billones de neuronas. Cada una de ellas está conectada a otras diez mil. Cuando una neurona recibe un impulso eléctrico, esta puede, o no, activarse y transmitir la señal a las neuronas adyacentes, dependiendo de si dicho estímulo es suficientemente fuerte. Las redes neuronales tratan de emular este proceso biológico. Pese a que existen muchos tipos de redes neuronales, en este trabajo se han empleado las llamadas *forward pass*.

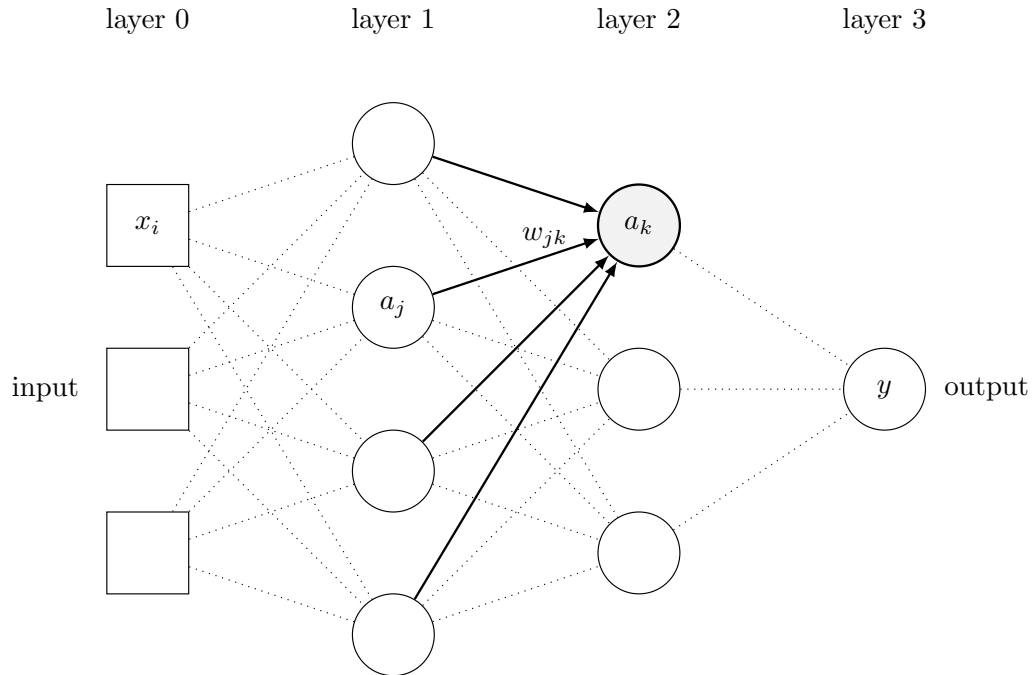


Figura I.1: Esquema de una red neuronal genérica. Elaboración propia (L^AT_EX). Imagen original disponible en *GitHub* .

La [figura I.1](#) muestra un esquema de una red neuronal totalmente conectada⁹, formada por cuatro capas: capa inicial o *input* (0), capa final o *output* (3) y dos capas ocultas (1 y 2).

A continuación, se explica cómo funciona el *forward pass*:

En primer lugar, se elige una función f no lineal, llamada función de activación. Generalmente, para la construcción de potenciales interatómicos, suele escogerse f como la tangente hiperbólica. Existen otras opciones, como la función escalón o la función sigmoide:

$$\sigma(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} .$$

En nuestra red se ha empleado precisamente la función tangente hiperbólica, $f(x) = \tanh(x)$.

El funcionamiento de la red neuronal se basa en el tratamiento por capas¹⁰ descrito a continuación:

- L0. Se reciben los inputs x_i . Cada uno de ellos estará asociado a todas las neuronas de la primera capa. Se define por tanto un peso $w_{i,j}$, donde el subíndice i hace referencia al input y el subíndice j a la neurona correspondiente, como se muestra en la [figura I.1](#). A este input x_i se le aplica la siguiente transformación lineal:

$$z_j = \sum_i x_i \cdot w_{i,j} + b_j. \quad (\text{B.11})$$

Cada input x_i es multiplicado por un peso w_{ij} asociado a la neurona j de la primera capa. Después, se le añade un valor b_j , llamado *bias*. Los pesos y los bias son los parámetros ajustables de la red neuronal, y se ajustan durante el entrenamiento de la misma.

- L1. Tras esto, a z_j se le aplica la función de activación. Como ya se comentó, esta es una transformación no lineal. Con esto, se define $a_j = f(z_j)$. La función de activación es la que otorga el carácter no lineal a la red neuronal. Dicha función se utiliza como filtro, modificando el valor

⁹ También conocidas como redes *fully connected*.

¹⁰ La etiqueta L_m , con $m \in \{0, 1, 2, 3\}$, se refiere a la capa m de la red. La letra “L” significa *layer*.

APÉNDICE

de z_j e imponiendo un límite que se debe sobrepasar, para que haya conexión con la siguiente neurona. En nuestro caso, al usar la tangente hiperbólica, siempre se dará un valor de salida, salvo en el caso de que la entrada sea nula.

- L2. Se repite el proceso para la segunda capa, considerando ahora la neurona en la posición k . De esta manera,

$$z_k = \sum_j a_j \cdot w_{j,k} + b_k . \quad (\text{B.12})$$

De nuevo, se define $a_k = f(z_k)$, que se manda a la siguiente capa. De acuerdo al esquema anterior, esta es la última capa.

- L3. Por último, se obtiene el output. Razonando como antes,

$$y = \sum_k a_k \cdot v_k + c. \quad (\text{B.13})$$

En la última capa no se aplica la función de activación. Este es el procedimiento habitual en cálculos de potenciales interatómicos. En otros contextos, es posible que haya una función de activación también en la última capa. De esta manera, el *output* obtenido tras el proceso es la energía del átomo i . De esta forma, el proceso anteriormente descrito se repite tantas veces como átomos existan en el sistema.

Puede observarse que la mayoría de los cálculos empleados se corresponden a funciones lineales (salvo los que involucran a la función de activación), lo que agiliza el tiempo de computación.

El entrenamiento de la red se realiza definiendo una función de error, $\varepsilon(\theta)$, que mide la desviación cuadrática media entre la predicción de la red¹¹ y los datos de referencia¹², t_i . De esta forma:

$$\varepsilon(\theta) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[g(x_i, \theta) - t_i \right]^2 , \quad (\text{B.14})$$

donde el parámetro θ está formado por los pesos y los *bias* de cada neurona. Hallando el θ que minimice la función de error, se obtendrá la mejor

¹¹ La predicción de la red se denota por $g(x_i, \theta)$. Esta depende de los datos de entrada, x_i , y de los parámetros de la red, θ .

¹² A veces llamados “objetivos”. En nuestro caso, estos provienen de DFT.

red neuronal para el sistema bajo estudio.

En nuestro caso particular, los datos de entrenamiento son las energías, E_i^{DFT} , y las fuerzas atómicas, $(F_i^\alpha)^{\text{DFT}}$. De este modo, la función de error a minimizar durante el entrenamiento de la red es:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[E_i - E_i^{\text{DFT}} \right]^2 + \tau_1 \cdot \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \left[F_i^\alpha - (F_i^\alpha)^{\text{DFT}} \right]^2. \quad (\text{B.15})$$

En la expresión anterior, N representa el número de átomos, y τ_1 es un factor de ponderación. Este último se añade para que el error en las fuerzas sea del mismo orden que para las energías.

Un método útil para resolver el problema de optimización es el método del descenso del gradiente: $\theta \leftarrow \theta - \gamma \cdot \vec{\nabla}_\theta \varepsilon(\theta)$, donde γ es la tasa de aprendizaje.

Nuestra red neuronal

Antes de finalizar el apéndice, vamos a concretar la estructura de nuestra red:

Para desarrollar el potencial de redes neuronales profundas (DNNP¹³), se ha empleado el paquete **SIMPLE-NN** [24]. Por su gran flexibilidad, este modelo es apropiado para resolver el problema de la superficie de energía potencial de un metal líquido. Para transformar las coordenadas atómicas en descriptores atómicos, **SIMPLE-NN** utiliza las funciones gaussianas de Behler y Parrinello ([4], 2007), explicadas anteriormente. Además, la selección de los parámetros en las funciones gaussianas se realizó con el método de Gastegger et al. ([9], 2018).

La red empleada en el trabajo consta de tres capas ocultas, con cincuenta neuronas por capa. Las capas están totalmente conectadas. Esto significa que cada una de las cincuenta neuronas de una capa está conectada a las cincuenta neuronas de la siguiente capa. Se han utilizado un total de 35 descriptores por átomo, de los cuales 23 son de tipo radial y 12 de tipo angular. Al trabajar en las simulaciones de ML con 6400 átomos, el número total de

¹³ Siglas en inglés de *deep neural network potential*.

APÉNDICE

descriptores es¹⁴ de 224000. Estos descriptores conforman el *input* de la red.

Cabe mencionar que todos los descriptores están centrados en cero, $\mu = 0$. Se tomó una distancia de corte $r_c = 6,0 \text{ \AA}$.

Además, teniendo en cuenta pesos y *bias*, nuestra red neuronal posee 6887 parámetros ajustables¹⁵, frente a los potenciales interatómicos tradicionales, que poseen entre 10 y 20.

Una vez finalizado el entrenamiento de la red neuronal, esta fue utilizada en LAMMPS [38] para realizar las simulaciones de dinámica molecular.

La [figura siguiente](#) muestra un esquema de la red descrita arriba.

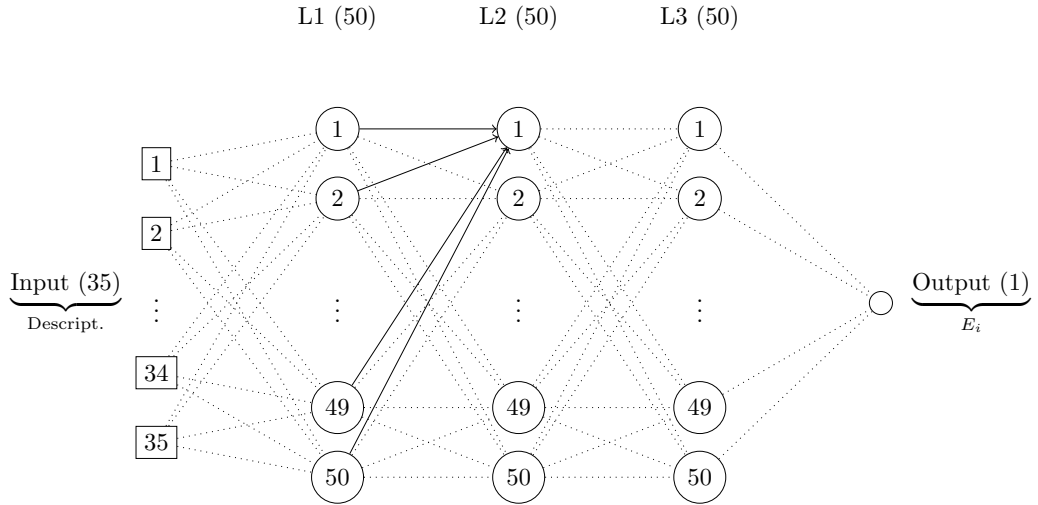


Figura I.2: Esquema de nuestra red neuronal. Elaboración propia (L^AT_EX). Imagen original disponible en *GitHub* .

¹⁴ El número total de descriptores se obtiene multiplicando el número de átomos, 6400, por el número de descriptores por átomo, 35.

¹⁵ De los cuales 6751 son pesos y 136 son *bias*.

Anexo. Repositorio

De acuerdo con lo mencionado en la introducción del trabajo, el presente anexo contiene información sobre los aspectos computacionales del mismo; en particular, sobre las representaciones gráficas.

En el repositorio de *GitHub* , el lector interesado podrá consultar las ilustraciones contenidas en el trabajo a una mayor resolución.

Sin más aclaraciones, se presenta el enlace al repositorio:

https://github.com/PabloGomezVillamayor/TFG_Cerium_PGV-Physics

Índice de notación

La siguiente lista describe la terminología utilizada en el cuerpo del texto. Para facilitar la lectura, todas las entradas del índice han sido ordenadas por orden de aparición en el texto, y se ha incluido la página del trabajo en la que se introduce cada una de ellas por primera vez.

En primer lugar, se presenta una lista de **magnitudes**, acompañadas por su significado y unidades. Seguidamente, se recogen diversas **siglas y símbolos** utilizados a lo largo de la exposición. Tras esto, se incluye algunas **propiedades del cerio**. Por último, se muestran las **constantes físicas** utilizadas, junto a sus correspondientes valores y unidades.

Magnitudes

$\rho(\mathbf{r}, t)$	Densidad numérica. Pág. 9.	
ρ	Densidad macroscópica. $\rho = N / V$. Pág. 9.	$[\text{m}^{-3}]$
N	Número de átomos en la caja. Pág. 9.	
V	Volumen total. Pág. 9.	
$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$	Densidad de corriente. Pág. 10.	
$g(\mathbf{r})$	Función de distribución radial. Pág. 10.	
$G(\mathbf{r})$	Función de distribución de pares. Pág. 11.	
NC	Número de coordinación. Pág. 12.	
$S(\mathbf{q})$	Factor de estructura estático. Pág. 12.	
κ_T	Coeficiente de compresibilidad isotérmico o compresibilidad isoterma. Pág. 13.	$[10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}]$

ÍNDICE DE NOTACIÓN

$Z(t)$	Función de autocorrelación de velocidades. Pág. 14.	
$Z_N(t)$	Función de autocorrelación de velocidades normalizada. Pág. 15.	
$R^2(t)$	Desplazamiento cuadrático medio. Pág. 16.	
D	Coeficiente de auto-difusión. Pág. 16.	$[\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}]$
$F(\mathbf{q}, t)$	Función de scattering intermedio. Pág. 17.	
$S(\mathbf{q}, \omega)$	Factor de estructura dinámico. Pág. 18.	
$\omega_M(q)$	Frecuencia del máximo de $S(\mathbf{q}, \omega)$. Pág. 18.	$[\text{ps}^{-1}]$
c_s	Velocidad adiabática del sonido. Pág. 18.	$[\text{m s}^{-1}]$
$\mathbf{J}(\mathbf{q}, t)$	Densidad de corriente de partículas. Pág. 19.	
$\tilde{\eta}(q, z)$	Coeficiente de viscosidad de cizalladura generalizado . Pág. 19.	$[\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}]$
η	Viscosidad de cizalladura . Pág. 19.	$[\text{GPa ps}^{-1}]$
γ	Coeficiente de dilatación adiabática, o índice adiabático. Pág. 29.	
κ_s	Coeficiente de compresibilidad adiabático. Pág. 29.	

Siglas y otros símbolos

RE	Rare Earths. Pág. 6.
DFT	Density Functional Theory. Pág. 2.
AIMD	Ab Initio Molecular Dynamics. Pág. 21.
ML	Machine Learning. Pág. 22.
NN	Neural Network. Pág. 22.
GGA	Generalized Gradient Approximation. Pág. 22.
LDA	Local Density Approximation. Pág. 51.
PES	Potential Energy Surface. Pág. 54.
DNNP	Deep Neural Network Potential. Pág. 59.

Propiedades del cerio

m	Masa de un átomo de cerio. Pág. 15.	$2,326681 \cdot 10^{-25}$ [kg]
$P_{at}(\text{Ce})$	Peso atómico del cerio. Pág. 15.	140,116 [g mol ⁻¹]
T_m	Temperatura de fusión del cerio. Pág. 21.	1071 [K]
T_w	Temperatura de trabajo en simulaciones. Pág. 21.	1143 [K]
ρ_m	Densidad másica del Ce líquido a T_m . Pág. 29.	6773 [kg m ⁻³]

Constantes físicas

k_B	Constante de Boltzmann. Pág. 13.	$1,380649 \cdot 10^{-23}$ [J K ⁻¹]
N_A	Número de Avogadro. Pág. 15.	$6,02214076 \cdot 10^{23}$ [mol ⁻¹]
R	Constante de los gases ideales. Pág. 38.	8,31446261815324 [J K ⁻¹ mol ⁻¹]

Índice de términos

Siglas y otros símbolos

AIMD 8, 21, 22
Ab initio 7, 8, 49
DFT+U 5, 21
DFT 2, 21, 49
GGA 22, 51
GitHub 2, 61
LAMMPS 60
LDA 51
L^AT_EX 2
ML 2, 22, 53
NN 2, 21, 22, 39, 56
NPT 22
NVT 22
PES 54
Quantum ESPRESSO 21
XMGrace 2, 35, 36

A

Ajuste
 cuadrático 14, 20, 29

 lineal 18, 35
Algoritmo 53
Aprendizaje automático 5, 39, 53,
 56
Aproximación
 de densidad local 51
 véase: LDA
 de gradiente generalizado .. 22
 véase: GGA
Átomos vecinos . 11, 12, 14, 27, 53

B

Behler y Parrinello 59
Bellissent 26
J. J. Berzelius 4
Bias 57
Bibliografía 2
Blairs 36
Burke 22

C

Capas
 ocultas 57, 60

ÍNDICE DE TÉRMINOS

totalmente conectadas	60
Ce	1
Cerio ...	1, 4, 9, 15, 18, 27, 29, 32, 35–37, 39, 40
Ciencia de Materiales	53
Coeficiente	
de auto-difusión .	6, 14, 16, 31
de compres. isotérmico	13
de transporte	6
de viscosidad de ciz. ...	19, 36
Comportamiento	
cuadrático	31
difusivo	16
lineal	31
Compresibilidad	
adiabática	5
isoterma	5, 13, 29
Condic. de contorno periódicas	21
Configuraciones	23
Constante	
de Boltzmann	13
de Hubbard	21
de los gases ideales	38
Corriente	
longitudinal	19
transversal	19
Coste computacional	7, 40, 52, 53

D

Delta de Dirac	10
Densidad	
de corriente	9
de probabilidad	10
electrónica	49
macroscópica	9

numérica	9
Derivada	16
numérica	31
Descriptores	55, 60
angulares	55
de momento tensor	55
de Zernike	55
gaussianos	55
radiales	55
Desplaz. cuad. medio ..	14, 16, 31
Difracción de rayos X .	5, 6, 12, 18
Dinámica	
colectiva	17
monoparticular	14
Disp. de neutrones ...	5, 6, 12, 18
Distancia de corte	55

E

Ecuación	
de Arrhenius	38
de Schrödinger	51
Kohn-Sham	51
Einstein	16
Electrones	
correlacionados	5
de valencia	21
Energía	
de activación	38
de intercambio-correlación	22, 50
electrostática de Hartree ..	50
potencial	54
Enlace (link)	38, 61
Entrenamiento	57, 60
Ernzerhof	22

Esferas duras	20
Estado fundamental	50
Estimación semiempírica	32
Excitaciones colectivas	18, 34
Extrapolación cuadrática	14

F

Factor	
de estructura dinámico ..	6, 18
de estructura estática	17
de estructura estático 5, 6, 12,	28
Ferrocerio	4
Fick	16
Forward pass	56
Funcional	50
Función	
de activación	57
de autoc. de veloc.	14, 30
de corte	55
de distribución de pares 11, 27	
de distribución radial ..	10, 26
de onda	50
de scattering intermedio 17, 33	
de simetría	55
escalón	57
sigmoide	57
tangente hiperbólica	57
Física	
Computacional	8
Cuántica	8
del Estado Sólido	8
Estadística	8
Fórmulas	
Green-Kubo	17

semiempíricas	15
---------------------	----

G

Gastegger	59
Grado en Física	1, 8

H

Hamiltoniano	50
W. F. Hillebrand	4
Hipersuperficie	54
Hipervínculos	2
W. Hisinger	4
Hohenberg	49
Hubbard	5, 21

I

Impulso eléctrico	56
Índice	
adiabático	29
de contenidos	2
de notación	2
de términos	2
Input	57
Integral . 12, 13, 16, 17, 19, 27, 30	
numérica	30
Invarianza	17, 55

K

M. H. Klaproth	4
Kohn	49

ÍNDICE DE TÉRMINOS

L

Levitación electrostática5
Ley de difusión de Fick16
Li38
Límite hidrodinámico ... 8, 20, 29
Línea temporal4

M

Machine learning2, 22, 53
 véase: ML
McAlister y Crozier29, 36
Mecánica Cuántica8
Media aritmética32
Modelo
 Percus-Yevick (fonones) ... 36
 predictivo53
Máximo 11, 13, 18, 34, 35
Método
 computacional21
 de descenso del gradiente .. 59
Mínimo 11, 12, 26, 27

N

Nanocería5
Neuronas56
Número de coordinación ... 12, 27

O

Orbitales51
Ortogonalidad52

Oscilaciones 11, 13, 18, 26, 28, 33

P

Partición de la energía pot.53
Parámetros
 ajustables54, 57, 60
 de simulación 22
 globales 54
Pendiente 18, 35
Perdew22
Peso 57
Picos10, 11, 13, 18, 26, 28, 34
Potencial
 de redes neuron. profundas 59
 interatómico39
 interatómico de ML 54
 interatómico tradicional ... 54
Predicción 58
Primeros vecinos 11

R

Redes neuronales 2, 21, 22, 39, 56
 véase: NN
Relación de dispersión 18, 35
Repositorio2, 61
Representación gráfica2, 61
 en $\text{\LaTeX}$3, 56, 60
 en *XMGrace* ... 26–28, 30, 31,
 33–35, 37

S

Segundos vecinos11

ÍNDICE DE TÉRMINOS

Serie de Taylor 20
 Sham 49
 Simetría 17
 Sistema isótropo ... 10, 13, 17, 19
 Sistema nervioso 56
 Subgráfico 27, 29, 31, 34
 Superceldas cúbicas 21

T

Tasa de aprendizaje 59
 Temperatura
 de fusión 21, 36, 37
 de trabajo 23
 Tensión superficial 29
 Teorema
 de equipart. de la energia .. 14
 de Hohenberg-Kohn 49
 Teoría
 del funcional de la densidad 2,
 49
 hidrodinámica 18
 TFG 1
 Tierras raras 4, 6
 Transferibilidad 54
 Transformada
 de Fourier 12, 18, 19, 34
 de Laplace 19
 Técnicas
 Experimentales en Física ... 8
 de levitación electrostática .. 5

U

Universidad de Valladolid 1

V

Velocidad
 adiab. del sonido 18
 del sonido 5, 6, 35
 Viscosidad 5, 36
 de cizalladura 6, 19
 preexponencial 38

W

Waseda y Tamaki 26, 28
 C. A. Welsbach 4

