



# **Trabajo Fin de Máster**

**Máster en Física**

**Mención en Materiales**

**Simulación de la aleación Li-Sn para Reactores de Fusión con Redes  
Neuronales**

***Autor: Ekaitz Ruiz Bengoa***

***Tutora: Beatriz González del Río***



*A Víctor,*  
*más que un amigo, un hermano elegido,*  
*por reconocer en mí la luz incluso cuando yo sólo veía sombras.*

*Sometimes a hypocrite is nothing more than a man in the process of changing.*

*Brandon Sanderson, Oathbringer*

# Agradecimientos

---

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi tutora del Trabajo de Fin de Máster, Beatriz González del Río, por su constante guía, disponibilidad y compromiso durante todo el desarrollo de este proyecto. Su rigurosidad científica, claridad conceptual y orientación precisa han sido elementos clave que han enriquecido profundamente tanto el contenido como mi experiencia personal durante esta etapa.

Agradezco también a la Universidad de Valladolid por brindarme un entorno académico estimulante y exigente, propicio para la investigación rigurosa y el crecimiento profesional. La formación recibida y las oportunidades de desarrollo personal y académico han sido fundamentales para consolidar mis conocimientos y avanzar en mi trayectoria investigadora.

Quiero extender un agradecimiento especial a Francisco José Gómez, cuya serenidad, cercanía y capacidad para aportar claridad en los momentos difíciles han sido, una vez más, un apoyo indispensable. Su presencia constante, sus palabras justas y su habilidad para devolverme la calma cuando más lo necesitaba han contribuido enormemente a que pudiera mantener el equilibrio emocional durante este proceso.

A mis padres, a quienes debo todo lo que soy, gracias por vuestro respaldo constante, vuestra fe en mí y por los valores que me habéis inculcado. Sin vuestro apoyo incondicional, emocional y material, este recorrido simplemente no habría sido posible.

Asimismo, agradezco a Eneko, por su implicación y constancia al ayudarme a mantener mi forma física durante este año académico, ofreciéndome siempre su tiempo y disposición para entrenar y cuidar de ese equilibrio que tanto influye en el rendimiento intelectual.

A todos ellos, gracias por acompañarme en este camino. Este trabajo es también, en parte, suyo.

# Resumen

---

El presente Trabajo de Fin de Máster aborda la simulación atomística de la aleación eutéctica  $\text{Li}_{20}\text{Sn}_{80}$  como material candidato para componentes de primera pared en reactores de fusión nuclear. Se ha desarrollado un potencial interatómico basado en redes neuronales, entrenado con datos de referencia obtenidos mediante cálculos de primeros principios (DFT). Este potencial ha sido empleado en simulaciones de dinámica molecular y simulaciones híbridas Monte Carlo-Dinámica Molecular para reproducir, de forma controlada, la segregación superficial del litio, con el objetivo de habilitar un entorno representativo para el estudio de procesos de transporte y retención de isótopos ligeros.

Se ha analizado cuantitativamente la difusión del deuterio, tritio y helio, extrayendo coeficientes de difusión y energías de activación que muestran un buen acuerdo con datos experimentales disponibles en sistemas análogos. Además, se ha caracterizado la formación y evolución de agregados gaseosos en fase líquida, observándose formación de burbujas en el caso del helio y clústeres mixtos He-T con retención parcial del tritio, incluso en condiciones diluidas. Estos fenómenos tienen implicaciones directas en el diseño de sistemas de extracción y reciclado de combustible en futuros dispositivos de fusión.

**Palabras clave:** fusión nuclear, dinámica molecular, Li-Sn, redes neuronales, DFT, segregación superficial, helio, tritio, deuterio, burbujeo, potenciales interatómicos, materiales PFC, LAMMPS.

# Abstract

---

This Master's Thesis focuses on the atomistic simulation of the eutectic alloy  $\text{Li}_{20}\text{Sn}_{80}$  as a candidate material for first wall components in nuclear fusion reactors. An interatomic potential based on neural networks was developed and trained using reference data from first-principles calculations (DFT). This potential was applied in molecular dynamics and hybrid MC-MD simulations to deliberately induce surface segregation of lithium, thus enabling a representative environment for studying the transport and retention behavior of light isotopes.

The diffusion of deuterium, tritium, and helium was quantitatively analyzed, yielding diffusion coefficients and activation energies that agree well with available experimental data from related systems. Furthermore, the formation and evolution of gaseous aggregates in the liquid phase has been characterized, revealing bubble formation in the case of helium and mixed He-T clusters with partial tritium retention, even under dilute conditions. These phenomena have direct implications for the design of fuel extraction and recycling systems in future fusion devices.

**Keywords:** nuclear fusion, molecular dynamics, Li-Sn, neural networks, DFT, surface segregation, helium, tritium, deuterium, bubbling, interatomic potentials, PFC materials, LAMMPS.

# Índice

---

|          |                                                                 |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introducción</b>                                             | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Metodología</b>                                              | <b>3</b>  |
| 2.1      | Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)                       | 3         |
| 2.1.1    | Fundamentos del enfoque de densidad electrónica                 | 3         |
| 2.1.2    | Aproximación de Kohn-Sham                                       | 4         |
| 2.1.3    | Aplicación en ciencia de materiales                             | 5         |
| 2.2      | Potenciales de <i>Machine Learning</i> (MLIP)                   | 6         |
| 2.2.1    | Formalismo general                                              | 6         |
| 2.2.2    | Representación del entorno atómico                              | 6         |
| 2.2.3    | Modelo de regresión: redes neuronales artificiales              | 7         |
| 2.2.4    | Consideraciones en materiales de fusión                         | 9         |
| 2.3      | Simulación mediante Dinámica Molecular                          | 9         |
| 2.3.1    | Fundamentos teóricos                                            | 9         |
| 2.3.2    | Algoritmos de integración                                       | 10        |
| 2.3.3    | Implementación numérica en LAMMPS                               | 10        |
| 2.3.4    | Métodos Monte Carlo en simulaciones atomísticas                 | 11        |
| 2.4      | Integración metodológica y transición al análisis de resultados | 12        |
| <b>3</b> | <b>Resultados</b>                                               | <b>13</b> |
| 3.1      | Entrenamiento del potencial                                     | 13        |
| 3.1.1    | Selección de descriptores estructurales                         | 13        |
| 3.1.2    | Ajuste de la arquitectura de la red                             | 14        |
| 3.1.3    | Entrenamiento final con la base de datos completa               | 15        |
| 3.2      | Segregación superficial de litio                                | 16        |
| 3.2.1    | Parte I: Forzado mediante intercambio dirigido y relajación     | 17        |
| 3.2.2    | Parte II: Simulación MC/MD regional y segregación espontánea    | 22        |
| 3.3      | Difusión de isótopos ligeros                                    | 26        |
| 3.3.1    | Obtención de los datos de difusión                              | 26        |
| 3.3.2    | Influencia del isótopo                                          | 29        |
| 3.3.3    | Comportamiento Arrhenius                                        | 30        |
| 3.4      | Formación y evolución de agregados gaseosos                     | 33        |
| 3.4.1    | Caso 1: Tritio puro.                                            | 33        |
| 3.4.2    | Caso 2: Helio puro                                              | 35        |
| 3.4.3    | Caso 3: Mezcla Helio–Tritio                                     | 37        |
| <b>4</b> | <b>Conclusiones</b>                                             | <b>40</b> |
|          | <b>Bibliografía</b>                                             | <b>41</b> |

# Lista de figuras

---

|      |                                                                                                                    |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1  | Condiciones extremas en un reactor tokamak . . . . .                                                               | 2  |
| 3.1  | Evolución del RMSE durante el entrenamiento . . . . .                                                              | 14 |
| 3.2  | Evolución del RMSE para distintas capas ocultas . . . . .                                                          | 14 |
| 3.3  | Evolución del RMSE para distinto número de neuronas . . . . .                                                      | 15 |
| 3.4  | Evolución del RMSE en el entrenamiento final . . . . .                                                             | 16 |
| 3.5  | Configuración inicial del <i>slab</i> Li-Sn tras termalización. . . . .                                            | 18 |
| 3.6  | Vista frontal. . . . .                                                                                             | 18 |
| 3.7  | Vista en perspectiva. . . . .                                                                                      | 18 |
| 3.8  | Visualización de las cuatro regiones de intercambio definidas . . . . .                                            | 18 |
| 3.9  | Evolución en el paso 2 de la energía de pares $E_{\text{pair}}$ durante la relajación estructural en NVT. . . . .  | 20 |
| 3.10 | Comparación de la configuración 12_1500 antes y después de la relajación. . . . .                                  | 20 |
| 3.11 | Evolución en el paso 4 de la energía de pares $E_{\text{pair}}$ durante la relajación estructural en NVT . . . . . | 21 |
| 3.12 | Esquema de regiones para los intercambios locales. . . . .                                                         | 22 |
| 3.13 | Evolución de la energía potencial para cada simulación MC-MD. . . . .                                              | 23 |
| 3.14 | Evolución temporal de la proporción de swaps aceptados por step para cada simulación. . . . .                      | 24 |
| 3.15 | Perfil de distribución de átomos de litio . . . . .                                                                | 25 |
| 3.16 | Evolución temporal promedio del MSD para las cinco partículas de deuterio a 650 K. . . . .                         | 27 |
| 3.17 | MSD $\langle R^2(t) \rangle$ para deuterio, tritio y helio a 850 K. . . . .                                        | 29 |
| 3.18 | Representación tipo Arrhenius para la difusión de deuterio, tritio y helio. . . . .                                | 31 |
| 3.19 | Evolución estructural del tritio a lo largo del tiempo . . . . .                                                   | 34 |
| 3.20 | Evolución temporal del número de clústeres de helio clasificados por tamaño . . . . .                              | 36 |
| 3.21 | Evolución estructural del helio a lo largo del tiempo . . . . .                                                    | 36 |
| 3.22 | Evolución temporal del número de clústeres en la mezcla He-T clasificados por tamaño . . . . .                     | 38 |
| 3.23 | Evolución estructural del sistema mixto He-T a lo largo del tiempo . . . . .                                       | 39 |

# Lista de tablas

---

|     |                                                                                                            |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1 | Número de funciones de simetría empleadas en las configuraciones . . . . .                                 | 13 |
| 3.2 | Combinaciones de anchura de las regiones de intercambio y número total de swaps. . . . .                   | 19 |
| 3.3 | Swaps aceptados por simulación . . . . .                                                                   | 24 |
| 3.4 | Coeficientes de difusión $D_i$ ( $\text{\AA}^2/\text{ps}$ ) del deuterio a distintas temperaturas. . . . . | 28 |
| 3.5 | Coeficientes de difusión $D_i$ ( $\text{\AA}^2/\text{ps}$ ) del helio a distintas temperaturas. . . . .    | 28 |
| 3.6 | Coeficientes de difusión $D_i$ ( $\text{\AA}^2/\text{ps}$ ) del tritio a distintas temperaturas. . . . .   | 28 |
| 3.7 | Parámetros del ajuste lineal tipo Arrhenius . . . . .                                                      | 31 |

# 1. Introducción

---

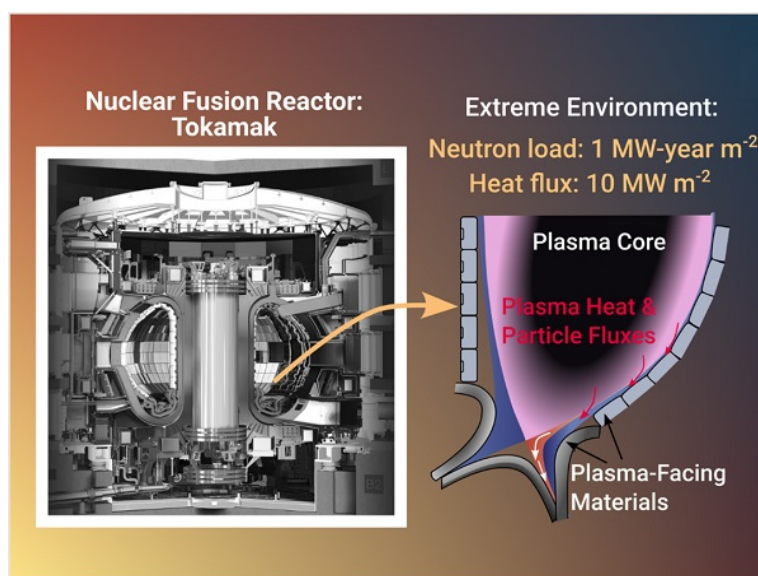
La fusión nuclear constituye una de las principales líneas de investigación para la producción energética a gran escala, sin emisiones contaminantes ni residuos radiactivos de larga vida, posicionándola como una alternativa energéticamente sostenible [1]. Su desarrollo técnico requiere la validación de materiales capaces de mantener su funcionalidad bajo condiciones extremas de temperatura, flujo de partículas e intensa irradiación. Entre los elementos que deben soportar condiciones más extremas se encuentran los componentes en contacto directo con el plasma (Plasma Facing Components, PFC), cuya proximidad al plasma los expone a elevadas cargas térmicas y al bombardeo continuo con isótopos de hidrógeno y con el helio producido por las reacciones. Estas condiciones inducen fenómenos de degradación microestructural en los materiales, como las ampollas por acumulación de hidrógeno en el tungsteno [2] o nucleación de burbujas de helio debido a su bajísima solubilidad en los metales líquidos [1], comprometiendo la integridad del PFC durante la operación. Un esquema representativo del entorno hostil al que están sometidos los PFC en un reactor tipo tokamak se muestra en la Figura 1.1.

La respuesta estructural y dinámica de los materiales candidatos a PFC frente a estos estímulos determina en gran medida su viabilidad en el reactor. En este sentido, las aleaciones de litio-estaño (Li-Sn) han sido propuestas como sistemas funcionales prometedores, dado que combinan propiedades deseables derivadas de ambos elementos constituyentes [3]. En particular, presentan una temperatura de fusión relativamente baja en el caso de la aleación eutéctica  $\text{Li}_{20}\text{Sn}_{80}$  y buenas capacidades de auto-recuperación (*auto-healing*) debido a su naturaleza líquida, además de una potencial buena humectación de los sustratos y la posibilidad de reducir la contaminación del plasma con metales pesados debido a la segregación del Li a la superficie. Entre los comportamientos característicos más relevantes se encuentra la tendencia de Li a segregarse hacia la superficie, fenómeno con consecuencias directas sobre la interacción con especies moleculares ligeras. Aunque este proceso podría ser funcionalmente ventajoso, sus efectos estructurales y termodinámicos no se encuentran aún completamente descritos [4].

Entre los procesos microestructurales de interés en estos materiales se incluyen la difusión de átomos de helio (He), tritio (T) y deuterio (D) en el metal líquido, así como la formación y coalescencia de agregados gaseosos, ya sean homogéneos o mixtos. Diversos estudios han demostrado la tendencia a la formación de burbujas de gas en aleaciones Li-Sn bajo condiciones de operación del reactor nuclear: por ejemplo, simulaciones *ab initio* evidencian la nucleación de burbujas de  $\text{D}_2$  en  $\text{Li}_{30}\text{Sn}_{70}$  a concentraciones suficientes de deuterio, acompañada de segregación local de litio alrededor de dichas burbujas [4], mientras que en el litio líquido puro la casi nula solubilidad del helio induce la aparición espontánea de microburbujas de este gas [1].

El estudio de estas dinámicas a escala atómica requiere simulaciones de dinámica molecular (MD) empleando potenciales interatómicos capaces de reproducir con fidelidad las interacciones relevantes del sistema. En particular, los Machine Learning Interatomic Potentials (MLIP), basados en técnicas de regresión no lineal como las redes neuronales, permiten aproximar con elevada precisión la superficie de energía potencial obtenida mediante Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), reduciendo en varios ordenes de magnitud el coste computacional con DFT y permitiendo el estudio de sistemas a gran escala de tamaño y tiempo.

En el presente trabajo se entrena un potencial interatómico basado en redes neuronales empleando una base de datos de energías y fuerzas DFT representativa del sistema Li-Sn, y su interacción con H y He. Dicho potencial se integra en simulaciones MD para analizar la difusión de átomos de He, T y D en la aleación Li-Sn, así como la formación y evolución de burbujas gaseosas, con el objetivo de aportar información cuantitativa sobre el comportamiento de este material bajo condiciones representativas del entorno de plasma en reactores de fusión.



**Figure 1.1:** Esquema ilustrativo del ambiente extremo al que están sometidos los materiales en contacto con el plasma (PFC) en un reactor de fusión tipo tokamak, indicando la carga neutrónica y flujo térmico característicos. Adaptado de [5].

## 2. Metodología

---

### 2.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

#### 2.1.1 Fundamentos del enfoque de densidad electrónica

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una de las herramientas más empleadas en física del estado sólido y química computacional para el cálculo de propiedades electrónicas de sistemas materiales a nivel atómico. A diferencia de métodos basados en funciones de onda multielectrónicas, DFT permite describir un sistema de muchos cuerpos a través de su densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , reduciendo considerablemente la complejidad computacional del problema cuántico asociado.

El fundamento teórico de la DFT fue establecido formalmente por los teoremas de Hohenberg y Kohn [6], los cuales prueban que la energía del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes está completamente determinada por la densidad electrónica del sistema, y que existe un funcional universal de la densidad cuya minimización proporciona dicha energía. Estos teoremas establecen así una correspondencia unívoca entre  $\rho(\mathbf{r})$  y el potencial externo que genera el sistema.

**Primer teorema de Hohenberg y Kohn:** Existe una correspondencia biyectiva entre la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho(\mathbf{r})$  y el potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , hasta una constante aditiva.

**Segundo teorema de Hohenberg y Kohn:** Existe un funcional universal de la densidad  $E[\rho]$  tal que su valor mínimo proporciona la energía del estado fundamental  $E_0$ :

$$E_0 = \min_{\rho} \{E[\rho]\}, \quad \text{con} \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.1)$$

donde  $N$  es el número total de electrones del sistema.

El funcional de energía total se puede descomponer como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.2)$$

donde  $F[\rho]$  contiene los términos universales: la energía cinética  $T[\rho]$  y la interacción electrón-electrón  $U[\rho]$ , mientras que  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  representa el potencial externo aplicado al sistema, como por ejemplo el potencial generado por los núcleos atómicos.

### 2.1.2 Aproximación de Kohn-Sham

En la práctica, el formalismo original de Hohenberg y Kohn se implementa a través del método de Kohn-Sham (KS), en el cual el sistema de muchos electrones interactuantes se transforma en un sistema auxiliar de electrones no interactuantes que reproduce la misma densidad electrónica [7]. La energía total se expresa como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (2.3)$$

donde:

- $T_s[\rho]$ : energía cinética del sistema no interactuante,
- $E_{\text{ext}}[\rho] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ ,
- $E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ : energía de interacción de Coulomb clásica (Hartree),
- $E_{\text{xc}}[\rho]$ : funcional de correlación e intercambio, cuya forma exacta no se conoce y debe ser aproximada.

Las funciones de onda de Kohn-Sham  $\phi_i(\mathbf{r})$  se obtienen resolviendo el conjunto de ecuaciones uniparticulares:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

donde  $\varepsilon_i$  es la energía asociada al orbital de Kohn-Sham  $\phi_i(\mathbf{r})$ .

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

La densidad electrónica se reconstruye como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{ocupadas}} f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.6)$$

donde  $f_i$  son las ocupaciones de los orbitales  $\phi_i$ .

### 2.1.3 Aplicación en ciencia de materiales

El formalismo de Kohn-Sham permite aplicar DFT a sistemas reales con cientos de átomos, haciendo posible el cálculo de cantidades relevantes en ciencia de materiales: energías de formación, fuerzas interatómicas, geometrías de equilibrio, así como perfiles energéticos de procesos como difusión, adsorción o reacción superficial. En particular, mediante el análisis energético de configuraciones específicas, puede estimarse la energía de segregación, entendida como el coste energético asociado al desplazamiento de un átomo desde el bulk hacia una interfase, defecto o superficie.

Estos cálculos, aunque precisos, presentan limitaciones prácticas en contextos que requieren escalas temporales largas o volúmenes atómicos extensos. Esto es especialmente relevante en sistemas sometidos a flujo de partículas (e.g., H, D, He) en materiales líquidos o aleaciones metálicas, donde la evolución dinámica de procesos como la difusión colectiva, la nucleación de burbujas o la reconfiguración superficial ocurre en escalas que exceden la viabilidad computacional de la DFT.

Una opción para superar las limitaciones de escalabilidad de DFT, son los potenciales interatómicos clásicos que permiten estimar energías y fuerzas a partir de modelos funcionales simplificados. Entre los más empleados se encuentran el método del átomo embebido (EAM) [8], el potencial de Tersoff [9] y el modelo de Stillinger-Weber [10], aplicados con éxito en simulaciones de materiales metálicos. No obstante, su capacidad de generalización es limitada al depender de formulaciones rígidas ajustadas manualmente, lo que dificulta una descripción precisa en sistemas con enlaces complejos, procesos reactivos o presencia de átomos ligeros, como ocurre en materiales líquidos bajo flujo de partículas.

Estas restricciones han motivado el desarrollo de potenciales interatómicos más flexibles, basados en aprendizaje automático, que capturan interacciones no lineales complejas directamente a partir de datos de primeros principios. Entre ellos, los *Machine Learning Interatomic Potentials* (MLIP), como los *Neural Network Potentials* (NNP), logran una precisión cercana a DFT con un coste computacional significativamente menor [11, 12, 13], lo que permite abordar simulaciones de dinámica molecular con decenas o cientos de miles de átomos. Este enfoque se ha consolidado como una herramienta indispensable en el modelado estructural y dinámico de materiales funcionales bajo condiciones extremas. A continuación, se describe su formalismo con mayor detalle.

## 2.2. Potenciales de *Machine Learning* (MLIP)

### 2.2.1 Formalismo general

Los MLIP constituyen una extensión moderna de la teoría de potenciales clásicos mediante técnicas de regresión no lineales entrenadas sobre bases de datos obtenidas con primeros principios, normalmente DFT [14, 13]. Su formulación se basa en mapear el entorno atómico local de cada átomo sobre un espacio de descriptores estructurales, seguido de un modelo de regresión  $\mathcal{R}$  que estima la energía atómica como función de dichos descriptores.

A partir de una base de datos de configuraciones atómicas  $\{\mathbf{R}_i\}$ , generadas típicamente mediante cálculos DFT, se calcula para cada átomo un vector de descriptores  $\mathbf{G}_i$ , que codifica su entorno atómico local. Estos vectores están contruidos de modo que satisfacen propiedades de simetría relevantes, como la invarianza ante traslaciones; rotaciones y permutaciones de átomos equivalentes, y son adecuados para ser empleados como entrada en modelos de regresión no lineales.

Un modelo  $\mathcal{R}$ , entrenado sobre un conjunto de referencia, asigna una energía atómica  $E_i$  a cada entorno descrito por  $\mathbf{G}_i$ , de modo que la energía total del sistema se reconstruye como:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i. \quad (2.7)$$

donde  $N$  es el número total de átomos.

La relación funcional se expresa como:

$$\mathbf{R}_i \longrightarrow \mathbf{G}_i \xrightarrow{\mathcal{R}} E_i, \quad (2.8)$$

donde  $\mathcal{R}$  es un modelo ajustado para aproximar las energías obtenidas con DFT [11].

### 2.2.2 Representación del entorno atómico

La representación  $\mathbf{G}_i$  debe satisfacer una serie de propiedades: ser invariante ante traslaciones, rotaciones y permutaciones de átomos indistinguibles, al igual que la superficie de energía potencial que se pretende modelar. Además, debe ser continua y diferenciable con respecto a las posiciones atómicas, condición necesaria para el cálculo preciso de las fuerzas atómicas, y lo suficientemente expresiva como para capturar efectos de coordinación, ángulos y distancias interatómicas relevantes [15].

En este contexto, uno de los enfoques más empleados, y el escogido para este trabajo, es el formalismo de funciones de simetría introducido por Behler y Parrinello [11]. Estos descriptores se dividen en funciones radiales y angulares, como:

$$G_i^{\text{rad}} = \sum_{j \neq i} \exp [-\eta(r_{ij} - \mu)^2] f_c(r_{ij}), \quad (2.9)$$

donde  $\eta$  y  $\mu$  son parámetros de ajuste que controlan, respectivamente, la amplitud y la posición central de la función radial en torno al átomo  $i$ .

$$G_i^{\text{ang}} = 2^{1-\zeta} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i,j} (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\zeta \exp [-\eta(r_{ij}^2 + r_{ik}^2 + r_{jk}^2)] f_c(r_{ij}) f_c(r_{ik}) f_c(r_{jk}), \quad (2.10)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre átomos  $i$  y  $j$ ,  $\theta_{ijk}$  es el ángulo entre los vectores  $\vec{r}_{ij}$  y  $\vec{r}_{ik}$ , y  $f_c(r)$  es una función de corte suave, típicamente de la forma:

$$f_c(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[ \cos \left( \frac{\pi r}{r_c} \right) + 1 \right], & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (2.11)$$

El parámetro  $r_c$ , que es el radio de corte, establece una distancia umbral a partir de la cual las contribuciones al funcional de energía se anulan explícitamente mediante la función de corte  $f_c(r)$ . Este recorte define el dominio efectivo del entorno atómico considerado por el modelo, permitiendo una representación local de las interacciones que conserva la precisión requerida sin incurrir en el coste computacional asociado al tratamiento de interacciones de largo alcance.

### 2.2.3 Modelo de regresión: redes neuronales artificiales

La regresión  $\mathcal{R}$  utilizada a lo largo del desarrollo se basa en redes neuronales artificiales (ANN), también denominadas NNP en el contexto interatómico. Este enfoque, introducido por Behler y Parrinello [11], permite capturar dependencias altamente no lineales entre el entorno estructural local, representado por los vectores de simetría  $\mathbf{G}_i$ , y la energía atómica asociada  $E_i$ .

Cada entorno atómico  $\mathbf{G}_i$  se introduce como entrada en una red neuronal, entrenada para predecir su contribución energética  $E_i$ .

El modelo entrenado reproduce con fidelidad la superficie de energía potencial obtenida mediante DFT, con un coste computacional sustancialmente inferior, lo que lo hace adecuado para simulaciones de dinámica molecular en sistemas de gran tamaño y escala temporal extendida.

En este trabajo, se emplea un enfoque de redes neuronales tipo NNP [11, 12]. El entrenamiento del potencial se ha llevado a cabo utilizando el paquete SIMPLE-NN [16], una implementación eficiente del formalismo de Behler-Parrinello, diseñada para su integración con motores de simulación atomística como LAMMPS. El ajuste de los

parámetros internos del modelo, pesos y sesgos, se realiza minimizando simultáneamente los errores en energía y fuerzas sobre una base de datos generada con DFT.

Las fuerzas atómicas se obtienen como derivadas del funcional de energía con respecto a las posiciones atómicas:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{R}_i} E = -\sum_j \frac{\partial E_j}{\partial \mathbf{G}_j} \cdot \frac{\partial \mathbf{G}_j}{\partial \mathbf{R}_i}. \quad (2.12)$$

donde  $E_j$  es la energía atómica predicha por la red neuronal, y  $\mathbf{G}_j$  su correspondiente vector de descriptores.

Esta formulación garantiza la conservación de la energía y la consistencia de simetrías, lo cual es crítico para su aplicación en simulaciones de dinámica molecular [16, 17].

A continuación, se describe con más detalle el funcionamiento interno de las redes neuronales empleadas para establecer el mapeo entre descriptores y energías atómicas.

### Funcionamiento de las redes neuronales en NNP

Una ANN se compone de una secuencia de capas interconectadas, cada una formada por un conjunto de neuronas que aplican una transformación no lineal sobre su entrada. Este tipo de arquitecturas permite aproximar funciones no lineales de elevada complejidad, lo que las hace especialmente adecuadas para modelar superficies de energía potencial de alta dimensionalidad [18, 19].

Durante el *forward pass*, la información fluye desde la entrada hacia la salida a través de las capas ocultas, aplicando sucesivamente funciones de activación  $\sigma$  a combinaciones lineales de los inputs:

$$\mathbf{h}^{(l)} = \sigma \left( \mathbf{W}^{(l)} \mathbf{h}^{(l-1)} + \mathbf{b}^{(l)} \right), \quad (2.13)$$

donde  $\mathbf{W}^{(l)}$  y  $\mathbf{b}^{(l)}$  son los pesos y sesgos de la capa  $l$ , y  $\mathbf{h}^{(0)} = \mathbf{G}_i$ . Funciones de activación como la tangente hiperbólica, ReLU o sigmoidales permiten introducir no linealidades que enriquecen la capacidad expresiva del modelo [18].

El entrenamiento de la red se realiza mediante el algoritmo de retropropagación (*backpropagation*) [20], que calcula los gradientes de la función de pérdida con respecto a los parámetros del modelo, combinados con técnicas de optimización como descenso de gradiente estocástico (SGD), Adam o variantes adaptativas [21].

La función de pérdida incorpora errores tanto en energía como en fuerzas, lo que resulta crucial para una descripción precisa del comportamiento atómico en simulaciones dinámicas [16, 22]. Estos errores se cuantifican habitualmente mediante la raíz del error cuadrático medio (RMSE), definida como:

$$RMSE = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left( \frac{E^i - E_{\text{DFT}}^i}{N_i} \right)^2 + \tau_1 \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha=1}^3 \left[ F_{\alpha}^i - \left( F_{\alpha}^i \right)_{\text{DFT}} \right]^2 + L_2, \quad (2.14)$$

donde  $M$  es el número total de configuraciones,  $E^i$  y  $E_{\text{DFT}}^i$  son respectivamente la energía total predicha por el modelo y la obtenida mediante DFT para la configuración  $i$ , y  $N_i$  representa el número de átomos en dicha configuración. El parámetro  $\tau_1$  es un factor de ponderación que ajusta la contribución relativa del error en las fuerzas al error total. Por último, el término  $L_2$  representa una penalización de regularización basada en la norma  $L_2$  de los pesos de la red neuronal, introducida para favorecer modelos con menor complejidad y reducir el riesgo de sobreajuste (*overfitting*).

El conjunto de hiperparámetros del modelo —número de capas, neuronas por capa, función de activación, tasa de aprendizaje, regularización, tamaño del minibatch, etc.— determina su capacidad de generalización. La selección óptima de estos valores se realiza mediante validación cruzada sobre subconjuntos de la base de datos de entrenamiento, minimizando el sobreajuste y mejorando la robustez del potencial [14, 23].

#### 2.2.4 Consideraciones en materiales de fusión

La construcción de MLIP aplicables a materiales en condiciones extremas —como los componentes de contacto con plasma en reactores de fusión— requiere una base de datos representativa del espacio configuracional accesible. Particularmente, en sistemas como Li-Sn, las configuraciones incluyen fases líquidas, superficies, estados de segregación, defectos y presencia de átomos ligeros [24].

La dimensionalidad del espacio de parámetros de una red neuronal depende del número de funciones de simetría utilizadas y de la complejidad de la arquitectura. Para garantizar la estabilidad en simulaciones largas, se incluyen técnicas de regularización del entrenamiento, validación cruzada con fuerzas y tensores de esfuerzos, y tests fuera de la base de entrenamiento [14, 13].

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los modelos basados en aprendizaje automático no extrapolan bien fuera del dominio configuracional incluido en la base de entrenamiento, lo que impone restricciones sobre la exploración de regiones altamente inusuales del espacio de fases utilizado durante el entrenamiento.

### 2.3. Simulación mediante Dinámica Molecular

#### 2.3.1 Fundamentos teóricos

La Dinámica Molecular (MD) es una técnica de simulación atomística que permite resolver la evolución temporal de un sistema de partículas a partir de las ecuaciones clásicas del movimiento de Newton [14]. Su formulación se basa en la integración numérica de dichas ecuaciones para un conjunto de  $N$  átomos cuyas posiciones  $\{\mathbf{R}_i(t)\}$  y velocidades  $\{\mathbf{v}_i(t)\}$

evolucionan bajo la influencia de fuerzas derivadas de un potencial, en nuestro caso un MLIP:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{R}_i} E(\{\mathbf{R}_j\}), \quad (2.15)$$

donde  $m_i$  es la masa del átomo  $i$ , y  $E$  es la energía potencial total del sistema. La simulación consiste en resolver el sistema acoplado de ecuaciones para todos los átomos durante un intervalo de tiempo discreto.

### 2.3.2 Algoritmos de integración

Para la integración temporal, se emplean métodos numéricos explícitos estables, siendo el más habitual el algoritmo de Verlet y sus variantes, como el *velocity-Verlet*, cuya precisión y conservación de la energía lo hacen idóneo para simulaciones de materiales [25].

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)\Delta t^2, \quad (2.16)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)] \Delta t. \quad (2.17)$$

donde  $\Delta t$  es el paso de tiempo.

### 2.3.3 Implementación numérica en LAMMPS

Las simulaciones de dinámica molecular integradas en esta metodología se han llevado a cabo utilizando el paquete LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [25], ampliamente validado para el estudio de materiales metálicos líquidos, interfaces y sistemas multicomponente. Su arquitectura paralelizada y su compatibilidad nativa con múltiples clases de potenciales interatómicos lo hacen especialmente adecuado para simulaciones a gran escala.

En particular, LAMMPS se ha utilizado en combinación con el paquete SIMPLE-NN [16], que permite la integración directa de potenciales tipo NNP dentro del motor de simulación, a través de una interfaz optimizada para cómputo eficiente. Alternativamente, LAMMPS también admite otros marcos de potenciales de aprendizaje automático, como n2p2, AMP o NequIP [16, 17, 26], aunque no han sido empleados en el modelo propuesto.

El entorno de simulación se configura mediante ficheros de entrada que definen, entre otros, el tipo de potencial, parámetros de corte, algoritmo de integración, condiciones de contorno, control termodinámico (termostatos y barostatos), paso de tiempo y rutinas de análisis. La frecuencia de volcado de trayectorias, energías y fuerzas permite un análisis posterior detallado tanto estático como dinámico.

### 2.3.4 Métodos Monte Carlo en simulaciones atomísticas

Aunque la Dinámica Molecular proporciona trayectorias temporales detalladas del sistema, existen escenarios en los que se requieren métodos alternativos para el muestreo eficiente del espacio de configuraciones. En estos casos, los métodos Monte Carlo (MC) constituyen una herramienta complementaria basada en técnicas estadísticas para la exploración del equilibrio termodinámico [27].

En su formulación más básica, el algoritmo de Metropolis-Hastings permite aceptar o rechazar configuraciones propuestas  $\mathbf{R}'$  según la probabilidad:

$$P_{\text{acc}} = \min \left[ 1, \exp \left( -\frac{E(\mathbf{R}') - E(\mathbf{R})}{k_B T} \right) \right], \quad (2.18)$$

donde  $E(\mathbf{R})$  es la energía de la configuración actual,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura del sistema. A diferencia de la dinámica clásica, MC no proporciona información cinética, pero sí permite un muestreo eficiente del ensamble canónico o gran canónico, especialmente en presencia de procesos de inserción, intercambio o eliminación atómica.

En LAMMPS, el módulo mc permite implementar rutinas de Monte Carlo híbridas que se intercalan con pasos de dinámica molecular, o bien realizar simulaciones puramente MC. Algunas de sus funcionalidades clave incluyen:

- Inserción o eliminación de átomos (como tritio o helio) para el estudio de mecanismos de retención, absorción o difusión.
- Intercambio de especies (*swap Monte Carlo*) para modelar procesos de aleado, segregación superficial o redistribución composicional. Este procedimiento ha sido empleado en la fase final de la segregación superficial de litio.
- Acoplamiento con potenciales clásicos o de machine learning, preservando la precisión del muestreo energético.

La combinación de MD y MC, conocida como dinámica híbrida, ha demostrado ser eficaz en el estudio de aleaciones líquidas multicomponente, al permitir una caracterización cuantitativa del equilibrio composicional y de las fluctuaciones térmicas en escalas temporales extendidas [13]. En el presente trabajo, se emplearon estas técnicas para modelar procesos de segregación superficial, haciendo uso explícito del mecanismo de intercambio de especies mediante *swap Monte Carlo*, que permite una redistribución local energéticamente favorable del sistema a temperatura constante.

Cabe destacar que los métodos Monte Carlo no sustituyen a la dinámica molecular, sino que la complementan. Su capacidad para muestrear configuraciones estáticas y para realizar intercambios atómicos eficientemente los convierte en herramientas valiosas en combinación con MD, especialmente en simulaciones híbridas MC/MD como las utilizadas en el presente estudio.

## 2.4. Integración metodológica y transición al análisis de resultados

La investigación presentada se apoya en una combinación jerárquica de métodos: cálculos de primeros principios mediante DFT para la generación de datos de referencia, entrenamiento de potenciales interatómicos MLIP para extender la escala espacial y temporal accesible, y simulaciones de dinámica molecular y Monte Carlo híbrido para explorar el comportamiento estructural de aleaciones líquidas bajo condiciones de interés en entornos de fusión.

Los distintos niveles de aproximación se han integrado de forma coherente en un flujo de trabajo que incluye:

- La optimización estructural y la obtención de energías y fuerzas mediante DFT se realizaron con anterioridad al presente trabajo, debido al coste computacional asociado a este tipo de cálculos.
- Entrenamiento y validación de un potencial NNP específico para el sistema Li-Sn.
- Simulaciones atomísticas a gran escala mediante LAMMPS, explorando propiedades estructurales y fenómenos de segregación superficial mediante técnicas MC/MD.
- Análisis adicional de los resultados obtenidos a partir de simulaciones con LAMMPS, centrado en la difusión atómica y en la formación de burbujas y clusters en la aleación líquida.

Este enfoque multiescala permite un análisis cuantitativo con precisión cuántica del comportamiento de una aleación líquida de interés estratégico para materiales de contacto con plasma en reactores de fusión. En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos y su interpretación física.

## 3. Resultados

### 3.1. Entrenamiento del potencial

#### 3.1.1 Selección de descriptores estructurales

La representación del entorno atómico en redes neuronales tipo NNP se realiza a partir de funciones de simetría de Behler–Parrinello, que generan descriptores estructurales invariantes ante traslaciones, rotaciones e intercambios de átomos idénticos. Con el objetivo de identificar la parametrización más adecuada, se compararon cuatro configuraciones distintas que difieren en el número y tipo de funciones de simetría utilizadas para 3109 configuraciones.

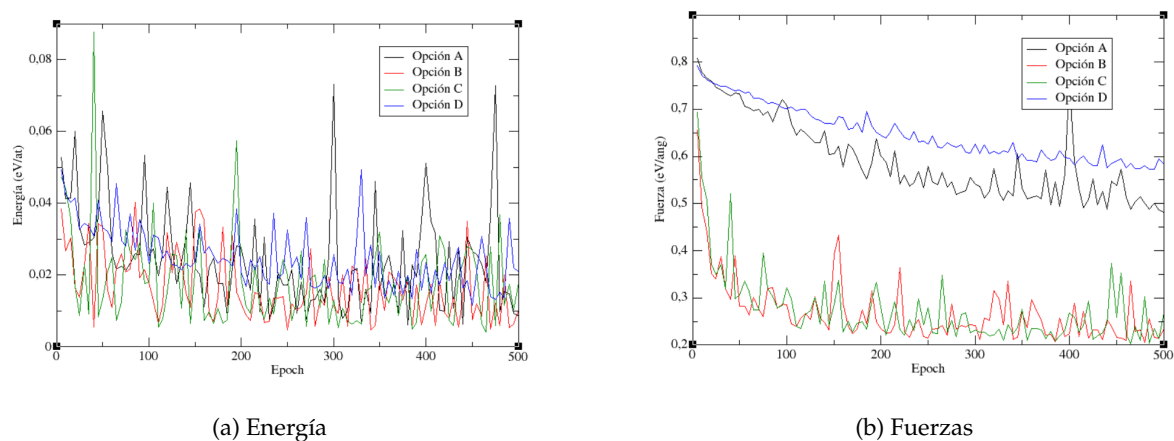
En particular, se varió el número de funciones radiales y angulares empleadas, lo que implica modificar los parámetros característicos  $\eta$  y  $\mu$  de dichas funciones. La arquitectura de la red neuronal, así como el resto de hiperparámetros de entrenamiento, se mantuvieron constantes en todos los casos. Las configuraciones ensayadas abarcan desde modelos puramente radiales hasta combinaciones mixtas, con un número de descriptores por elemento comprendido entre 11 y 56. La Tabla 3.1 recoge el número exacto de funciones utilizadas en cada configuración para el átomo de hidrógeno (análogo para el resto de especies), así como el valor del radio de corte empleado:

| Configuración | Funciones radiales | Funciones angulares | $R_c$ [Å] |
|---------------|--------------------|---------------------|-----------|
| A             | 16                 | 0                   | 6.0       |
| B             | 36                 | 0                   | 6.0       |
| C             | 36                 | 20                  | 6.0       |
| D             | 11                 | 20                  | 6.0       |

**Table 3.1:** Número de funciones de simetría radiales y angulares empleadas en las configuraciones evaluadas para el átomo de H.

Para todas las configuraciones, los vectores de descriptores fueron reescalados al intervalo  $[-1, 1]$  antes de su uso como entrada a la red neuronal. Además, se aplicó un filtrado previo eliminando aquellos descriptores cuya desviación estándar fuese inferior a 0.01, al no aportar variabilidad estructural significativa, garantizando que los descriptores retenidos contribuyen de forma efectiva a la diferenciación de entornos atómicos.

Cada configuración se entrenó de forma independiente sobre la misma base de datos, y se analizaron los RMSE, definidos en la Ecuación 2.14, como métrica de calidad. La Figura 3.1 muestra la evolución del RMSE a lo largo de 500 epochs de entrenamiento para cada una de las opciones evaluadas.

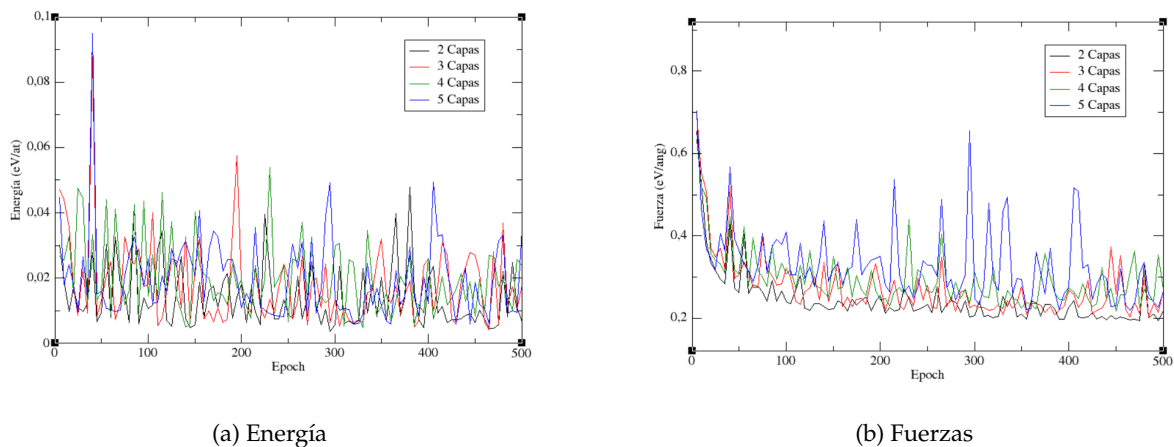


**Figure 3.1:** RMSE en energía y fuerzas para distintas parametrizaciones de funciones de simetría.

La Opción C presentó consistentemente los errores más bajos, tanto en energía como en fuerzas, junto con una evolución estable durante todo el entrenamiento. Este comportamiento indica una mayor capacidad de los descriptores empleados en dicha opción para representar con fidelidad las características locales del entorno atómico, lo cual es crucial para la estabilidad y precisión de modelos bien condicionados [11, 17]. Por consiguiente, se adoptaron estos descriptores para las fases posteriores de ajuste arquitectónico y entrenamiento final del potencial.

### 3.1.2 Ajuste de la arquitectura de la red

Definidos los descriptores estructurales más adecuados (Opción C), se procedió al ajuste de la arquitectura de la red neuronal. En primer lugar, se analizó el número óptimo de capas ocultas manteniendo constante el número de neuronas por capa (50). Se consideraron redes con 2, 3, 4 y 5 capas ocultas, y se evaluó el RMSE en energía y fuerzas durante 500 epochs de entrenamiento.



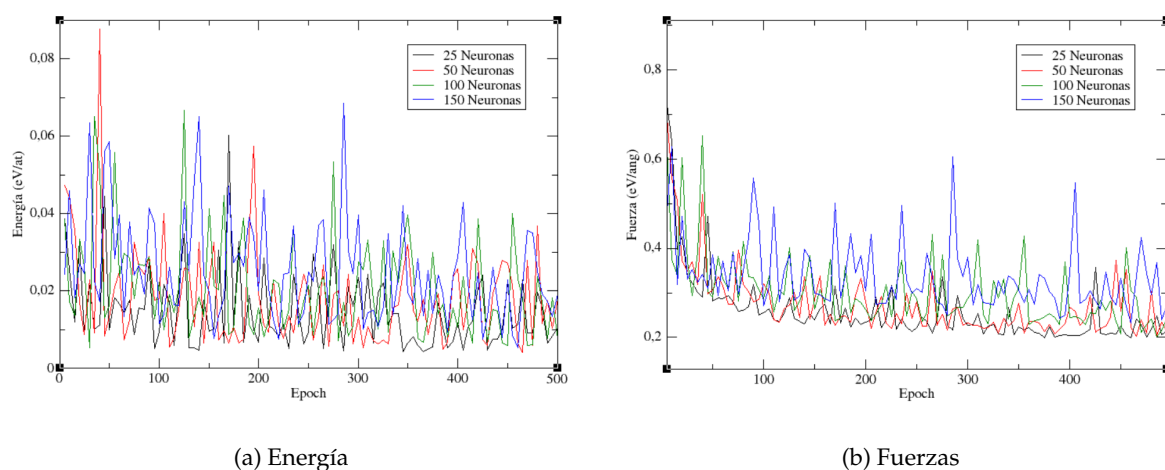
**Figure 3.2:** RMSE en energía y fuerzas para redes con diferente número de capas.

Aunque las redes con 2 capas ocultas mostraron un error ligeramente inferior en esta

fase preliminar, se optó por una arquitectura con 3 capas. Esta elección se fundamenta en criterios de generalización: dado que la base de datos utilizada en este ajuste era una submuestra que representa aproximadamente una cuarta parte del conjunto total de datos utilizado en el entrenamiento definitivo, se prefirió una red ligeramente más profunda, capaz de escalar mejor con volúmenes mayores de datos. Este criterio está respaldado por la literatura, que recomienda arquitecturas más complejas cuando se dispone de conjuntos de entrenamiento más amplios [18].

Posteriormente, se ajustó el número de neuronas por capa manteniendo fija la profundidad de la red en tres capas ocultas. Se analizaron configuraciones con 25, 50, 100 y 150 neuronas por capa. Los resultados se muestran en la Figura 3.3.

Igual que en caso de las capas, las configuraciones con 25 y 50 neuronas por capa presentaron resultados comparables, por lo que se seleccionó finalmente la arquitectura de 50 neuronas por capa. Al igual que en el caso del número de capas, se anticipa que esta configuración presentará un mejor comportamiento al escalar el entrenamiento con la base de datos completa. La arquitectura final adoptada consistió, por tanto, en una red de 3 capas ocultas con 50 neuronas por capa, utilizando los descriptores de la Opción C como entrada.



**Figure 3.3:** RMSE en energía y fuerzas para redes con 3 capas y diferente número de neuronas por capa.

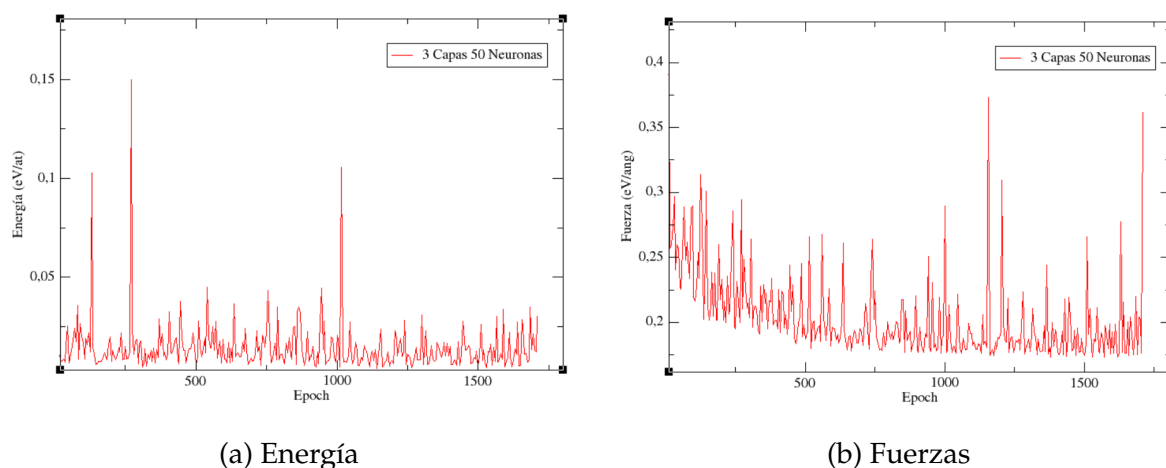
### 3.1.3 Entrenamiento final con la base de datos completa

Una vez fijada la arquitectura óptima y seleccionados los descriptores estructurales, se llevó a cabo el entrenamiento definitivo del potencial interatómico. En esta fase, se utilizó una base de datos sustancialmente más extensa —compuesta por 12227 estructuras, en comparación con las 3109 empleadas en las etapas previas de ajuste arquitectónico—, junto con un número elevado de *epochs* de entrenamiento (5000), con el fin de garantizar una convergencia exhaustiva del modelo.

Este procedimiento permitió afinar los parámetros de la red sobre un conjunto de datos más representativo y variado, minimizando el error sin comprometer la estabilidad

numérica. La Figura 3.4 recoge la evolución del RMSE en energía y fuerzas durante las primeras 1800 epochs, ilustrando una tendencia decreciente y continua.

El potencial resultante constituye la versión final empleada en los estudios de segregación y difusión. La arquitectura adoptada responde a criterios de equilibrio entre capacidad de representación y control de la estabilidad numérica, propiedades relevantes en el entrenamiento de modelos no lineales sobre bases de datos extensas. Esta elección se fundamenta en principios establecidos de aprendizaje profundo, según los cuales el aumento controlado de la complejidad arquitectónica puede mejorar la generalización cuando se dispone de un volumen de datos suficientemente amplio [18, 28].



**Figure 3.4:** RMSE en energía y fuerzas durante las primeras 1800 epochs del entrenamiento final.

## 3.2. Segregación superficial de litio

En aleaciones metálicas líquidas expuestas al vacío, los elementos con menor tensión superficial tienden a migrar hacia la interfaz libre para minimizar la energía del sistema. En la aleación eutéctica  $\text{Li}_{20}\text{Sn}_{80}$ , empleada como material funcional para la extracción de tritio en reactores de fusión, el litio presenta una tensión superficial notablemente inferior a la del estaño, con valores  $\gamma_{\text{Li}} \approx 0.27 \text{ N/m}$  y  $\gamma_{\text{Sn}} \approx 0.56 \text{ N/m}$  a 750 K, lo que favorece termodinámicamente su segregación superficial.

Esta redistribución composicional tiene implicaciones directas en la interacción con especies ligeras afectando su difusión, retención y la nucleación de burbujas. Sin embargo, simulaciones previas evidenciaron que la segregación espontánea mediante dinámica molecular convencional es extremadamente lenta en este sistema: incluso tras  $1 \times 10^7$  pasos de integración, el sistema no alcanzaba un perfil superficial estabilizado, y la energía potencial seguía disminuyendo gradualmente. Esto sugiere que el sistema puede permanecer atrapado en mínimos locales, sin alcanzar necesariamente el estado composicional de equilibrio.

Por ello, se ha desarrollado un procedimiento híbrido que combina MD con intercambios atómicos tipo MC, aplicados sobre regiones específicas del sistema, con el objetivo de inducir y optimizar la segregación de litio en un tiempo computacionalmente manejable.

El protocolo completo se ha estructurado en cinco etapas, que se describen a continuación junto con los resultados intermedios más representativos.

### 3.2.1 Parte I: Forzado de la segregación mediante intercambio dirigido y relajación

**Paso 1: Termalización inicial del sistema.** Se parte de una estructura inicial compuesta por 40500 átomos con composición nominal  $\text{Li}_{20}\text{Sn}_{80}$ , dispuestos en una celda de simulación con geometría tipo *slab*. Se aplican condiciones periódicas de contorno en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ ; sin embargo, a lo largo del eje  $z$  se incluye una región de vacío suficientemente amplia que impide las interacciones artificiales entre las superficies superior e inferior debidas al tratamiento periódico.

La caja de simulación tiene dimensiones  $70.73 \times 70.73 \times 312.20 \text{ \AA}^3$ . En el eje  $z$ , las partículas ocupan aproximadamente el intervalo  $[50, 260] \text{ \AA}$ , lo que implica que las regiones  $z < 50 \text{ \AA}$  y  $z > 260 \text{ \AA}$  corresponden a vacío. Esta separación vertical, de más de  $100 \text{ \AA}$  en total, garantiza que las condiciones periódicas de contorno en la dirección  $z$  no introduzcan interacciones espurias entre superficies opuestas del *slab*. La Figura 3.5 muestra una vista frontal y una en perspectiva del sistema, donde se aprecia claramente la región ocupada por los átomos y las zonas vacías adyacentes.

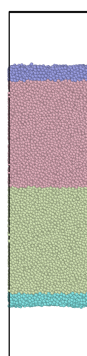
El sistema se somete a una simulación de dinámica molecular en el conjunto canónico (NVT), a volumen constante y número fijo de partículas, durante  $2 \times 10^4$  pasos de integración con un paso de tiempo de 2 fs, a una temperatura también constante de 750 K. Esta etapa tiene como objetivo eliminar posibles efectos geométricos artificiales y permitir la relajación y desorden estructural de las capas externas, generando una configuración de partida energéticamente representativa desde la cual iniciar el proceso de segregación controlada.



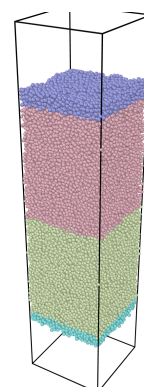
**Figure 3.5:** Configuración inicial del *slab* Li-Sn tras termalización. Se muestra la geometría rectangular del sistema con la región de vacío en dirección  $z$ . Átomos de Li en púrpura y Sn en gris.

**Paso 2: Introducción de segregación superficial mediante intercambios atómicos.** Se introducen perturbaciones estructurales controladas mediante un algoritmo de intercambio aleatorio entre átomos de Li y Sn situados en regiones opuestas a lo largo del eje  $z$ , con el objetivo de favorecer la presencia de litio en la superficie del *slab*. Para ello, se definen manualmente cuatro zonas: dos correspondientes a las capas superficiales próximas al vacío y dos internas situadas alrededor del plano medio del sistema. Los intercambios se realizan entre átomos de Li localizados en las regiones internas y átomos de Sn en las regiones superficiales, seleccionados aleatoriamente, garantizando la conservación global del número de especies.

Cada combinación de parámetros genera una configuración distinta, caracterizada por el espesor de las zonas de intercambio y el número total de intercambios aplicados, simétricamente en ambas caras del sistema. Las regiones se definen mediante cotas geométricas fijas a lo largo del eje  $z$ , como se muestra en la Figura 3.8, donde se ilustran visualmente las zonas activas sobre una configuración representativa.



**Figure 3.6:** Vista frontal.



**Figure 3.7:** Vista en perspectiva.

**Figure 3.8:** Visualización de las cuatro regiones de intercambio definidas, identificadas mediante selección geométrica a lo largo del eje  $z$ . Se muestra el caso correspondiente a la configuración 12.1500.

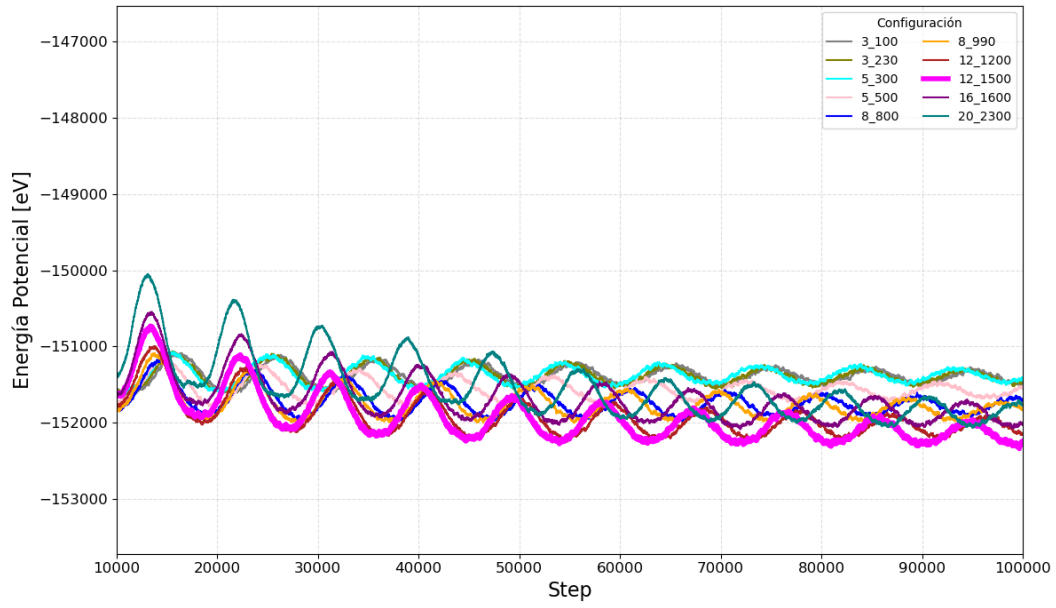
Para explorar la respuesta del sistema ante distintas condiciones de forzado, se construyó un conjunto de 10 configuraciones variando sistemáticamente ambos parámetros: la anchura de las zonas activas, que abarca valores entre 3 y 20 Å, y el número total de intercambios, desde 100 hasta 2300. En todos los casos, las operaciones se aplicaron de forma simétrica en ambas superficies del *slab*. La Tabla 3.2 resume las combinaciones evaluadas en esta etapa.

|                     |     |     |     |     |     |     |      |      |      |      |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| <b>Anchura [Å]</b>  | 3   | 3   | 5   | 5   | 8   | 8   | 12   | 12   | 16   | 20   |
| <b>Intercambios</b> | 100 | 230 | 300 | 500 | 800 | 990 | 1200 | 1500 | 1600 | 2300 |

**Table 3.2:** Combinaciones de anchura de las regiones de intercambio [Å] y número total de swaps.

**Paso 3: Relajación de configuraciones generadas.** Cada configuración obtenida en el paso anterior se somete a una nueva simulación de dinámica molecular en el NVT, manteniendo constante el número de partículas, el volumen y la temperatura. El objetivo de esta etapa es permitir la reorganización estructural del sistema tras los intercambios atómicos artificiales, de modo que se alcancen configuraciones energéticamente más representativas y físicamente realistas.

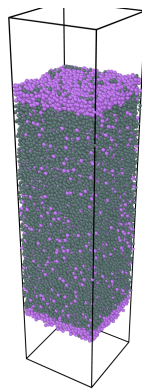
Durante la evolución temporal, se monitoriza la energía potencial total del sistema como criterio de estabilidad. En particular, se analiza la evolución del término de energía de pares,  $E_{\text{pair}}$ , para todas las combinaciones de anchura e intensidad de intercambio definidas previamente (ver Tabla 3.2). La Figura 3.9 recoge esta evolución, descartando los primeros  $10^4$  pasos de integración por corresponder al régimen previo a la termalización completa a 750K.



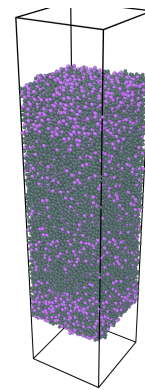
**Figure 3.9:** Evolución de la energía de pares  $E_{\text{pair}}$  durante la relajación estructural en NVT para las distintas configuraciones generadas en el Paso 2. Se omiten los primeros  $10^4$  pasos.

De entre todas las configuraciones evaluadas, se selecciona como óptima la etiquetada como 12\_1500, correspondiente a una anchura de 12 Å para las zonas de intercambio y un total de 1500 intercambios aplicados por superficie.

La Figura 3.10 muestra la comparación entre la configuración inmediatamente posterior al forzado artificial y la resultante tras la relajación térmica. En esta última se aprecia una redistribución más suave y físicamente coherente, con acumulación neta de litio en las superficies y una transición menos abrupta hacia el interior del *slab*.



Antes de la relajación térmica



Tras relajación térmica

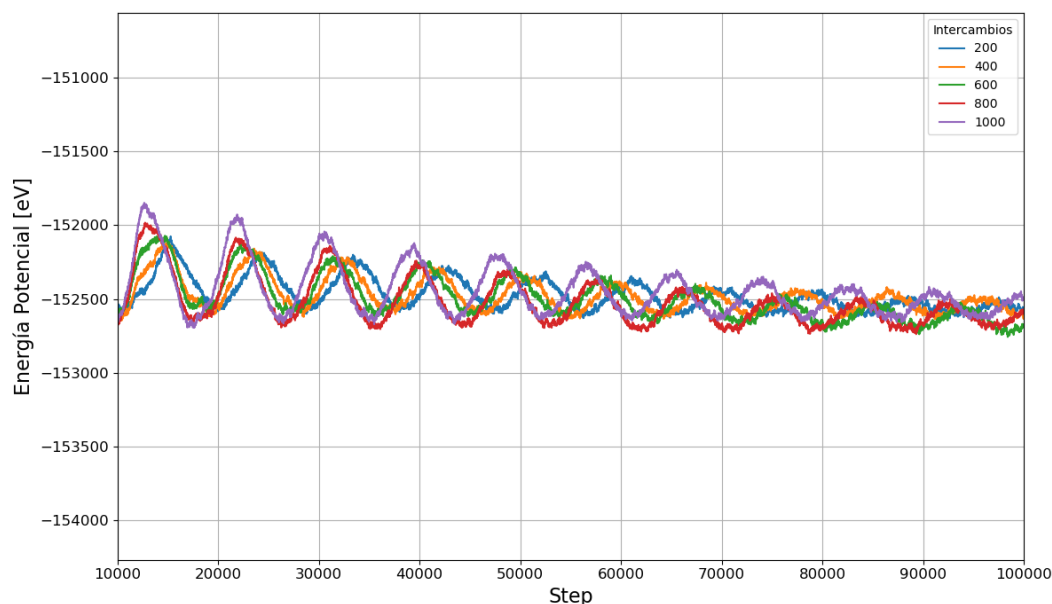
**Figure 3.10:** Comparación de la configuración 12\_1500 antes y después de la relajación. La redistribución superficial del litio resulta más homogénea tras la evolución en NVT. Átomos de Li en violeta y Sn en gris.

**Paso 4: Refinamiento estructural mediante nuevos intercambios y relajación energética.**

Sobre la configuración seleccionada como óptima en el paso anterior, se lleva a cabo una etapa de refinamiento estructural adicional. En esta fase, se repite el proceso de intercambio atómico descrito en el paso 2, partiendo ahora de una estructura ya parcialmente segregada.

Debido a la redistribución inducida durante la relajación térmica del Paso 3, las regiones superficiales del sistema ya no se corresponden con la geometría fija empleada anteriormente. En consecuencia, se redefinen las zonas de intercambio en función de la concentración real de litio observada: se consideran como zonas superficiales los intervalos entre 40 y 100 Å en ambos extremos del *slab*, donde se acumula preferentemente el litio tras la relajación. Los intercambios se aplican ahora entre estas nuevas zonas superficiales y las regiones internas adyacentes.

Para evaluar el impacto de estos nuevos intercambios, se analiza nuevamente la evolución del término energético  $E_{\text{pair}}$ . La Figura 3.11 muestra la evolución temporal de dicho parámetro para los distintos niveles de intercambio aplicados. Las configuraciones correspondientes a 600 y 800 intercambios presentan comportamientos energéticos prácticamente indistinguibles en el régimen estacionario. No obstante, se selecciona la configuración con 800 intercambios por lado como estructura representativa para las etapas posteriores, ya que presenta una energía similar de la obtenida con 600 intercambios, pero corresponde a una redistribución más intensa y, por tanto, más representativa del objetivo de segregación superficial.



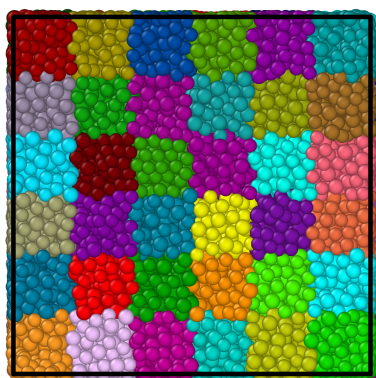
**Figure 3.11:** Evolución de la energía de pares  $E_{\text{pair}}$  durante la relajación estructural en NVT para distintas configuraciones generadas en el Paso 4. Se muestran los casos con 200 a 1000 intercambios por lado.

### 3.2.2 Parte II: Simulación MC/MD regional y segregación espontánea

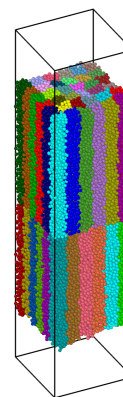
**Paso 5: Acoplamiento MC–MD por regiones.** En esta última etapa, se implementa una simulación híbrida en la que el sistema se divide espacialmente en regiones diferenciadas, y se aplican intercambios atómicos locales entre pares Li–Sn pertenecientes a distintas regiones, bajo un criterio de aceptación de tipo Metropolis, tal como se definió en la Ecuación (2.18).

Para garantizar que los intercambios reflejen una redistribución físicamente coherente con la dirección de segregación —esto es, a lo largo del eje  $z$ , perpendicular a la superficie libre del *slab*— se implementó una partición espacial adicional del sistema en un mallado tridimensional de  $6 \times 6 \times 2$  subregiones. Cada subregión define un volumen cúbico dentro del cual se permiten únicamente intercambios locales. Esta estrategia impide desplazamientos arbitrarios en las direcciones  $x$  o  $y$ , que no tendrían implicación física en el proceso de enriquecimiento superficial, y favorece reorganizaciones en profundidad, alineadas con la dirección estructuralmente relevante.

El sistema se discretiza así en un total de 72 celdas cúbicas. En cada una de ellas se permite la ejecución de intentos de permutación entre átomos Li y Sn, respetando su contigüidad espacial y manteniendo la localidad del muestreo estocástico. La Figura 3.12 muestra esta división espacial, con una representación coloreada de las celdas desde una vista superior y una vista en perspectiva.



Vista superior del *slab* mostrando las 72 celdas cúbicas diferenciadas.



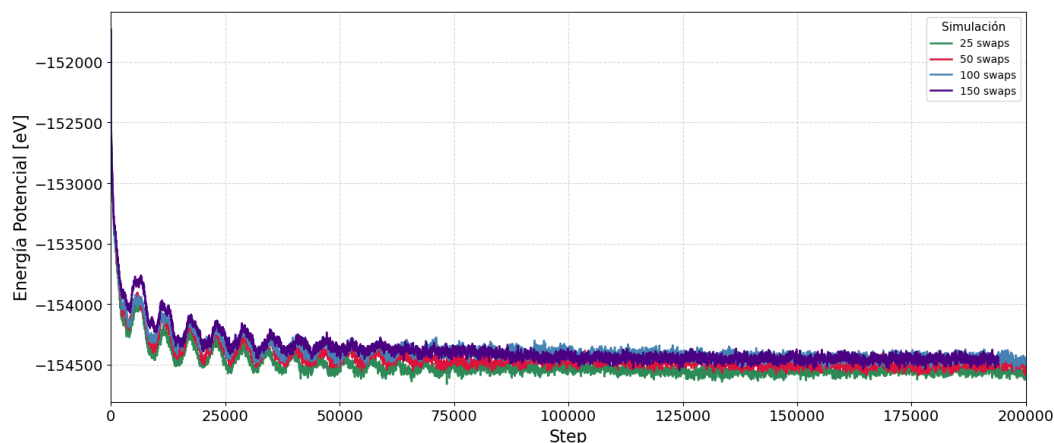
Vista en perspectiva que evidencia la partición tridimensional del volumen total.

**Figure 3.12:** División del sistema en subregiones cúbicas independientes. Esta estrategia asegura que los intercambios atómicos Li–Sn se produzcan con una componente direccional preferente a lo largo del eje  $z$ , evitando reorganizaciones transversales artificiales.

Tras un número específico de intentos de intercambio dentro de cada región, se realiza una breve relajación mediante dinámica molecular de 2000 pasos NVT antes de proceder a la siguiente etapa de intercambios.

Este procedimiento se repite de forma acumulativa durante miles de intentos, lo que

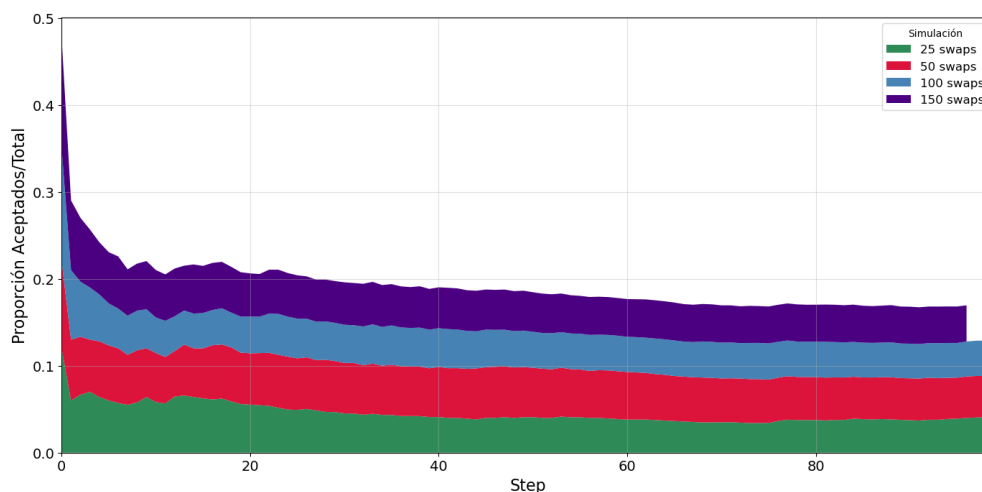
permite una exploración estructural más fina del espacio de configuraciones posibles, permitiendo que el sistema evolucione espontáneamente hacia estados más segregados sin imponer manualmente la redistribución atómica.



**Figure 3.13:** Evolución de la energía potencial del sistema a lo largo de los steps de producción para cada configuración de intercambios.

Con el objetivo de discriminar entre las distintas configuraciones de intercambio, se ha representado en la Figura 3.13 la evolución temporal de la energía potencial total para cada simulación. Esta magnitud permite comparar la estabilidad energética alcanzada bajo distintas frecuencias de intercambio. Se observa que la simulación con 25 *swaps* conduce de forma consistente a configuraciones de menor energía, lo que sugiere que esta cadencia de intercambio favorece trayectorias más eficientes en el espacio de fases.

Sin embargo, esta diferencia debe ponderarse con el número total de *swaps* aceptados. Aunque la energía potencial constituye el criterio principal de comparación entre trayectorias, el número de intercambios válidos tiene relevancia práctica en términos de eficacia exploratoria. En este sentido, la configuración con 50 *swaps* se presenta como una solución de compromiso razonable: mantiene una energía potencial final muy próxima a la mínima, pero con una capacidad significativamente mayor para inducir reconfiguraciones.

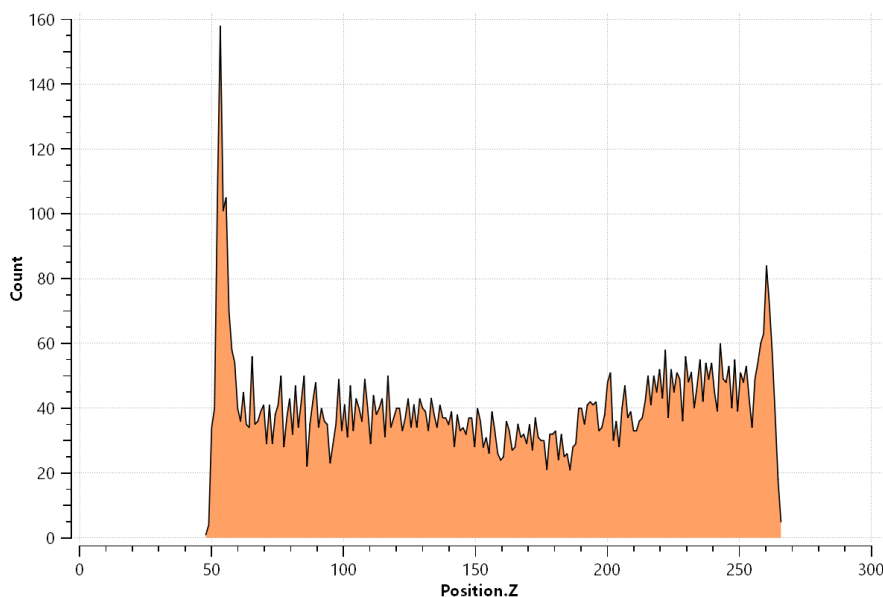


**Figure 3.14:** Evolución temporal de la proporción de swaps aceptados por step para cada simulación.

Tal como se muestra en la Figura 3.14, la configuración con *50 swaps* presenta una franja consistentemente más ancha, lo que indica una mayor contribución relativa de intercambios aceptados respecto al total. Esta observación es coherente con los valores numéricos de la Tabla 3.3, donde dicha configuración alcanza la mayor proporción de aceptación (4.7%). Las simulaciones con *25*, *100* y *150 swaps*, en cambio, muestran áreas más delgadas o distribuciones más homogéneas, reflejando una eficacia relativa menor o redundante.

| Simulación | Aceptados | Proporción |
|------------|-----------|------------|
| 25 swaps   | 101.0     | 0.040      |
| 50 swaps   | 235.0     | 0.047      |
| 100 swaps  | 410.0     | 0.041      |
| 150 swaps  | 606.0     | 0.042      |

**Table 3.3:** Swaps aceptados por simulación



**Figure 3.15:** Perfil de distribución de átomos de litio en función de la coordenada  $z$ . Se observa una acumulación significativa en las regiones superficiales.

Además, el perfil de distribución atómica en el eje  $z$  mostrado en la Figura 3.15 proporciona una validación estructural adicional del modelo. Es importante destacar que este perfil corresponde a una única configuración instantánea tras la relajación, y no a un promedio temporal. Por ello, ciertas asimetrías observadas entre ambas superficies pueden atribuirse a fluctuaciones térmicas locales o a variaciones estadísticas menores en la posición de los átomos.

A partir del perfil, se cuantificó la fracción atómica de litio en las regiones superficiales y en la zona central del *slab*, obteniéndose una proporción media superficial de  $c_{\text{Li}}^{\text{surf}} = 0.352$ , mientras que en el interior se mantiene un valor de  $c_{\text{Li}}^{\text{int}} = 0.187$ , muy próximo a la composición nominal  $x_{\text{Li}} = 0.2$  correspondiente a la aleación  $\text{Li}_{20}\text{Sn}_{80}$ . Esta conservación local de la estequiometría en el volumen central indica que el número de partículas empleado es suficiente para representar simultáneamente los efectos de segregación sin perturbar significativamente la composición global.

Desde un punto de vista cuantitativo, la magnitud del enriquecimiento superficial de litio concuerdan con las observaciones experimentales de Suchoňová et al. [29], quienes mediante espectroscopía CF-LIBS determinaron concentraciones superficiales de litio en el rango del 43–45% y proporciones internas cercanas al 35% para aleaciones con estequiometrías ligeramente más ricas en litio. A pesar de las diferencias en la composición global, ambos trabajos muestran que el litio se acumula preferentemente en la superficie, mientras que el estaño se mantiene mayoritariamente confinado en la zona interna.

La configuración final, caracterizada por un perfil superficial enriquecido en litio y una zona interna estequiométricamente equilibrada, se adopta como estado inicial para los estudios dinámicos posteriores orientados a fenómenos interfaciales.

### 3.3. Difusión de isótopos ligeros

Tras analizar la segregación superficial del litio en la aleación eutéctica  $\text{Li}_{20}\text{Sn}_{80}$ , se evalúa cómo estos cambios estructurales locales afectan a la difusión de isótopos ligeros como D, T y He. Estos isótopos constituyen los principales elementos del plasma en reactores de fusión, y por tanto su interacción con los PFCs y su comportamiento difusivo dentro de ellos condiciona tanto la estabilidad estructural como la integridad operacional del material [30, 31].

La evaluación de la difusión se ha llevado a cabo siguiendo una metodología en dos etapas, descrita brevemente a continuación:

- **Simulación NVT:** Partiendo de una configuración previamente equilibrada de la aleación Li-Sn, se sustituyen cinco átomos del sistema (específicamente, 1 Li y 4 Sn) por átomos del isótopo ligero en estudio (D, T o He). Esta elección garantiza condiciones realistas en términos de concentración ( $< 1\%$ ). Posteriormente, el sistema se termaliza a la temperatura objetivo bajo volumen constante. Se ha trabajado a cuatro temperaturas: 650K, 750K, 850K y 950K [32, 33].
- **Simulación NVE:** Se emplea la estructura termalizada previamente como configuración inicial para una simulación microcanónica, donde se conservan la energía total y el número de partículas. Esta etapa permite analizar las trayectorias atómicas y determinar así los coeficientes de difusión  $D$  [34].

#### 3.3.1 Obtención de los datos de difusión

Los coeficientes individuales de difusión  $D_i$  para cada átomo ligero insertado se determinan a partir del desplazamiento cuadrático medio (*Mean Square Displacement*, MSD). En régimen difusivo, el MSD sigue la relación de Einstein:

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad \text{con } MSD = \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (3.1)$$

donde el promedio temporal se realiza sobre trayectorias suficientemente largas para garantizar convergencia estadística [35, 36].

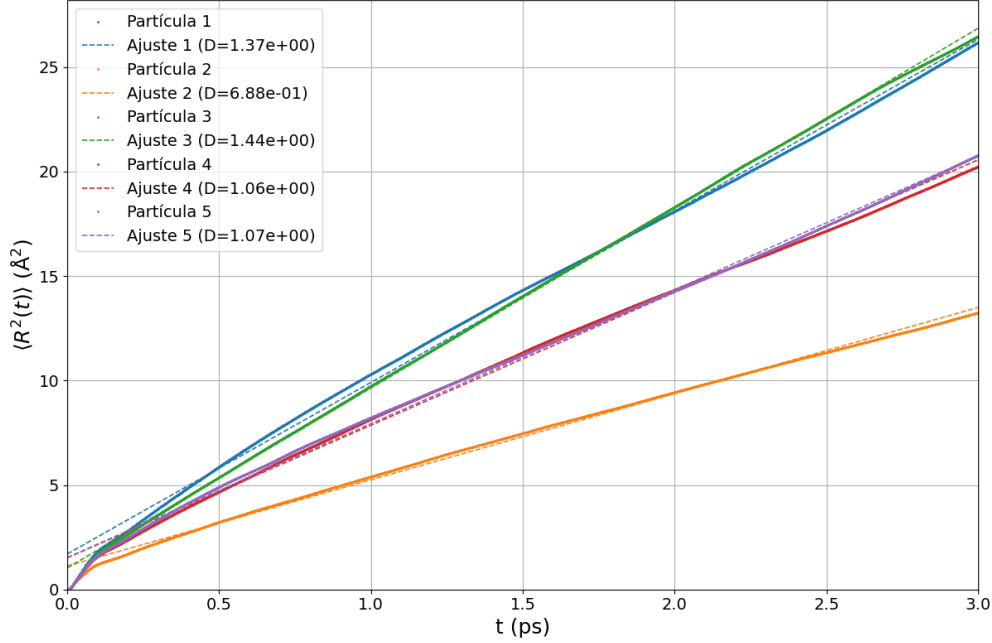
Con los valores individuales se obtuvo el coeficiente medio de difusión  $\bar{D}$  y la desviación estándar  $\sigma_D$  conforme a:

$$\bar{D} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_i \quad \sigma_D = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}, \quad (3.2)$$

siendo  $n = 5$  el número de átomos insertados por simulación.

La Figura 3.16 muestra la evolución temporal MSD para el caso del deuterio a 650 K. El valor mostrado corresponde a un promedio sobre distintos orígenes temporales para cada

trayectoria atómica individual, lo que mejora la convergencia estadística del cálculo. La pendiente del ajuste lineal en el régimen difusivo (cuando  $t \rightarrow \infty$ ) permite estimar directamente el coeficiente de difusión  $D_i$  a dicha temperatura [36, 37].



**Figure 3.16:** Evolución temporal promedio del MSD para las cinco partículas de deuterio a 650 K. La pendiente del ajuste lineal representa el coeficiente medio de difusión  $\bar{D}_i$ .

En las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6 se presentan los valores numéricos obtenidos para los coeficientes individuales  $D_i$ , el valor medio  $\bar{D}$  y la desviación estándar  $\sigma_D$ , para cada isótopo a todas las temperaturas analizadas.

La dispersión observada en los valores individuales de  $D_i$  no se puede atribuir únicamente a ruido estadístico, sino que refleja la variabilidad del entorno local en el estado líquido. En particular, en aleaciones Li-Sn, el litio puede interactuar con los isótopos de hidrógeno insertados, dando lugar a la formación transitoria de enlaces tipo hidruro.

Estudios *ab initio*, como el de Chen et al. [38], han demostrado que el compuesto LiH es energéticamente muy estable, con una entalpía de formación del orden de  $-0.828$  eV, y puede subsistir incluso a temperaturas superiores a 800 K. Bajo estas condiciones, es razonable esperar que parte del hidrógeno insertado quede momentáneamente coordinado con átomos de litio, reduciendo así su movilidad efectiva. Esta interacción altera el campo de fuerzas local y ralentiza el desplazamiento relativo de los átomos implicados, lo que se traduce en una mayor dispersión de los valores de difusión calculados.

Este efecto es particularmente relevante en simulaciones multicomponente realistas, ya que introduce una componente química adicional que modula la movilidad atómica. Por tanto, la variabilidad en los coeficientes  $D_i$  refleja no solo diferencias estructurales, sino también la probabilidad de interacción específica con litio, lo que refuerza la necesidad de emplear promedios estadísticos suficientemente amplios y cuidadosos en la caracterización difusiva.

| $T$ (K) | $D_1$  | $D_2$  | $D_3$  | $D_4$  | $D_5$  | $\bar{D}$ | $\sigma_D$ |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|------------|
| 650     | 1.3685 | 0.6876 | 1.4351 | 1.0583 | 1.0680 | 1.1235    | 0.2920     |
| 750     | 1.9549 | 1.2193 | 1.6857 | 1.9054 | 1.5827 | 1.6696    | 0.3209     |
| 850     | 3.9407 | 2.5930 | 3.6847 | 2.0819 | 3.0406 | 3.0682    | 0.7484     |
| 950     | 4.4319 | 2.8597 | 3.9693 | 4.8622 | 4.7888 | 4.1824    | 0.7182     |

**Table 3.4:** Coeficientes de difusión  $D_i$  ( $\text{\AA}^2/\text{ps}$ ) del deuterio a distintas temperaturas.

| $T$ (K) | $D_1$  | $D_2$  | $D_3$  | $D_4$  | $D_5$  | $\bar{D}$ | $\sigma_D$ |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|------------|
| 650     | 0.5615 | 0.4361 | 0.4439 | 0.4206 | 0.4921 | 0.4708    | 0.0597     |
| 750     | 0.8329 | 0.6197 | 0.7892 | 0.6391 | 0.7060 | 0.7174    | 0.0920     |
| 850     | 1.0759 | 0.8297 | 0.9090 | 0.8742 | 0.9243 | 0.9226    | 0.0730     |
| 950     | —      | 1.1130 | 1.2777 | 1.1280 | 1.1070 | 1.1564    | 0.0663     |

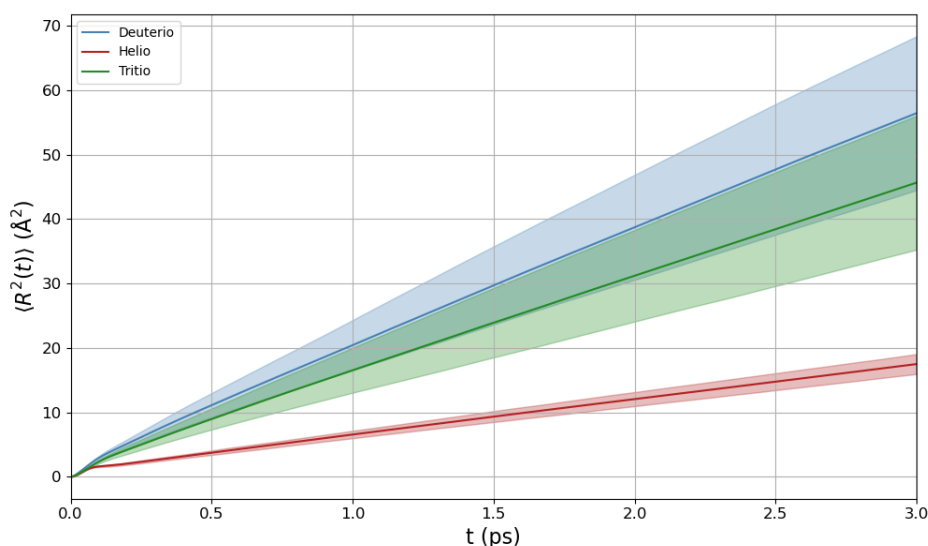
**Table 3.5:** Coeficientes de difusión  $D_i$  ( $\text{\AA}^2/\text{ps}$ ) del helio a distintas temperaturas. Para 950 K, el valor  $D_1$  fue descartado por no ser representativo, ya que la partícula correspondiente escapó hacia la zona de vacío durante la simulación.

| $T$ (K) | $D_1$  | $D_2$  | $D_3$  | $D_4$  | $D_5$  | $\bar{D}$ | $\sigma_D$ |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|------------|
| 650     | 1.2285 | 0.9014 | 0.9933 | 0.7816 | 0.8511 | 0.9412    | 0.1542     |
| 750     | 2.1582 | 1.0515 | 1.6193 | 1.5780 | 1.9492 | 1.6712    | 0.2369     |
| 850     | 3.2558 | 1.5068 | 2.7722 | 2.1785 | 2.6555 | 2.4738    | 0.3926     |
| 950     | 3.9327 | 2.8896 | 3.8349 | 2.9444 | 4.0335 | 3.5270    | 0.3757     |

**Table 3.6:** Coeficientes de difusión  $D_i$  ( $\text{\AA}^2/\text{ps}$ ) del tritio a distintas temperaturas.

### 3.3.2 Influencia del isótopo

Con el objetivo de comparar cuantitativamente la movilidad de los tres isótopos ligeros considerados, la Figura 3.17 muestra la evolución temporal del MSD para deuterio, tritio y helio a 750 K. Cada curva representa la media obtenida sobre cinco partículas, y las bandas de sombra indican la desviación estándar asociada a cada conjunto de trayectorias individuales.



**Figure 3.17:** MSD  $\langle R^2(t) \rangle$  para deuterio, tritio y helio a 850 K. Las bandas representan la desviación estándar entre partículas.

Los resultados muestran que el deuterio presenta un coeficiente de difusión ligeramente superior al del tritio, especialmente en temperaturas más altas (véanse las Tablas 3.4 y 3.6). Este comportamiento es coherente con el hecho de que, si bien el potencial interatómico empleado es idéntico para todos los isótopos, las diferencias de masa afectan directamente a la energía cinética y, por tanto, a la dinámica individual. Una mayor masa implica una velocidad térmica media menor, lo que se traduce en un desplazamiento más lento y, en consecuencia, en un coeficiente de difusión reducido para el tritio frente al deuterio, de acuerdo con la relación cinética clásica  $\langle v^2 \rangle \sim 1/m$ . Además, el helio presenta coeficientes de difusión significativamente menores en todo el rango de temperaturas analizado. Esta menor movilidad relativa no solo se explica por su mayor masa atómica, sino también por su mayor radio atómico efectivo.

Finalmente, se observa que los isótopos de hidrógeno presentan mayores desviaciones estándar en sus valores de difusión, especialmente a temperaturas elevadas. Esta dispersión no puede atribuirse únicamente al ruido estadístico, sino que refleja la influencia de la heterogeneidad estructural del entorno líquido y la posibilidad de interacción específica con el litio.

Tal como se discutió anteriormente, la formación transitoria de especies tipo LiH puede inducir configuraciones energéticamente favorables que afectan la movilidad atómica local. En consecuencia, se genera una mayor variabilidad en los trayectos individuales, lo que amplía la distribución de  $D_i$  observada para estos isótopos. En contraste, el helio, al no verse afectado por estas interacciones, muestra trayectorias más homogéneas y valores de difusión con menor dispersión relativa.

En conjunto, estos resultados reafirman que, incluso bajo una misma descripción potencial, las diferencias de masa, radio atómico e interacción química con el entorno líquido introducen efectos discernibles en la movilidad efectiva de cada isótopo, lo que justifica la inclusión detallada de este análisis en el contexto de sistemas multicomponente como las aleaciones Li-Sn.

### 3.3.3 Comportamiento Arrhenius

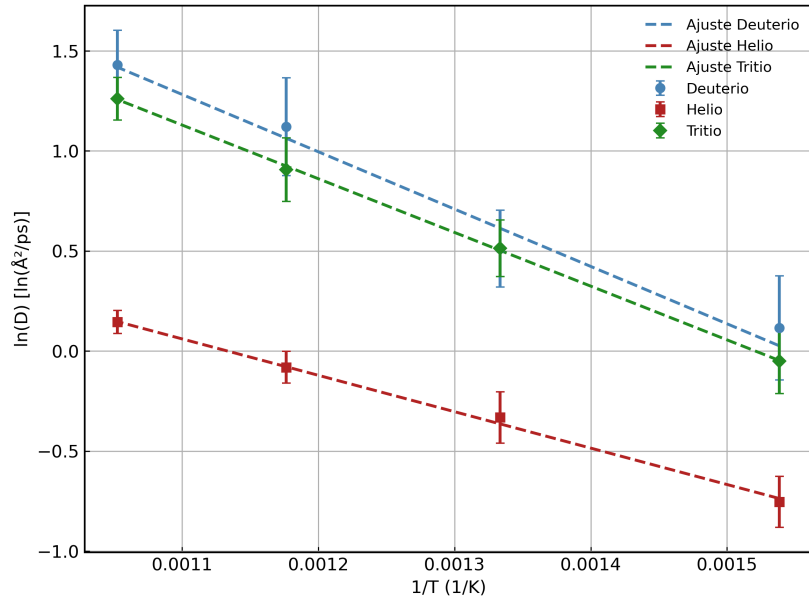
Una vez caracterizadas las diferencias en la movilidad de los isótopos a temperatura fija, se procede a analizar la dependencia térmica de los coeficientes de difusión mediante una representación de tipo Arrhenius. Este tratamiento permite extraer parámetros termodinámicos efectivos que describen el mecanismo de transporte, tales como la energía de activación del proceso difusivo [39].

La relación funcional entre el coeficiente de difusión y la temperatura se modela mediante la ecuación clásica de Arrhenius:

$$D = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

donde  $A$  es el factor preexponencial, asociado a la frecuencia efectiva con la que un átomo intenta superar la barrera de activación;  $E_a$  es la energía de activación; y  $k_B = 8.617 \times 10^{-5}$  eV/K es la constante de Boltzmann. Esta expresión se justifica en sistemas donde el transporte ocurre mediante un proceso térmicamente activado, y donde la barrera energética se considera constante a lo largo del rango térmico analizado [39, 40].

La Figura 3.18 muestra la representación gráfica de  $\ln D$  frente a  $1/T$  para cada uno de los tres isótopos, junto con los correspondientes ajustes lineales obtenidos mediante regresión ponderada. En dicho ajuste se ha incorporado la propagación de incertidumbre desde los coeficientes individuales de difusión, lo que permite cuantificar las barras de error asociadas tanto a la pendiente  $B$  como a la ordenada al origen,  $\ln A$  [41].



**Figure 3.18:** Representación tipo Arrhenius para la difusión de deuterio, tritio y helio. Se muestran los valores medios de  $\ln D$  y sus barras de error, junto con los ajustes lineales correspondientes.

A partir de la pendiente  $B$ , se calcula la energía de activación según:

$$E_a = -B \cdot k_B. \quad (3.4)$$

Los parámetros extraídos del ajuste se recogen en la Tabla 3.7, incluyendo sus respectivas incertidumbres:

| Isótopo  | $\ln A$         | $B$ (K)         | $E_a$ (eV)        |
|----------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Deuterio | $4.43 \pm 0.74$ | $-2865 \pm 596$ | $0.247 \pm 0.051$ |
| Tritio   | $4.08 \pm 0.47$ | $-2684 \pm 377$ | $0.231 \pm 0.033$ |
| Helio    | $2.86 \pm 0.31$ | $-1819 \pm 264$ | $0.157 \pm 0.022$ |

**Table 3.7:** Parámetros del ajuste lineal tipo Arrhenius: ordenada al origen  $\ln A$ , pendiente  $B$  y energía de activación  $E_a$ , junto con sus respectivas incertidumbres.

La linealidad observada en las curvas de Arrhenius confirma que el proceso de difusión en la aleación líquida  $\text{Li}_{20}\text{Sn}_{80}$  se rige por un mecanismo térmicamente activado, con barreras energéticas bien definidas para cada especie [39].

El helio presenta la menor pendiente, lo que implica la energía de activación más baja entre los tres isótopos:  $E_a = 0.157 \pm 0.022$  eV. Sin embargo, este valor reducido no implica una mayor movilidad. La difusión del He está limitada por su mayor masa y volumen atómico efectivo, que dificultan su tránsito a través del entorno atómicamente denso del líquido. Su naturaleza química inerte y su baja polarizabilidad también impiden la formación de enlaces transitorios estabilizadores, lo que contribuye a su confinamiento local y reduce su eficacia difusiva [42, 43].

Por el contrario, el deuterio y el tritio muestran energías de activación más altas y estadísticamente equivalentes:  $E_a = 0.247 \pm 0.051$  eV y  $0.231 \pm 0.033$  eV, respectivamente. Esta proximidad en los valores se explica porque, aunque poseen masas diferentes, la dinámica molecular clásica ya incorpora dicha diferencia al resolver las ecuaciones de movimiento, permitiendo capturar adecuadamente su efecto cinético.

Nuestros valores simulados se alinean razonablemente con mediciones experimentales disponibles en sistemas relacionados, lo que refuerza la validez física del modelo empleado. En particular, Tazhibayeva et al. [44] recopilan datos de Terai et al. sobre la difusión de tritio en la aleación eutéctica  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ , obtenidos mediante experimentos de permeación. A  $600^\circ\text{C}$  (873 K), estos estudios reportan un coeficiente de difusión de  $D \sim 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , con una energía de activación asociada de  $E_a \approx 0.31$  eV.

En comparación, los coeficientes de difusión simulados para tritio en la aleación líquida  $\text{Li}_{20}\text{Sn}_{80}$  se encuentran en el rango  $D = 0.941\text{--}3.527 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ , equivalentes a  $D \sim (0.94\text{--}3.53) \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , en el intervalo térmico 650–950 K. A 850 K, se obtiene un valor promedio de  $D = 2.4738 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ , en buena concordancia con el valor experimental citado. Esta ligera desviación hacia valores superiores puede atribuirse al menor radio atómico del estaño frente al plomo, lo que reduce el impedimento estérico al transporte del tritio y favorece su movilidad. Además, la energía de activación estimada mediante ajuste tipo Arrhenius para el tritio es  $E_a = 0.231 \pm 0.033$  eV, algo inferior pero del mismo orden de magnitud que el valor experimental, lo que sugiere una descripción razonablemente precisa del mecanismo de transporte en entornos metálicos líquidos.

Esta coincidencia cuantitativa, pese a la diferencia en la composición de las aleaciones, refuerza la robustez del modelo empleado y su capacidad para capturar las propiedades dinámicas de isótopos ligeros en sistemas multicomponente, como los que se consideran para tecnologías de fusión nuclear líquida.

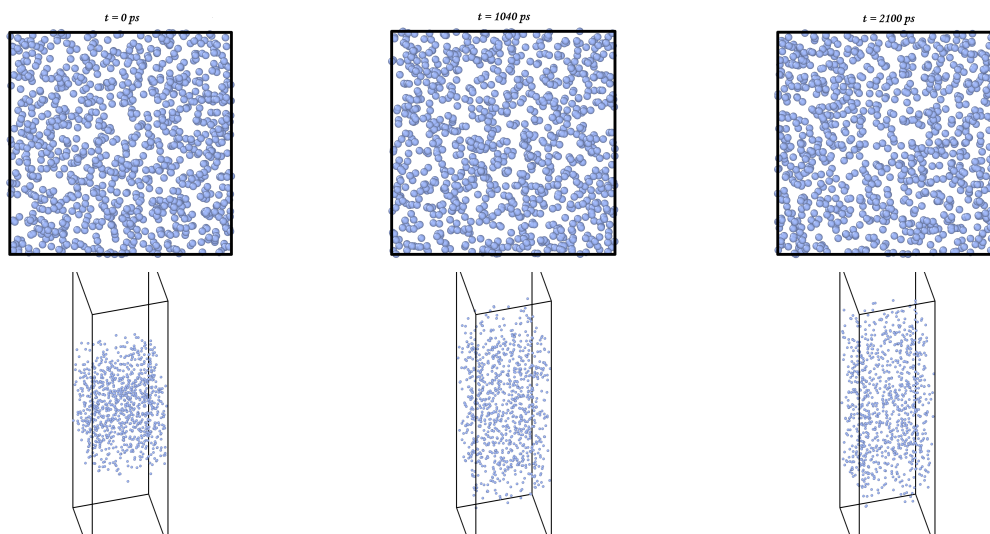
### 3.4. Formación y evolución de agregados gaseosos

Las simulaciones de dinámica molecular realizadas con los potenciales interatómicos entrenados permiten analizar, más allá de la difusión individual de especies ligeras, su tendencia a formar estructuras colectivas en entornos metálicos líquidos. En particular, se ha estudiado la aparición y evolución de agregados de tipo clúster o burbuja en tres configuraciones representativas: inserción de T, inserción de He e inserción simultánea de ambos isótopos. Estos tres regímenes exhiben comportamientos cualitativamente distintos, resultado de las diferencias en solubilidad, movilidad e interacción química de cada especie con la matriz metálica [45, 46].

En todos los casos, se ha partido de una celda simulada de  $N = 40\,500$  átomos en fase líquida. Se reemplazaron 1000 átomos de la aleación base (200 de Li y 800 de Sn) por 1000 átomos de especie ligera: bien de tritio, bien de helio, o 500 de cada uno en el caso mixto. Las partículas fueron distribuidas de forma aleatoria y confinadas inicialmente en la zona central del *slab*, evitando así efectos de borde o interacciones con las superficies libres durante los primeros instantes. Esta concentración global moderada ( $\sim 2.47\%$  atómica en total, o  $\sim 1.235\%$  para cada especie en el caso mixto) resulta lo suficientemente baja como para permitir la aparición espontánea de procesos de autoagregación sin inducir saturación local ni modificar en exceso las condiciones termodinámicas del sistema.

#### 3.4.1 Caso 1: Tritio puro.

En el sistema cargado exclusivamente con átomos de T, no se observa la formación de agregados estables ni de estructuras de tipo burbuja a lo largo de toda la trayectoria simulada. La evolución estructural se ha seguido durante un intervalo total de 2100 ps con un paso de integración de 1 fs, y se ha monitorizado mediante snapshots representativos en los tiempos  $t = 0, 1040$  y 2100 ps, mostrados en la Figura 3.19. Las configuraciones proyectadas evidencian una distribución espacial homogénea de los átomos de T, sin indicios de nucleación o retención espacial.



**Figure 3.19:** Evolución estructural del tritio a lo largo del tiempo. Se muestran las proyecciones 2D y 3D. Se observa la ausencia de formación de clusters a lo largo de toda la simulación.

Este resultado concuerda con lo esperado a partir de la alta solubilidad y movilidad del tritio en metales líquidos. Estudios experimentales y teóricos han mostrado que T, junto con H y D, sigue la ley de Sieverts en aleaciones tipo Pb–Li, con coeficientes de solubilidad elevados incluso a temperaturas operativas (500–1000K) [47, 31, 48].

Además, investigaciones sobre el sistema Li–T revelan que el tritio permanece disuelto salvo en condiciones de sobrepresión, lo que impide la nucleación espontánea de agregados gaseosos [30].

Los resultados obtenidos en esta simulación muestran que el tritio presenta coeficientes de difusión sistemáticamente superiores al helio en todo el intervalo térmico estudiado. Por ejemplo, a 750 K se obtiene  $\bar{D}_T = 1.6712 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ , mientras que para el helio se registra  $\bar{D}_{\text{He}} = 0.6920 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ . Esta diferencia, consistente en más de un orden de magnitud acumulado al aumentar la temperatura, corrobora que el T difunde más rápidamente, y justifica su distribución homogénea y la ausencia de nucleación visible en la simulación.

En resumen, la ausencia de formación de clústeres es consistente con:

- Solubilidad elevada del T en metales líquidos según la ley de Sieverts [47, 31].
- Preferencia termodinámica por especies disueltas frente a nucleación gaseosa [30].
- Alta movilidad del tritio respecto a especies no solubles como el helio [48].

Este comportamiento favorece la retención mínima del tritio, facilitando su extracción eficiente en aplicaciones como los bucles de extracción en reactores de fusión, y lo que, en conjunto, descarta cualquier mecanismo de retención estructural significativo bajo las condiciones estudiadas [46].

### 3.4.2 Caso 2: Helio puro

A diferencia del tritio, el helio muestra una marcada tendencia a la autoagregación, manifestándose en forma de clústeres estables desde los primeros cientos de picosegundos de simulación. Este comportamiento se atribuye a su bajísima solubilidad en metales líquidos, un rasgo bien documentado que se explica por la naturaleza cerrada de su capa electrónica  $1s^2$  y su incapacidad para establecer enlaces químicos con el entorno [42, 43, 31]. Como resultado, los átomos de He tienden a agregarse localmente formando núcleos gaseosos, lo que conduce a la nucleación espontánea de burbujas en el seno del líquido, fenómeno ampliamente observado en soluciones metálicas sobresaturadas [46, 45].

Este proceso puede describirse como un mecanismo de nucleación homogénea: al superarse una concentración crítica local, el sistema reduce su energía libre total mediante la formación de cavidades nanoscópicas de He, en un proceso análogo al descrito por [45] en simulaciones ab initio de nucleación en Li líquido, contrarrestando el coste interfacial asociado a la creación de superficie. Las fluctuaciones térmicas iniciales favorecen el contacto entre átomos, y, debido a su baja difusividad relativa, estas configuraciones tienden a estabilizarse y crecer por incorporación sucesiva.

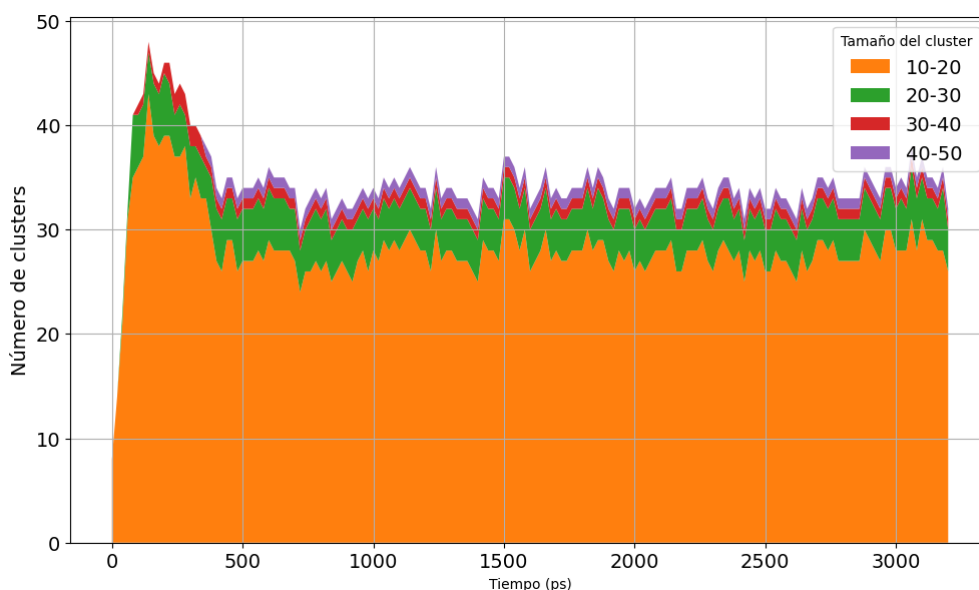
Para caracterizar cuantitativamente esta evolución, se ha definido un criterio geométrico de conectividad: dos átomos de He se consideran parte del mismo clúster si su separación es menor a  $4.0 \text{ \AA}$ . Este umbral se ha obtenido a partir del primer mínimo de la función de distribución radial  $g(r)$ , que marca el límite de la primera capa de vecinos.

La función  $g(r)$  se define como:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle \quad (3.5)$$

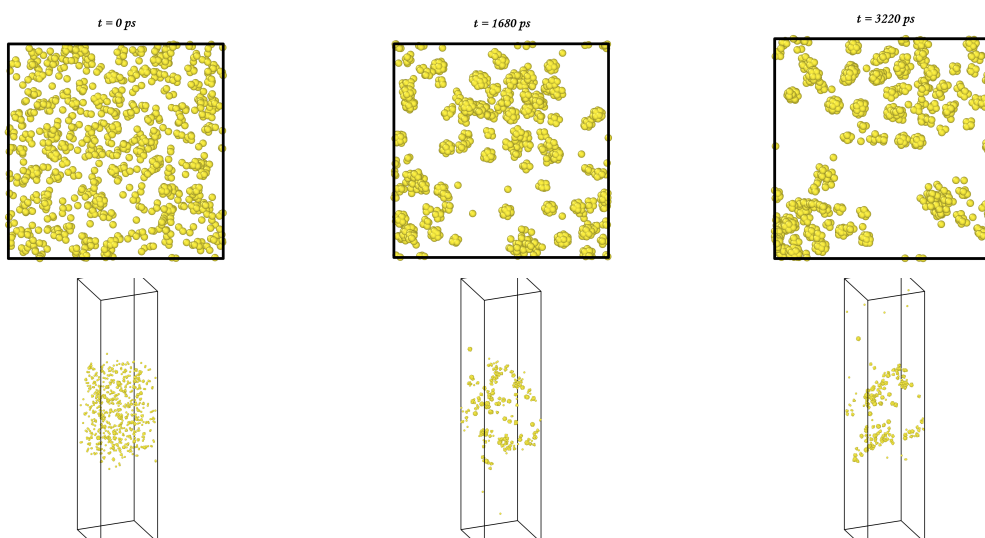
donde  $\rho$  es la densidad media del sistema,  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_j$  son las posiciones de los átomos, y el promedio se toma sobre múltiples configuraciones temporales. Esta función describe la probabilidad relativa de encontrar un átomo a una distancia  $r$  de otro, en comparación con un sistema ideal de referencia. Su primer mínimo proporciona un criterio físico para definir conectividad efectiva entre partículas en medios condensados [27].

La Figura 3.20 muestra la evolución temporal del número de clústeres según intervalos de tamaño, utilizando un gráfico de tipo *stacked area*. Los agregados menores de 10 partículas se descartan por considerarse inestables y de escasa relevancia estructural. El perfil temporal revela un régimen de nucleación rápida en los primeros 200–300 ps, seguido de una estabilización donde predominan clústeres de tamaño intermedio. Esta dinámica sugiere un equilibrio dinámico entre crecimiento por coalescencia y disolución parcial [43, 42].



**Figure 3.20:** Evolución temporal del número de clústeres de helio clasificados por tamaño. Se observan tres etapas: nucleación inicial, crecimiento por coalescencia y estabilización.

Esta evolución se visualiza también en los snapshots de la Figura 3.21, donde se aprecian acumulaciones de He distribuidas de forma heterogénea en el volumen simulado. A diferencia del caso del tritio, la presencia de microburbujas persistentes es evidente, y su morfología concuerda con la formación de cavidades internas presurizadas típicas de gases insolubles [49, 50]. La retención localizada del He en estas estructuras reviste especial importancia en materiales de fusión, ya que puede inducir embrittlement o hinchamiento volumétrico con el tiempo [51].



**Figure 3.21:** Evolución estructural del helio a lo largo del tiempo. Se muestran las proyecciones 2D y 3D para los instantes  $t = 0$  ps,  $t = 1680$  ps y  $t = 3220$  ps. Se observa la formación progresiva de clústeres, con acumulaciones esféricas distribuidas de forma heterogénea.

Este comportamiento, de por sí relevante, adquiere una dimensión adicional en presencia simultánea de He y T, al introducir acoplamientos cruzados que modifican tanto la nucleación como la retención efectiva de gases, como se analizará en el siguiente apartado.

### 3.4.3 Caso 3: Mezcla Helio-Tritio

El caso más complejo corresponde a la co-inserción simultánea de átomos de He y T, donde se observan fenómenos emergentes no reducibles a la simple superposición de los comportamientos individuales. Como muestran los snapshots de la Figura 3.23, desde los primeros instantes de simulación se forma una red heterogénea de agregados multicomponente, con configuraciones esféricas compuestas por ambos tipos de especies [46].

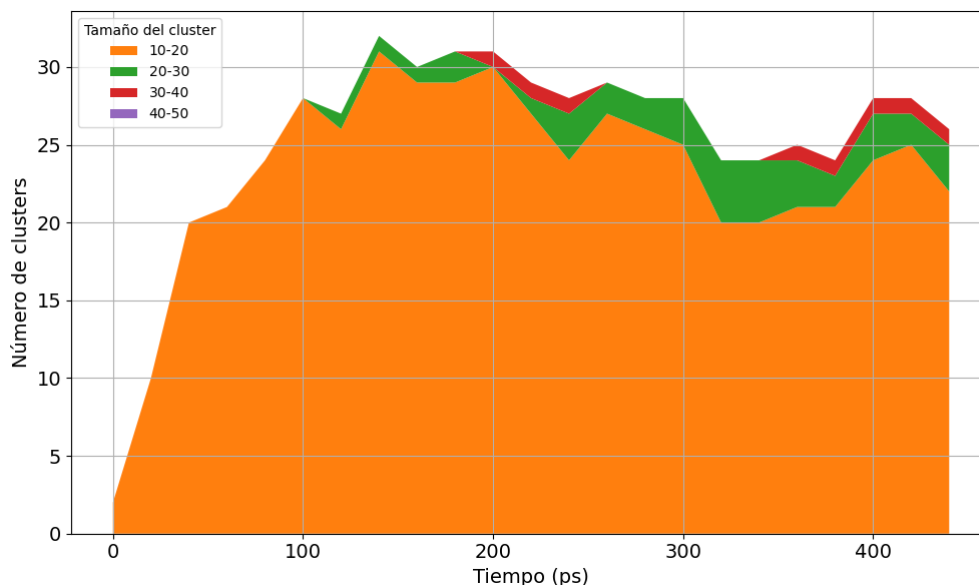
Cabe destacar que, en esta simulación, las concentraciones relativas de las especies insertadas son bajas: únicamente un 1.235% del total de partículas corresponde a tritio, y otro 1.235% a helio. Esta proporción es representativa de condiciones operativas realistas en sistemas de extracción basados en litio líquido, donde tanto el T como el He se incorporan al metal líquido por implantación atómica tras escapar del plasma [47]. En este contexto, el hecho de que, incluso en este régimen diluido, emerjan clústeres mixtos estables con retención parcial de T confirma que la agregación observada es un efecto físico intrínseco al sistema y no un artefacto de sobresaturación artificial. Este resultado pone de manifiesto que las interacciones estructurales entre T y He en el entorno metálico líquido favorecen la nucleación conjunta bajo ciertas condiciones [52, 53].

Desde el punto de vista termodinámico, este comportamiento puede entenderse a partir de la interacción diferencial de cada gas con el entorno líquido. El helio, debido a su insolubilidad y ausencia de enlaces químicos posibles, se segrega rápidamente en cavidades estables. El tritio, por su parte, presenta afinidad química con el litio y tiende a permanecer disuelto, pero en presencia de He muestra una ligera preferencia por adsorberse en los clústeres de este último [4]. Tal fenómeno ha sido reportado en estudios *ab initio* sobre mezclas H/He en litio líquido, donde se indica la posibilidad de estados ligados metaestables en la interfaz gas-líquido [45].

Desde un punto de vista geométrico, se ha adoptado un umbral de conectividad más estricto, reduciéndolo a 3.0 Å en vista de las distancias interatómicas medias observadas en la mezcla, más cortas que en los casos individuales.

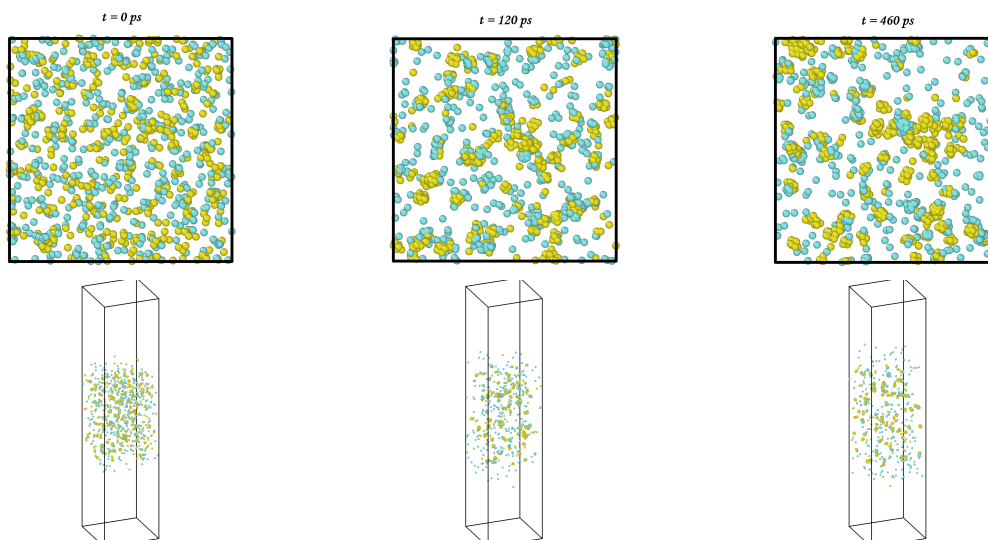
La Figura 3.22 recoge la evolución temporal del número de clústeres según tamaño. A diferencia del caso de helio puro, aquí se observa una menor abundancia relativa de agregados grandes, con una estabilización prematura y un predominio de estructuras compactas de tamaño intermedio. Este efecto se interpreta como una moderación de la dinámica de coalescencia inducida por la presencia de tritio, que interrumpe parcialmente el crecimiento por incorporación sucesiva [46].

Cabe señalar, no obstante, que la simulación correspondiente al sistema He-T es sensiblemente más corta en tiempo que la del sistema con helio puro, lo que también puede contribuir a la menor prevalencia de clústeres grandes observada.



**Figure 3.22:** Evolución temporal del número de clústeres en la mezcla He-T clasificados por tamaño. Se observa una estabilización rápida y una distribución de tamaños más estrecha que en el caso de helio puro, atribuida al efecto moderador del tritio.

A nivel morfológico, la Figura 3.23 muestra la evolución visual del sistema. Se aprecian clústeres mixtos con distribución espacial heterogénea, incluyendo configuraciones en las que el tritio se encuentra adsorbido en la periferia de agregados de He. Esta configuración es coherente con estudios teóricos que apuntan a la formación de complejos He-T metaestables en cavidades líquidas [45, 46].



**Figure 3.23:** Evolución estructural del sistema mixto He-T a lo largo del tiempo. Se muestran las proyecciones 2D y 3D en los instantes inicial, intermedio y final. Se observan clústeres mixtos densos y persistentes con incorporación parcial del tritio en agregados dominados por He.

La formación de agregados mixtos en el sistema He-T representa un fenómeno emergente con consecuencias operativas directas en el reciclaje de combustible en reactores de fusión. Si bien el tritio, por su alta solubilidad, no presenta propensión a formar clústeres en solitario, su incorporación parcial en burbujas de helio da lugar a una retención estructural significativa. Esta interacción interfacial reduce su movilidad efectiva y genera una fracción de tritio que permanece atrapada en agregados multicomponente y que escapa, al menos parcialmente, a los mecanismos de extracción habituales.

En condiciones tecnológicamente relevantes, este efecto podría contribuir a una reducción del rendimiento de los sistemas de extracción basados en litio líquido, comprometiendo en parte el reciclado del combustible. En consecuencia, este tipo de acoplamiento estructural a escala atómica debería ser tenido en cuenta en el diseño de estrategias de gestión del inventario de tritio, especialmente en dispositivos que operan bajo flujos prolongados o acumulativos de helio [30, 45, 50].

## 4. Conclusiones

---

En este trabajo se ha desarrollado un potencial interatómico neuronal específico para la aleación líquida  $\text{Li}_{20}\text{Sn}_{80}$ , entrenado con datos de primeros principios sobre configuraciones multicomponente. La comparación entre distintas parametrizaciones de funciones de simetría reveló que la combinación de 36 funciones radiales y 20 angulares proporciona un buen compromiso entre precisión y estabilidad durante el entrenamiento.

Las simulaciones híbridas MC–MD han permitido inducir y optimizar la segregación superficial de litio, proceso que resulta extremadamente lento en simulaciones MD convencionales. El procedimiento desarrollado ha logrado una concentración superficial promedio de litio del 35.2%, significativamente superior a la concentración nominal de 20%, manteniendo el interior del sistema en equilibrio estequiométrico. Este resultado se encuentra en concordancia cualitativa con datos experimentales existentes.

La difusión isotópica se ha estudiado para deuterio, tritio y helio en un amplio rango térmico. Los coeficientes de difusión obtenidos revelaron diferencias notables entre los tres isótopos. El deuterio mostró la mayor movilidad, seguido por el tritio, con coeficientes promedio que oscilan entre  $1.1235 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ – $4.1824 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ . El helio, con coeficientes significativamente menores ( $0.4708$ – $1.1564 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ ), presentó una movilidad más reducida atribuible a su mayor volumen estérico y escasa interacción química. Los resultados se ajustaron satisfactoriamente a la ley de Arrhenius, obteniendo energías de activación de  $0.247 \pm 0.051 \text{ eV}$  para deuterio,  $0.231 \pm 0.033 \text{ eV}$  para tritio y  $0.157 \pm 0.022 \text{ eV}$  para helio, valores consistentes con la literatura experimental disponible.

El análisis de formación y evolución de agregados gaseosos mostró comportamientos muy distintos según el tipo de gas. El tritio no formó agregados significativos y permaneció distribuido de manera homogénea. En contraste, el helio mostró una marcada tendencia a formar clústeres desde etapas tempranas, alcanzando rápidamente estados de equilibrio dinámico con tamaños de agregados intermedios predominantes. En mezclas He–T emergieron estructuras mixtas estables donde una fracción considerable del tritio se vio retenida en burbujas dominadas por helio, reduciendo su movilidad efectiva y potencialmente complicando la extracción eficiente en aplicaciones prácticas.

Como continuación natural de este estudio, sería relevante estudiar la difusión de las burbujas de He y He+H, así como su escape a la zona de vacío y el fenómeno de *sputtering* o salpicado, en relación con el estudio de la contaminación del plasma por parte de los componentes del PFC. También es de interés el análisis de las trayectorias individuales de incidencia desde el vacío hacia la superficie líquida así como la incorporación de defectos o impurezas que reflejen entornos realistas. También se plantea la extensión del modelo a otras aleaciones relevantes, como LiPb o LiBe, y el análisis de mecanismos de recombinación. Todo ello permitirá evaluar la transferencia efectiva de tritio y su recuperación en escenarios próximos a condiciones de operación en reactores de fusión.

# Bibliografía

---

- [1] J. Martí, F. Mazzanti, G. E. Astrakharchik, L. Batet, L. Portos-Amill, and B. Pedreño, “Nucleation of helium in liquid lithium at 843 k and high pressures,” *Materials*, vol. 15, no. 8, p. 2866, 2022.
- [2] X. Wang, Y. Wang, K. Xu, F. Dai, H. Liu, G. Lu, and H. Wang, “Deep neural network potential for simulating hydrogen blistering in tungsten,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 7, p. 093601, 2023.
- [3] B. G. del Rio, E. K. de Jong, and E. A. Carter, “Properties of fusion-relevant liquid li–sn alloys: An ab initio molecular-dynamics study,” *Nuclear Materials and Energy*, vol. 18, pp. 326–330, 2019.
- [4] B. G. del Rio, G. Sai Gautam, and E. A. Carter, “Deuterium addition to liquid li–sn alloys: Implications for plasma-facing applications,” *Nuclear Fusion*, vol. 60, no. 1, p. 016025, 2020.
- [5] IOPscience, “Focus on plasma-facing materials for nuclear fusion.” [https://iopscience.iop.org/collections/2053-1591\\_focus-plasma-facing-materials-nuclear-fusion](https://iopscience.iop.org/collections/2053-1591_focus-plasma-facing-materials-nuclear-fusion), n.d. Accedido: 2025-07-04.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [8] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 6443–6453, Jun 1984.
- [9] J. Tersoff, “Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 9902–9905, Nov 1988.
- [10] F. H. Stillinger and T. A. Weber, “Computer simulation of local order in condensed phases of silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 5262–5271, Apr 1985.
- [11] J. Behler and M. Parrinello, “Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 146401, Apr 2007.
- [12] E. Kocer, T. W. Ko, and J. Behler, “Neural network potentials: A concise overview of methods,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 73, no. Volume 73, 2022, pp. 163–186, 2022.
- [13] Y. Mishin, “Machine-learning interatomic potentials for materials science,” *Acta Materialia*, vol. 214, p. 116980, 2021.

- [14] G. R. Schleder, A. C. M. Padilha, C. M. Acosta, M. Costa, and A. Fazzio, "From dft to machine learning: recent approaches to materials science—a review," *JPhys Materials*, vol. 2, no. 3, p. 032001, 2019.
- [15] A. P. Bartók, R. Kondor, and G. Csányi, "On representing chemical environments," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 184115, May 2013.
- [16] K. Lee, D. Yoo, W. Jeong, and S. Han, "Simple-nn: An efficient package for training and executing neural-network interatomic potentials," *Computer Physics Communications*, vol. 242, pp. 95–103, 2019.
- [17] A. Khorshidi and A. A. Peterson, "Amp: A modular approach to machine learning in atomistic simulations," *Computer Physics Communications*, vol. 207, pp. 310–324, 2016.
- [18] I. Goodfellow, Y. Bengio, and A. Courville, *Deep Learning*. MIT Press, 2016. <http://www.deeplearningbook.org>.
- [19] C. M. Bishop, *Pattern Recognition and Machine Learning*. New York: Springer, 2006.
- [20] D. E. Rumelhart, G. E. Hinton, and R. J. Williams, "Learning representations by back-propagating errors," *Nature*, vol. 323, pp. 533–536, 1986.
- [21] D. P. Kingma and J. Ba, "Adam: A method for stochastic optimization," *International Conference on Learning Representations (ICLR)*, 2015.
- [22] J. Behler, "Constructing high-dimensional neural network potentials: A tutorial review," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 115, no. 16, pp. 1032–1050, 2015.
- [23] L. Zhang, J. Han, H. Wang, R. Car, and W. E, "Deep potential molecular dynamics: A scalable model with the accuracy of quantum mechanics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 120, p. 143001, Apr 2018.
- [24] B. G. del Rio and L. E. González, "Exploring challenging properties of liquid metallic systems through machine learning: Liquid la and li4pb systems," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 20, no. 8, pp. 3285–3297, 2024. PMID: 38557035.
- [25] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [26] S. Batzner, A. Musaelian, L. Sun, M. Geiger, J. Mailoa, M. Kornbluth, N. Molinari, T. E. Smidt, and B. Kozinsky, "E(3)-equivariant graph neural networks for data-efficient and accurate interatomic potentials," *Nature Communications*, vol. 13, no. 1, 2022.
- [27] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Computational Science Series, San Diego: Academic Press, 2 ed., 2001.
- [28] N. Srivastava, G. Hinton, A. Krizhevsky, I. Sutskever, and R. Salakhutdinov, "Dropout: A simple way to prevent neural networks from overfitting," *Journal of Machine Learning Research*, vol. 15, pp. 1929–1958, 06 2014.

- [29] M. Suchoňová, J. Krištof, M. Pribula, M. Veis, F. Tabarés, and P. Veis, "Analysis of lisen alloy at several depths using libm," *Fusion engineering and design*, vol. 117, pp. 175–179, 2017.
- [30] G. Federici, C. Skinner, J. Brooks, J. Coad, C. Grisolia, A. Haasz, A. Hassanein, V. Philipps, C. Pitcher, J. Roth, W. Wampler, and D. Whyte, "Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors," *Nuclear Fusion*, vol. 41, p. 1967, dec 2001.
- [31] L. Farina, A. Ricca, A. Pozio, P. Reale, and S. Tosti, "Experimental analysis for tritium recovery in lithium–lead alloy using a membrane gas–liquid contactor concept," *Processes*, vol. 13, no. 7, 2025.
- [32] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, "Nosé–hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, pp. 2635–2643, 08 1992.
- [33] H. C. Andersen, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, pp. 2384–2393, 02 1980.
- [34] J. Wang and T. Hou, "Application of molecular dynamics simulations in molecular property prediction ii: Diffusion coefficient," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 32, no. 16, pp. 3505–3519, 2011.
- [35] E. J. Maginn, R. A. Messerly, D. J. Carlson, D. R. Roe, and J. R. Elliot, "Best practices for computing transport properties 1. self-diffusivity and viscosity from equilibrium molecular dynamics [article v1.0]," *Living Journal of Computational Molecular Science*, vol. 1, p. 6324, Dec. 2018.
- [36] C. Kim, O. Borodin, and G. E. Karniadakis, "Quantification of sampling uncertainty for molecular dynamics simulation: Time-dependent diffusion coefficient in simple fluids," *Journal of Computational Physics*, vol. 302, pp. 485–508, 2015.
- [37] I.-C. Yeh and G. Hummer, "System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 40, pp. 15873–15879, 2004.
- [38] M. Chen, T. Abrams, M. Jaworski, and E. A. Carter, "Rock-salt structure lithium deuteride formation in liquid lithium with high-concentrations of deuterium: a first-principles molecular dynamics study," *Nuclear Fusion*, vol. 56, p. 016020, dec 2015.
- [39] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Applications*. Springer, 2nd ed., 2007.
- [40] A. S. Nowick and B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Academic Press, 1972.

- [41] J. R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. University Science Books, 1997.
- [42] Y. N. Osetsky and R. E. Stoller, "Atomic-scale mechanisms of helium bubble hardening in iron," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 465, pp. 448–454, 2015.
- [43] C.-C. Fu, J. D. Torre, F. Willaime, J.-L. Bocquet, and A. Barbu, "Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron," *Nature Material*, vol. 4, no. 1, pp. 68–74, 2005.
- [44] I. Tazhibayeva, T. Kulsartov, Y. Baklanova, Z. Zaurbekova, Y. Gordienko, and Y. Ponkratov, "Reactor studies of tritium release from lead-lithium eutectic li15.7pb with deuterium over the sample," *Nuclear Materials and Energy*, vol. 25, p. 100868, 2020.
- [45] L. Zhou, L. He, D. Yang, and Y. Li, "He atoms diffusion and aggregation in li2tio3: A molecular dynamics study," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 413, p. 112567, 2023.
- [46] A. Roy, M. Sassi, K. C. Pitike, M. S. Lanza, A. M. Casella, D. J. Senor, C. Matthews, D. A. Andersson, and R. Devanathan, "Cluster dynamics simulations of tritium and helium diffusion in lithium ceramics," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 592, p. 154970, 2024.
- [47] R. A. Causey, "Hydrogen isotope retention and recycling in fusion reactor plasma-facing components," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 300, no. 2, pp. 91–117, 2002.
- [48] N. M. Blagoveshchenskii, N. I. Loginov, V. A. Morozov, A. G. Novikov, M. A. Pashnev, V. V. Savostin, and A. L. Shimkevich, "Investigations of diffusion processes in liquid lithium and lithium-hydrogen melt by quasielastic neutron scattering," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 98, p. 022014, feb 2008.
- [49] M. Kordač and L. Košek, "Helium bubble formation in pb-16li within the breeding blanket," *Fusion Engineering and Design*, vol. 124, 06 2017.
- [50] B. D. Wirth, "How does radiation damage materials?," *Science*, vol. 318, no. 5852, pp. 923–924, 2007.
- [51] A. of MRS Bulletin, "Recent advances in understanding helium embrittlement in metals," *MRS Bulletin*, 1986.
- [52] E. Alvarez-Galera, J. Marti, F. Mazzanti, and L. Batet, "Helium bubbles in liquid lithium: a potential issue for iter," *ResearchGate*, 2023. Informe post-print que vincula solubilidad baja y nucleación espontánea.
- [53] J. Martí, F. Mazzanti, G. E. Astrakharchik, L. Batet, L. Portos-Amill, and B. Pedreño, "Nucleation of helium in liquid lithium at 843 k and high pressures," *Materials*, vol. 15, no. 8, 2022.

