



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

Estudio de primeros principios de la estructura y difusión de Tritio en la aleación líquida de Litio-Plomo.

Autor: Joël Martín Dalmas

Tutores: David J. González Fernández y Luis Enrique González Tesedo

Índice

Introducción	4
1 Fundamento Teórico	8
1.1 Mecánica Estadística	8
1.2 Funciones de correlación	10
1.3 Magnitudes esenciales	11
1.3.1 Estática	12
1.3.2 Dinámica	14
1.4 Extensión a sistemas multicomponentes	16
1.5 Fundamentos cuánticos	17
1.6 Fusión Nuclear	18
2 Método computacional	21
2.1 Teoría del funcional de la densidad	21
2.1.1 Conceptos Básicos	21
2.1.2 Funcionales	22
2.1.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn	22
2.1.4 Ecuaciones de Kohn-Sham	23
2.1.5 Energía de Intercambio-Correlación	25
2.2 Pseudopotenciales	26
2.3 Dinámica molecular	29
2.3.1 Algoritmo de Verlet	30
3 Resultados del Trabajo	31
3.1 Motivación	31
3.2 Características de la simulación	32
3.3 Propiedades estáticas	33
3.3.1 Sistema Tricomponente	33
3.3.2 Sistema de cuatro componentes	36

3.4	Propiedades Dinámicas	39
3.4.1	Desplazamiento cuadrático medio	39
3.4.2	Función de Correlación de Velocidades	40
3.4.3	Vibraciones Moleculares	43
4	Conclusiones	45

Resumen

La nanociencia es una de las principales áreas de investigación de la actualidad, donde se estudian las características nanométricas de la materia. La importancia de este área se basa en el enorme abanico de posibilidades que abre en el futuro de la tecnología.

Actualmente, este campo ya se encuentra muy avanzado en el conocimiento estructural de materiales en estado sólido o gaseoso; no obstante, este trabajo aborda el tema del estudio de los metales líquidos.

El problema que plantea el estudio de los sistemas líquidos es que carecen de un modelo de líquido ideal que jugase un papel similar al del sólido armónico o el gas perfecto; lo cual hace extremadamente difícil su descripción. Es por este motivo por el que estudiaremos nuestro sistema líquido empleando técnicas de simulación en ordenador; en particular, de Dinámica Molecular (MD). Para ello se utilizará el método *ab-initio*, el cual se basa en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Los métodos de Dinámica Molecular provistos con campos de fuerzas de alta precisión constituyen un método poderoso y seguro para calcular distintas magnitudes que son imposibles de medir en los experimentos debido a las condiciones extremas a las que se encuentran o a limitaciones tecnológicas para su estudio.

El método *ab-initio* ya ha sido empleado en nuestro GIR (Grupo de Investigación Reconocido) en Níquel [1], Titanio [2] y en la aleación Plata-Estaño [3], obteniéndose en todos los casos un gran acuerdo con los resultados experimentales. Debido a las similitudes entre nuestra aleación y estos experimentos, se considera adecuado el uso de este método.

Los metales líquidos poseen un gran interés industrial dado su alto grado de uso en la actualidad y sus numerosas aplicaciones futuras. La motivación de nuestro estudio se haya en una tecnología en desarrollo que puede convertirse en la energía del futuro; la fusión nuclear.

En el actual proyecto de desarrollo de esta nueva energía se han postulado varias posibles aleaciones metálicas como elementos de contención de la estructura que confinará al plasma propiamente. Una de estas aleaciones es la de Litio-Plomo, que será la que estudiemos nosotros. A esta aleación metálica es necesario añadirle un nuevo tipo de átomo; isótopos de hidrógeno formados

en la propia aleación al chocar los neutrones con los átomos de litio. De esta manera es necesario hacer el estudio, no del comportamiento de la aleación metálica de Li-Pb, sino de una mezcla de esta con isótopos de hidrógeno.

Puesto que actualmente carecemos de datos experimentales del comportamiento de dicho compuesto, con este trabajo pretendemos ser pioneros en esta investigación obteniendo datos predictivos sobre las distintas propiedades que tendrá el material, que además ayudarán a entender el comportamiento de los átomos del líquido una vez los datos obtenidos puedan ser comparados con los futuros resultados experimentales.

Abstract

Nanoscience is one of the main research areas nowadays,

and studies matter and its nanometric characteristics. The importance of this area is based in the numerous possibilities that the field opens to the future of technology.

At present, this field has already achieved a big advance in the knowledge of how the solid and gas phases behave; but this study will be about metallic liquids.

The problem about studying liquid systems is the lack of an ideal liquid model that would play a role similar to that of the ideal gases model, or the harmonic solid model. That makes the study harder. For this reason, we will study our system using computer simulation techniques, in particular, Molecular Dynamics (MD). We will use the *ab-initio* method, which is based on Density Functional Theory (DFT).

The MD methods provided with accurate forces, are a powerful and safe route to calculate the various magnitudes that are impossible to measure in a practical experiment because of extreme conditions or technological limitations.

The *ab-initio* method has already been used by our GIR (Recognised Investigation Group) in liquid Nickel[1], Titanium [2] and in the AgSn alloy [3], showing a great agreement with the experimental data. Due to the similarities between our alloy and these past studies, we consider the use of this method adequate.

Liquid metals have a great industrial interest due to the large number of uses that they have nowadays, and their numerous future applications. The motivation for our particular study is their use for the controlled generation of energy through fusion, a technology under development which can become the energy of the future.

In the present status of the development project of this new energy, several possible alloys have been considered in order to contain the structure that will properly confine the plasma. One of them is the LiPb alloy, and this will be the subject of our study. However, another type of atom has to be included in the simulation; the Tritium atoms that will be formed inside the

alloy when neutrons react with Li atoms. Therefore, it is necessary to study not only the binary alloy, but the set of the three atoms together.

Since we currently lack experimental data about this material, our goal with this work is to become pioneers in this investigation, obtaining predictive data about several properties that the metal will have. This data will also help the future experimental investigations to understand the behaviour of the atoms that constitute this metal liquid.

1 Fundamento Teórico

1.1 Mecánica Estadística

Los sistemas en fase líquida, al tratarse de conjuntos formados por un gran número de partículas, necesitan ser estudiados mediante consideraciones estadísticas [4].

En esta sección haremos una breve introducción de los conceptos y definiciones básicas que serán necesarias para este trabajo.

Dado un sistema con N partículas ($N \simeq 10^{23}$) tendremos $3N$ variables espaciales q_i y $3N$ variables momento p_i , con las cuales definiremos nuestro *espacio de fases* Γ :

$$\Gamma \equiv \{q_i, p_i\} \quad (1)$$

Cada punto de Γ es un microestado del sistema, de tal manera que el espacio de fases contiene el conjunto total de microestados. Y dentro de cada uno de ellos el movimiento de las partículas va a venir dado por las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \frac{\partial q_i}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (2)$$

Siendo H el Hamiltoniano del sistema. Sin embargo este sistema es irresoluble, dado que tenemos $6N$ ecuaciones, con N del orden del número de Avogadro. Es por esto por lo que vamos a necesitar emplear la mecánica estadística. Ésta permite relacionar el mundo macroscópico y el microscópico. En el mundo macroscópico el sistema se define mediante sus variables termodinámicas. El conjunto de los valores de las variables necesarias para definir un sistema determinan lo que se denomina macroestado.

Un mismo estado macroscópico se puede alcanzar con diferentes configuraciones microscópicas. Por ello definiremos una *función densidad de probabilidad*:

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}; t) \equiv \rho(\vec{q}, \vec{p}; t) \quad (3)$$

Que además debe estar normalizada:

$$\int \rho(\vec{q}, \vec{p}; t) d\vec{q} d\vec{p} = 1 \quad (4)$$

Esta función representa la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado punto del espacio de fases y constituya por lo tanto un determinado estado microscópico.

La forma de ρ dependerá de los parámetros macroscópicos que se decidan estudiar. Nosotros trabajaremos en el *conjunto microcanónico*, donde mantendremos constante el número de partículas, el volumen y la energía del sistema.

Las propiedades termodinámicas (con algunas excepciones importantes, como la entropía), pueden ser estudiadas como el promedio de una determinada función que dependerá de las posiciones y los momentos de las partículas del sistema. Estas funciones se llaman variables dinámicas, $M(\{q_i\}, \{p_i\})$. Calculando el valor medio de esta función, obtenemos el valor de una propiedad del sistema macroscópico, $\langle M \rangle$:

$$\langle M(t) \rangle = \int \rho(\vec{q}, \vec{p}; t) M(q, p) d\vec{q} d\vec{p} \quad (5)$$

Otra alternativa para calcular el valor de $\langle M \rangle$ es calculando el promedio temporal de M en su evolución sobre el espacio de fases:

$$\bar{M} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T M(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) dt \quad (6)$$

En este caso suponemos que para un tiempo tan grande, el sistema habrá podido evolucionar y muestrear toda la superficie del espacio fásico. De esta manera habrá pasado más tiempo en los puntos con mayor probabilidad y tiempo cero en los puntos con $\rho = 0$. Gracias a esto, para tiempos suficientemente largos, la media espacial y la temporal de M coincidirán:

$$\langle M \rangle = \bar{M} \quad (7)$$

Este resultado se conoce con el nombre de *Hipótesis Ergódica* [5].

1.2 Funciones de correlación

Un sistema termodinámico en equilibrio es, por definición, un sistema en el que sus variables dinámicas son constantes. Sin embargo, cuando reducimos la escala, el número de elementos sobre el que se realiza la estadística es también mucho menor, y la medida del sistema se va a alejar de su valor medio; en forma de fluctuaciones. Debido a esto, va a ser necesario considerar el *teorema de fluctuación disipación* [6], según el cual, el movimiento del sistema por una fluctuación espontánea es equivalente a la perturbación que produciría sobre el sistema una pequeña fuerza externa.

Este teorema tiene una gran trascendencia, debido a que nos permite resolver problemas del no equilibrio a partir de situaciones de equilibrio. Matemáticamente esto se estudia a través de las *funciones de correlación* [7]. Si consideramos dos funciones $A(t)$ y $B(t)$, la función de correlación entre ambas se define de la siguiente manera:

$$C_{AB}(t, t_0) = \langle A(t)B^*(t_0) \rangle \quad (8)$$

Siendo t y t_0 dos instantes de tiempo diferentes, donde tomamos $t \geq t_0$. El asterisco indica complejo conjugado y los brackets denotan valor medio dentro del conjunto o promedio temporal (ecuación (7)). Por lo tanto podemos expresar (8) como:

$$C_{AB}(t, t_0) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\vec{q}, \vec{p}, t) B^*(\vec{q}, \vec{q}, t + t_0) dt \quad (9)$$

Esto es por que una vez alcanzado el equilibrio (cuando $T \rightarrow \infty$ se llega a esta situación) la función densidad de probabilidad no dependerá del tiempo, y por lo tanto se podrá tomar el valor que queramos como origen de tiempos: $t_0 = 0$, donde emplearemos la notación: $C_{AB}(t) = \langle A(t)B^* \rangle$, donde $B^* = B^*(t = 0)$.

Veamos como evoluciona la correlación entre A y B a lo largo del tiempo:

- Para situaciones estáticas se toma el $\lim t \rightarrow 0$:

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(t) = \langle AB^* \rangle \quad (10)$$

- Para largos intervalos de tiempo las variables dejan de relacionarse entre si, y por lo tanto se desacoplan.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B^* \rangle \quad (11)$$

Sin embargo, como lo que realmente interesa es conocer las variaciones respecto al equilibrio (fluctuaciones), en vez de tomar las correlaciones entre variables, se les resta a estas sus valores medios, para calcular así las correlaciones entre fluctuaciones. Entonces escribiremos:

$$C_{AB}(t) = \langle (A(t) - \langle A \rangle)(B^* - \langle B^* \rangle) \rangle \quad (12)$$

En este caso el valor de C_{AB} tenderá a cero cuando t se haga muy grande, pues $A(t)$ se convertirá en $\langle A \rangle$ y $B(t)$ en $\langle B \rangle$ para tiempos grandes.

Las funciones de correlación más importantes son las funciones de *autocorrelación*: $C_{AA}(t)$

1.3 Magnitudes esenciales

Para realizar el estudio estadístico de un sistema es necesario emplear dos magnitudes fundamentales: la densidad numérica $n(\vec{r}, t)$ y la densidad de corriente $J(\vec{r}, t)$. Definimos la densidad numérica como:

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (13)$$

Donde $\vec{r}_i(t)$ es la posición de la partícula i-ésima a tiempo t.

De esta manera se consigue definir las variables dinámicas en función de una nueva variable, $a_i(t)$, que se trata del equivalente microscópico de $A(t)$:

$$A(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (14)$$

Por otra parte, dado que $n(\vec{r})$ se conserva, cumplirá la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0 \quad (15)$$

Donde nos aparece la densidad de corriente, la cual se define como:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (16)$$

Siendo $v_i(t)$ la velocidad de la partícula i -ésima a tiempo t .

Las correlaciones entre partículas están relacionadas con las densidades $n(\vec{r}, t)$ y $\vec{J}(\vec{r}, t)$, de manera que conociendo estas magnitudes se puede saber cuales son las correlaciones del sistema.

A continuación se distinguirá entre magnitudes estáticas [8] y dinámicas [7].

1.3.1 Estática

La magnitud estática que vamos a estudiar es la *función de distribución radial*, $g(\vec{r})$, la cual se define de esta manera:

$$ng(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (17)$$

Siendo n la densidad macroscópica, $n = \frac{N}{V}$, donde N es el n° total de partículas y V el volumen del sistema.

De tal manera que $g(\vec{r})$ sirve para conocer si a una distancia \vec{r} de una partícula i se puede encontrar una o varias partículas j . Esta magnitud tiene una gran importancia en el estudio de los metales líquidos pues se puede calcular fácilmente a partir de resultados que se obtienen mediante técnicas de difracción de rayos X o de neutrones, por lo que cuando se estudie la aleación de forma experimental, será uno de los principales aspectos a comparar entre simulación y experimento.

Es importante remarcar que la dependencia de $g(\vec{r})$ con \vec{r} en realidad lo es con su módulo $|\vec{r}|$, ya que el sistema se comporta de la misma manera independientemente de la dirección (el sistema es isótropo) y de la posición (homogéneo).

A la función $g(r)$ también se la conoce con el nombre de *función de correlación de pares*. Se va a utilizar también otro tipo de función de distribución radial; la *función de distribución de pares* [9]:

$$G(r) = 4\pi r^2 n g(r) \quad (18)$$

Siendo n la densidad macroscópica $n = \frac{N}{V}$.

Las funciones de distribución radial nos dan información de las distancias a las que vamos a encontrar los vecinos de un átomo. Dado que la estructura de un líquido es desordenada, los vecinos no se encontrarán a distancias fijas, como en un sólido cristalino, sino que las distancias, por ejemplo a los primeros vecinos, se encontrarán distribuidas en un determinado rango de valores. El primer pico de la función de distribución radial refleja la distribución de distancias a los primeros vecinos: la posición del primer máximo, R_{max} , nos indica la distancia más probable, mientras que la posición del primer mínimo, R_{min} , indica el límite de la primera capa de vecinos. Además, esta distribución se extiende también a las siguientes capas de vecinos, que sin embargo se encuentran cada vez más difuminadas, dando lugar finalmente a una estructura totalmente desordenada a largas distancias, para las cuales $g(r) = 1$. Además de describir la estructura de un sistema líquido o amorfo, la función de distribución radial permite calcular el número promedio de átomos que rodean a uno dado, $N(R)$. Esto último se consigue integrando la función de distribución de pares entre cero y R . Esta integral proporcionará directamente el número de átomos que se encuentran a una distancia menor que R de otro dado:

$$N(R) = \int_0^R G(r) dr \quad (19)$$

Cuando R corresponda al límite de la primera capa de vecinos, R_{min} ; se obtendrá el número de coordinación o número de primeros vecinos $N(R_{min})$.

1.3.2 Dinámica

Las variables dinámicas dan cuenta de aquellas características que varían con el tiempo. Se pueden estudiar tanto aquellas que se refieren a una sola partícula de manera *individual*, como aquellas que se deben al movimiento de las partículas como un conjunto (*colectivas*). En este trabajo se ha priorizado conocer el valor de un parámetro de gran importancia en la dinámica de las partículas; el *Coefficiente de Autodifusión* D ; el cual se puede calcular a partir de dos variables dinámicas distintas, la Función de Autocorrelación de Velocidades, y el Desplazamiento Cuadrático Medio.

En primer lugar se va a tratar la *función de autocorrelación de velocidades* $Z(t)$, en su forma normalizada, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$Z(t) = \frac{\langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle}{\langle \vec{v}_i(0)^2 \rangle} \quad (20)$$

Siendo $\vec{v}_i(t)$ la velocidad de la partícula i en el instante t . Esta función estudia la variación de v_i respecto a su valor inicial mediante un producto escalar. De esta forma $Z(t)$ da cuenta de la pérdida de correlación entre las velocidades al hacerse cero para tiempos grandes, debido a las sucesivas colisiones que sufrirá. El valor del denominador en la expresión (20) viene dado por el *teorema de la equipartición de energías*.

$$\langle \vec{v}_0^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (21)$$

Para que $Z(t)$ decaiga a cero debe transcurrir un tiempo mayor que el tiempo de relajación del sistema. Dado que el tiempo de relajación está relacionado con el número de colisiones que sufre la partícula, esto implica que un sistema "denso", como un fluido, decaerá más rápidamente que un gas.

El conocimiento de $Z(t)$ nos permite obtener el coeficiente de autodifusión, D mediante la ecuación:

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty Z(t) dt \quad (22)$$

La función de autocorrelación de velocidades $Z(t)$ no es medible empíricamente, al contrario de lo que pasaba con la $g(r)$; pero como se ha visto, aporta información importante a la hora de calcular el coeficiente de autodifusión, el

cual sí puede ser medido, y se trata de un parámetro importante en el estudio de materiales líquidos. Este es un ejemplo muy claro de ecuación en que se relacionan variables microscópicas ($Z(t)$) con propiedades macroscópicas (D).

La transformada de Fourier de $Z(t)$, denominada “espectro de potencias”, $\tilde{Z}(\omega)$, además de proporcionar el coeficiente de difusión como el valor en $\omega = 0$, también da una idea de las frecuencias de vibración de los átomos a través de la posición de su valor máximo.

Por otra parte también se va a calcular el *Desplazamiento Cuadrático Medio*; esta magnitud mide el desplazamiento (al cuadrado) de una partícula a lo largo del tiempo respecto a su posición inicial, y se define de la siguiente manera:

$$r^2(t) = \langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle \quad (23)$$

Para tiempos cortos $r^2(t)$ tiene un comportamiento balístico (distancia igual a velocidad por tiempo, por tanto $r^2(t) = v^2 t^2$). Para tiempos largos, en cambio, cuando la partícula ha sufrido numerosos choques, el movimiento se vuelve de tipo difusivo, y $r^2(t) = 6Dt$, siendo D el coeficiente de difusión comentado anteriormente.

Haciendo la derivada de MSD respecto al tiempo, se obtiene para tiempos largos el valor de D :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{\partial r^2(t)}{\partial t} \quad (24)$$

Es interesante señalar que en el caso de que el sistema fuera gaseoso en lugar de líquido el comportamiento de $r^2(t)$ sería cualitativamente similar, pero cuantitativamente diferente, mostrando un coeficiente de difusión mucho mayor. Por otro lado, en el caso de un sólido cristalino caliente, el comportamiento inicial del desplazamiento cuadrático medio sería similar al del líquido; sin embargo para tiempos largos $r^2(t)$ no aumentaría con el tiempo sino que se saturaría en un valor relacionado con la amplitud de las oscilaciones de los átomos entorno a sus posiciones de equilibrio para la temperatura dada.

1.4 Extensión a sistemas multicomponentes

Todo lo explicado hasta ahora correspondía a sistemas unicomponentes, es decir, con un solo tipo de átomo. Sin embargo en el primer apartado ya se introdujo que el sistema que se iba a estudiar se trataba de la aleación líquida de LiPb, a la que además se añadían átomos de H. Por lo tanto el sistema estudiado se trata de un sistema multicomponente [10], y como tal, se han de añadir algunas modificaciones a las ecuaciones que se han introducido para así extender su comprensión para sistemas con varios átomos.

En el caso multicomponente, las funciones de correlación de pares van a presentar en general dos subíndices, de manera que se puedan expresar las correlaciones entre átomos de un mismo tipo, o de tipos distintos. De esta manera definimos las funciones $g_{ij}(r)$; equivalentes a la función $g(r)$ de un sistema monocomponente.

Siendo x_j la concentración de partículas tipo j , se definen las funciones de distribución radial parciales:

$$G_{ij}(r) = 4\pi r^2 n x_j g_{ij}(r) \quad (25)$$

Una vez definido $G_{ij}(r)$ se puede conocer el número promedio de átomos de tipo j que se van a encontrar alrededor de un átomo de tipo i calculando $N_{ij}(R)$:

$$N_{ij}(R) = \int_0^R G_{ij}(r) dr \quad (26)$$

Se puede extender la anterior idea, de conocer cuál es la distribución de partículas de un tipo alrededor de otro, para calcular cual es la distribución global de partículas (sean del tipo que sean) alrededor de una dada:

$$G_i(r) = \sum_{j=1}^k G_{ij} \quad (27)$$

Siendo k el número de componentes (tipos de partículas) que haya en el sistema, 2 si es bicomponente, 3 si es tricomponente, etc. Integrando $G_i(r)$ entre cero y R obtenemos el número total de partículas que se encontrarán a una distancia menor que R de la partícula i . Las distintas $G_{ij}(r)$ dan información de cual es la distribución de átomos de cada tipo alrededor de uno dado.

Es conveniente mencionar que, evidentemente, los números obtenidos al calcular la $N_{ij}(R)$ dependerán del valor de R considerado y este asunto tendrá una gran importancia más adelante, a la hora de presentar los resultados.

1.5 Fundamentos cuánticos

En este apartado se va realizar una breve introducción a las ecuaciones propias de la física cuántica que serán necesarias para el estudio a realizar.

La ecuación fundamental de la física cuántica es la *ecuación de Schrödinger*, siendo su forma más sencilla, aquella en la cual el Hamiltoniano no depende del tiempo:

$$H\Psi = E\Psi \quad (28)$$

Esta ecuación se emplea para calcular las autofunciones del sistema; las cuales van a permitir definir los estados estacionarios del mismo.

El número de variables implicadas en esta operación dependerá del número de partículas del sistema; de manera que cuanto mayor sea $N = N_e + N_i$ más largo y complicado se volverá el cálculo. Siendo N_e el número de electrones, y N_i el de iones.

Para simplificar el cálculo se emplea la aproximación de *Born-Oppenheimer (BO)*. Esta parte de la gran diferencia de masa entre los núcleos y los electrones, lo cual se refleja en las velocidades de las partículas, siendo de esta forma el movimiento de los electrones mucho más rápido que el de los núcleos, pudiendo considerar estos como inmóviles al estudiar el movimiento electrónico. Una vez los electrones hayan alcanzado su configuración de equilibrio, se pasa a calcular el movimiento de los iones (núcleos). De esta manera se logra desacoplar las variables iónicas y las electrónicas; simplificando enormemente las ecuaciones. Este resultado es uno de los más importantes

en todos los cálculos de física cuántica.

Con esta separación entre coordenadas nucleares y electrónicas introducido por *BO* se consigue descomponer el hamiltoniano, en suma de uno iónico y otro electrónico. En cuanto al hamiltoniano electrónico, H_{elec} se puede expresar como suma de varios términos:

$$H_{elec}\psi_{elec} = (T + V_{ext} + V_{e-e})\psi_{elec} = E\psi_{elec} \quad (29)$$

Siendo T , la energía cinética electrónica, V_{ext} un término que incluye tanto la interacción electrostática entre iones y electrones como los posibles efectos externos que puedan afectar a la nube electrónica, y V_{e-e} el término que incluye todas las distintas interacciones que se dan entre electrones.

1.6 Fusión Nuclear

La fusión nuclear es aún una tecnología en desarrollo, por lo que a lo largo de los años se han propuesto distintos diseños de un supuesto reactor de fusión donde se lleve a cabo la reacción. A día de hoy el diseño que más futuro parece tener es el de un reactor tipo Tokamak (Cámara Toroidal con Bobinas Magnéticas); pues es el que actualmente se está construyendo al sur de Francia, gracias al proyecto ITER (Reactor Internacional Experimental Termonuclear), el cual es además el quinto proyecto científico más caro de la historia.

La parte del reactor de fusión que resulta de interés en este TFG es el Blanket (Figura 1), que rodea a las partes internas del reactor donde se encuentra el plasma, que será donde se de la fusión propiamente. El Blanket tiene tres funciones: una primera refrigerante, absorbiendo la energía de los neutrones provenientes del plasma (los cuales llegan a tener energías de 14 Mev) una segunda función productora de tritio, y finalmente una tercera de protección de los elementos exteriores del daño de los neutrones.

La necesidad de la producción de tritio viene de que la fusión nuclear se da entre un átomo de deuterio y un átomo de tritio. El deuterio no es difícil de encontrar, pero el tritio tiene una vida media de 12,3 años, por lo cual a penas es posible encontrarlo en la naturaleza; y debe ser producido de manera artificial. Ahí es donde entra en juego la aleación estudiada en este TFG. Uno de los materiales propuestos para realizar esta función de producción de

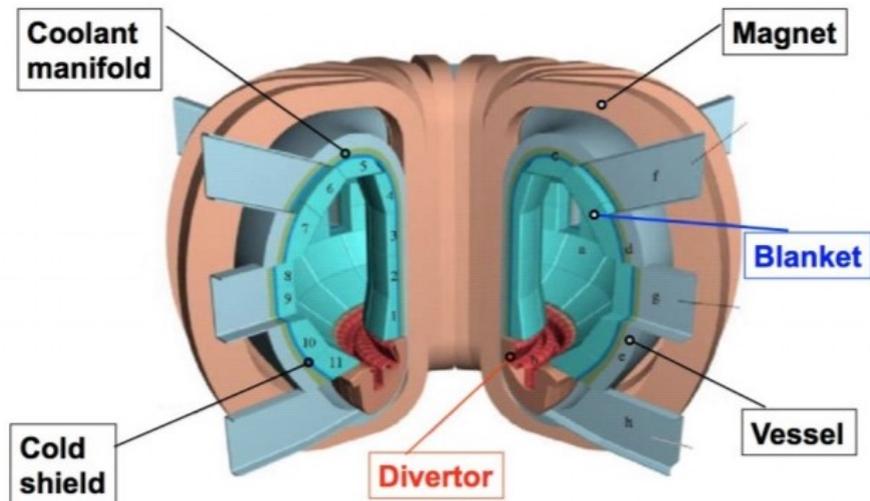


Figura 1: Esquema del reactor de fusión toroidal tipo Tokamak, donde se puede apreciar la posición del Blanket así como del resto de elementos del reactor

átomos de tritio en el blanket es la aleación de LiPb.

El proceso sería el siguiente: un neutrón proveniente del plasma impacta sobre un átomo de litio. El átomo de litio se rompe, originando de esta manera dos átomos hijos: un átomo de helio y un átomo de tritio. Dado que la aleación contiene otros elementos diferentes al Li, en principio disminuye la probabilidad de que el neutrón incida sobre un átomo de Li. La ventaja de que el segundo elemento de la aleación sea Pb es que éste sirve a su vez como multiplicador de neutrones: un átomo de Pb absorbe un neutrón y desprende dos neutrones de menor energía. Este tipo de proceso sólo ocurre para Pb y Be. Así la aleación de Li y Pb es especialmente útil. El resto de elementos del Blanket solo tienen la función de detener y frenar a los neutrones o la de refrigerar el resto del sistema.

El motivo fundamental para no utilizar Li puro como Blanket es su alta reactividad con el agua, el aire y el cemento, que disminuyen drásticamente

para la aleación de Li-Pb. La elección de la composición eutéctica Li 17 Pb 83 viene dictada entre otros motivos por su menor temperatura de fusión (alrededor de 570 K).

Una vez formado el tritio en el Banket, el siguiente proceso esencial es su extracción, primero para poder inyectarlo de nuevo en el plasma, y segundo para evitar que su acumulación supere los límites de solubilidad de tritio en la aleación líquida. Este último factor no se conoce de forma suficientemente precisa experimentalmente, presentando discrepancias enormes en diferentes experimentos.

La eficiencia de los posibles métodos de extracción depende de las características del tritio en la aleación: en primer lugar, cómo se mueve (es decir cuál es su coeficiente de difusión) y en segundo lugar, de su tipo de interacción con los átomos de la aleación (si se encuentra en forma molecular y presenta poca interacción con la aleación, si se encuentra en forma atómica con poca interacción, si se encuentra en forma atómica, pero presentando una fuerte interacción con los átomos de la aleación, etc.

Es en este panorama en el que se enmarca el presente estudio, en el que se pretenden estudiar alguna de estas características mediante simulaciones de primeros principios.

2 Método computacional

Este TFG se ha realizado empleando dos paquetes de software de computación, los programas Quantum Espresso y VASP (Viena Ab-Initio Software Package), los cuales emplean el método *ab-initio* de resolución de problemas de dinámica molecular basándose en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

El Quantum Espresso está desarrollado por un equipo italiano y es un programa de software libre; mientras que el VASP está creado por un equipo austriaco, es un programa de pago y tiene una potencia de computación superior al primero. Los primeros cálculos (las primeras 3000 iteraciones) han sido calculadas con Quantum Espresso, y todas las demás con el VASP.

2.1 Teoría del funcional de la densidad

2.1.1 Conceptos Básicos

Ab-Initio: Se trata de un término en latín que significa: *primeros principios*. Este concepto se emplea para referirse a que el método de resolución de problemas se basa en ecuaciones fundamentales como, en este caso, la ecuación de Schrödinger.

Teoría del funcional de la densidad (DFT): Se trata de uno de los métodos computacionales más empleados a la hora de realizar simulaciones en las que se busque conocer la estructura de la materia en su estado fundamental. La idea básica de la DFT consiste en resolver la ecuación de Schrödinger sin emplear para ello las funciones de onda multielectrónicas como magnitudes fundamentales, como hacen otros métodos como el de Hartree-Fock. En su lugar se utiliza la densidad electrónica $n(\vec{r})$ como magnitud fundamental. Esta diferencia es la clave de la DFT; mientras que con HF se obtienen excelentes resultados para moléculas pequeñas, en el caso de que el número de partículas se eleve, el método enseguida se vuelve inviable, debido al gran tiempo de computación requerido. Al emplear $n(\vec{r})$ como magnitud fundamental en lugar de las funciones de onda, se consigue reducir el número de variables necesarias en el cálculo, lo cual ocasiona una disminución considerable en el tiempo de computación requerido en la simulación.

2.1.2 Funcionales

Un funcional [11] es una extensión del concepto matemático de función, en la que se opera dentro de un dominio de funciones. La idea básica de la función matemática es asignar a cada punto del espacio un valor escalar. En el caso del funcional, lo que se asigna es un valor escalar a una función $f(\vec{r})$.

En la DFT aparecen varios funcionales, los cuales dependen de la función densidad electrónica, siendo el más importante de ellos, el escalar energía del sistema electrónico.

2.1.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

El origen de la teoría de la DFT se sitúa en una publicación de Hohenberg-Kohn [12] en la que exponían dos teoremas fundamentales, lo cual deja clara la importancia de estos en dicha teoría.

La idea de partida de la DFT consiste en considerar el sistema como un gas electrónico interactuante, el cual está sometido a un potencial externo.

Teorema 1: Conociendo la densidad electrónica $n(\vec{r})$ del sistema basta para saber cual es el potencial externo al que están sometidos los electrones. Por lo tanto $n(\vec{r})$ también determina el Hamiltoniano, y todas las propiedades que derivan de él, como las funciones de onda o la energía. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se escribe entonces de esta forma:

$$H[n]\Psi[n] = E[n]\Psi[n] \quad (30)$$

Teorema 2: La energía del sistema cumple con el principio variacional; cualquier configuración electrónica que no sea la del estado fundamental va a ser menos estable (y por lo tanto tener una energía mayor) que el estado fundamental, $n_0(\vec{r})$:

$$E[n_0] \leq E[n] \quad (31)$$

Siendo n una densidad electrónica cualquiera.

La energía del sistema electrónico se suele separar de la siguiente manera [13]:

$$E[n] = F[n] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} = F[n] + E_{ext}[n] \quad (32)$$

Puesto que $V_{ext}(\vec{r})$ es la parte dependiente del potencial, externo (por) y siempre se define de la misma manera; se introduce $E_{ext}[n]$, que es el término de energía generado por dicho potencial. $F[n]$ es el funcional de la densidad de Hohenberg-Kohn; el cual contiene todo aquello que no depende del potencial externo, y va a ser el término sobre el que se va a trabajar en mayor profundidad.

Respecto a la ecuación (32) se realiza una descomposición de F en parte cinética y parte de interacción electrón electrón; la cual a su vez se va a dividir en dos términos:

$$F[n] = T[n] + V_{e-e}[n] = F[n] = T[n] + E_H[n] + U_{xc}[n] \quad (33)$$

Siendo E_H el término de interacción clásico entre electrones, (considerando a estos como una densidad de carga, no como un conjunto de partículas puntuales), o término de Hartree. Y U_{xc} es el término de intercambio correlación, que incluye todos los efectos que aparecen en los electrones y no son debidos a la interacción culombiana. La forma de E_H es conocida:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (34)$$

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

2.1.4 Ecuaciones de Kohn-Sham

Con varios términos sin una expresión explícita se hace muy difícil resolver las ecuaciones del movimiento de las partículas. Esto lo solucionaron los científicos Kohn y Sham mediante el método que ahora lleva sus nombre [14]. Este consiste en descomponer la energía cinética del sistema en dos partes:

una correspondiente a la energía cinética de los electrones suponiendo que sean partículas no interactuantes, y otra que contiene solamente los efectos de interacción:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (35)$$

Donde T_s es el término de electrones no interactuantes, y T_c es el término de interacción. T_s se puede calcular de forma exacta, mientras que T_c no, pues no tiene una forma general conocida, de modo que se añade en el término de intercambio correlación.

$$E_{xc} = T_c + U_{xc} \quad (36)$$

De esta manera se consigue una "energía cinética" con una forma exacta, y se incluyen todas las contribuciones desconocidas en un único término. La forma de T_s para un sistema de partículas no interactuantes con funciones de onda de los orbitales individuales $\psi_i(\vec{r})$ es:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\vec{r} \quad (37)$$

Luego la suma de las energías cinéticas de las partículas da lugar a la energía cinética total.

Al eliminar la contribución no conocida del término de energía cinética y unirlo al término de intercambio correlación lo que se consigue es un nuevo punto de vista para el problema que nos ocupa, el cual sí se puede resolver. De esta forma, se reformula el problema en términos de un sistema de partículas no interactuantes, sometidas a un potencial efectivo:

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + u_{xc}(\vec{r}) \quad (38)$$

Donde v_{KS} es el potencial de kohn-Sham [14]; el cual se obtiene calculando la variación en la energía, y tomando todos los términos menos el de la energía cinética:

$$E[n] = T_s[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (39)$$

$$v_{KS}(\vec{r}) = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} - \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta E_{ext}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (40)$$

De esta forma se consigue una ecuación de Schrödinger para partículas no interactuantes:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (41)$$

Y la función de onda está relacionada con la densidad electrónica de la siguiente manera:

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (42)$$

Las ecuaciones (38), (41) y (42) son las ecuaciones de Kohn-Sham; y es con ellas con las que se va a resolver el problema de forma autoconsistente. Se parte siempre una densidad electrónica inicial $n(\vec{r})$ propuesta. Con ella se calcula el potencial de Kohn-Sham, con el que se resuelve la ecuación de Schrödinger, la cual sirve para obtener la forma de las $\psi_i(\vec{r})$. Una vez que se tienen las funciones de onda ya calculadas, se obtiene el nuevo valor de $n(\vec{r})$, el cual se introduce de nuevo en la ecuación (42) y se reitera el proceso hasta que la variación en la densidad entre dos iteraciones consecutivas es menor que el valor de convergencia deseado, llamado de tolerancia. Si esto ocurre, se dice que el cálculo converge, y se obtiene de esta forma el resultado buscado.

2.1.5 Energía de Intercambio-Correlación

Como ya se ha adelantado, este término es el que más dificultad acarrea a la hora de resolver las ecuaciones del sistema. Existen varios modos de tratar este término, y uno de los más utilizados es la denominada *aproximación de la densidad local (LDA)*, la cual supone que el conjunto de átomos se puede considerar localmente como un gas electrónico de densidad uniforme. Esta aproximación se basa en el hecho de que las interacciones de canje-correlación solo actúan a corto alcance. El uso de este método permite calcular la energía con una integral sencilla; considerando que la energía de canje correlación depende solamente de un volumen infinitesimal.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (43)$$

Siendo $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ la energía de canje-correlación del gas electrónico uniforme; donde además se toma $n(\vec{r})$ igual que la del material.

En este trabajo se ha empleado otra expresión que es la *aproximación del gradiente generalizado (GGA)*, la cual va un poco más allá que la LDA, esta además de tomar la integral el volumen infinitesimal, también considera el entorno inmediato de este volumen; por lo que también es necesario considerar el gradiente de la densidad electrónica:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (44)$$

Al tener en cuenta en el cálculo no solo la densidad electrónica, sino también su gradiente, la aproximación GGA es más precisa que la LDA, y por lo tanto aporta mejores resultados.

2.2 Pseudopotenciales

En un átomo cualquiera, se puede llegar a encontrar un gran número de electrones, sin embargo, por mucho que este número aumente, los electrones que participan en las reacciones químicas no son muchos. Basándose en esta idea, se pueden distinguir dos tipos de electrones: *electrones de valencia*, y *electrones de core*. Los electrones de valencia son los más externos, los que se encuentran a una energía menor, y por lo tanto son también los que interactúan con otros átomos. Los electrones de core sin embargo son todo lo contrario, electrones que se encuentran en capas más internas y además llenas, a mayor energía, y que no participan de modo alguno en las reacciones químicas, pues debido a su gran estabilidad sería necesario aportar una energía muy elevada para poder excitarlos. Es por esto por lo que se estudia el átomo como dos partes, los electrones de valencia y el core (electrones internos más núcleo atómico).

Los importantes van a ser los electrones de valencia, haciendo el core el papel de "núcleo" para los electrones más externos, es decir, lo único importante del core es su efecto en los electrones de valencia. El problema que trae el potencial generado por el core en la región cercana al núcleo va a ser muy

complicado. La condición de ortogonalidad de las funciones de onda de los orbitales de valencia con los de core origina que aparezca una singularidad en el origen, y una zona de oscilaciones muy rápidas a su alrededor. Estas complicaciones, sumadas al hecho de que los electrones de core son, en la mayoría de casos, muy superiores en número a los de valencia, son la base de la aparición de los *pseudopotenciales*.

Los pseudopotenciales son el potencial efectivo que el core va a generar sobre los electrones de valencia fuera de la región del core. Puesto que los problemas se dan en el interior, es esta la región que se va a modificar respecto al potencial real, siendo obligatorio que la pseudofunción y el pseudopotencial coincidan con los valores reales en la región exterior. El nuevo potencial se crea sin singularidad en el origen y se fuerza a que sea suave en el interior del core, con lo cual se eliminan las oscilaciones antes mencionadas. El pseudopotencial puede ser expandido en forma de ondas planas gracias a su forma sencilla. Todo pseudopotencial empleado debe seguir las siguientes cuatro reglas:

- El límite del core se denomina radio de corte r_c . Para un radio menor que el radio de corte, las pseudofunciones calculadas mediante el pseudopotencial no pueden presentar nodos, deben ser funciones suaves y sin oscilaciones.
- Las pseudofunciones radiales con momento angular l generadas mediante un pseudopotencial (PP) deben ser iguales a la función de onda real obtenida a partir del potencial real, *all electron* (AE), en la zona de fuera del core:

$$R_l^{PP}(\vec{r}) = R_l^{AE}(\vec{r}) \quad \text{para } r > r_c \quad (45)$$

- La carga contenida en la zona del interior del core para el caso del potencial real debe ser igual a la carga contenida para el caso del pseudopotencial:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (46)$$

- Los autovalores deben ser iguales también:

$$\epsilon_l^{PP} = \epsilon_l^{AE} \quad (47)$$

Los potenciales que cumplen (46) se denominan de norma conservada. Pero en algunos elementos, como es el caso de los metales de transición, el core es muy pequeño, y por lo tanto el número de onda muy grande, lo cual complica el cálculo y lo alarga computacionalmente. En estos casos es más sencillo eliminar esta condición de normalización, y a estos potenciales se les denomina potenciales *ultrasoft* [15]. Existe otro tipo de potenciales que siguen la misma idea, se trata de los potenciales tipo *PAW* [gfgcjadg], los cuales son algo más exactos que los ultrasoft. En las condiciones (45) y (47) las funciones son distintas para cada valor de l , en el caso de que estas dos condiciones requieran pseudopotenciales distintos para cada valor de l , estos pseudopotenciales recibirán el sobrenombre de *no locales*.

En la teoría de los pseudopotenciales, la densidad de carga de los electrones de core es constante durante todo el proceso. La densidad de carga total se debe a la contribución de los electrones de valencia n_v y los electrones de core n_c . Como n_c es constante, la contribución del core tanto en la energía como en el potencial exterior no se van a considerar en el proceso de minimización. Por lo tanto el potencial V_{ext} empleado será el pseudopotencial, y para calcular la energía se empleará como densidad electrónica n_v .

El razonamiento empleado, separando las contribuciones electrónica y de core y tomándolas como independientes, es asumir que $f[n_v+n_c] \simeq f[n_v]+f[n_c]$; y este razonamiento es válido dentro del potencial para el término de Hartree, pero no así para el término de intercambio correlación. Es por esto que esta aproximación será más precisa cuanto más separadas estén n_v y n_c , pues solaparán menos. En el caso de que se tuviera en cuenta esta falta de linealidad en la zona de solapamiento de las densidades de carga, se tendría una *corrección de core*.

Los *pseudopotenciales* juegan un papel muy importante dentro de todo el método computacional, y más concretamente dentro de la DFT, pues constituye, junto con el término de intercambio-correlación, la principal variable del sistema.

2.3 Dinámica molecular

La base de este método consiste en tratar a los iones atómicos como objetos que cumplen las leyes de la mecánica clásica. En consecuencia, el método trata de resolver las ecuaciones de Newton para conocer el movimiento de los iones a partir de las fuerzas que se ejercen sobre cada una de ellos, las cuales se calculan en el apartado anterior.

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \quad m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} \quad (48)$$

Para poder considerar este tratamiento clásico de partículas tradicionalmente cuánticas es necesario aceptar que la distancia de separación entre las partículas a es mayor que la longitud de onda térmica de De Broglie [16]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m K_B T}} \quad (49)$$

La aproximación será válida para la mayoría de los casos, fallando solo para átomos muy ligeros o para líquidos a muy bajas temperaturas. Si la condición de que $a > \lambda$ se cumple, no habrá solapamiento entre funciones de onda, y por lo tanto no aparecerán interacciones de carácter cuántico, siendo entonces válida la aproximación clásica. En nuestro sistema la temperatura es alta, 775 K, y el átomo al que corresponde la longitud de onda de De Broglie más alta es el tritio, dado que su masa es la más baja. Sustituyendo los valores correspondientes se obtiene $\lambda_T = 0.36 \text{ \AA}$. Esta distancia es mucho menor que las distancias típicas de separación interatómica y por tanto es aceptable un tratamiento clásico para los iones.

Las simulaciones por *dinámica molecular (MD)* se realizan en dos etapas. En una primera etapa se trabaja en el conjunto canónico (N,V,T), con el fin de conseguir que el sistema se mantenga a temperatura constante. Es decir, se realiza un proceso de termalización, para el cual se calcula la energía cinética de las partículas que correspondería a la temperatura que se busca alcanzar y se reparte siguiendo la forma de una distribución de Boltzmann entre los distintos átomos. Al iniciar el proceso en cada paso de tiempo las energías cinética y potencial habrán cambiado, y las velocidades se reescalan de nuevo para obtener la temperatura deseada. La energía potencial tarda un tiempo en equilibrarse, ya que las posiciones iniciales de los átomos pueden encontrarse lejos de las posiciones correspondientes al equilibrio, y en consecuencia la energía total presenta un cierto intervalo temporal en el que varía

de forma cuasimonótona (creciente o decreciente). Tras un alto número de pasos de tiempo (unos 1000) el sistema ya estará termalizado, su temperatura no sufrirá más que algunas pequeñas oscilaciones en torno a la temperatura deseada, y la constatación de que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio es que las magnitudes termodinámicas (energía total, presión) fluctúan alrededor de valores constantes. Una vez alcanzada la termalización, se procederá a trabajar en el conjunto microcanónico (N,V,E), por tanto se mantendrá constante la energía como corresponde a la resolución de las ecuaciones de Newton; esto constituirá la segunda etapa.

2.3.1 Algoritmo de Verlet

En este último apartado se va a proceder a resolver finalmente las ecuaciones de movimiento, empleando para ello este conocido algoritmo. La base de este método consiste en definir \vec{r} para un tiempo infinitesimalmente mayor que t y para un tiempo infinitesimalmente menor que t :

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{\vec{a}(t)\delta t^2}{2} \quad (50)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \frac{\vec{a}(t)\delta t^2}{2} \quad (51)$$

Si se suman ambas expresiones se puede conocer el valor de $\vec{r}(t+\delta t)$ en función de $\vec{r}(t)$ y $\vec{r}(t - \delta t)$, con error de orden cuatro. Si se resta una ecuación a la otra, en vez de sumarlas; se obtiene el valor de la velocidad:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (52)$$

Esta expresión tiene un error de orden dos, y trae consigo uno de los mayores problemas de este método; la menor precisión en el cálculo de la velocidad. Por otra parte, la mayor ventaja es que presenta un grado de conservación de la energía excelente para pasos de tiempo razonablemente grandes.

3 Resultados del Trabajo

3.1 Motivación

En este capítulo se van a presentar los resultados obtenidos durante el análisis computacional de la aleación objeto de estudio: **LiPb+T**. En concreto se ha considerado la composición eutéctica de la aleación, $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, y un número de átomos de Tritio que corresponde a un 20 % del total de átomos del sistema. Durante este apartado se expondrán las distintas magnitudes estudiadas; entre los que se distinguen dos grupos claramente diferenciados: propiedades estáticas y propiedades dinámicas.

Este estudio carece de precursores, por lo que se trata de un cálculo pionero en el estudio de la aleación. De hecho no ha sido realizado todavía tampoco ningún estudio experimental suficientemente preciso de este material, lo cual trae una parte negativa, y es que no se podrán comparar con los datos con el experimento. La parte positiva es que con estos cálculos se estará allanando el camino a los futuros investigadores que lleven a cabo el estudio experimental, pudiendo estos apoyarse en los datos y conclusiones alcanzados en este TFG.

No obstante, aunque no se ha realizado nunca una investigación como la nuestra, sí que han sido tratadas aleaciones similares. Para empezar, existen varios estudios experimentales sobre la aleación de LiPb, como el de H. Ruppertsberg y Egger [17], en el cual se estudia la estructura de la aleación mediante difracción de neutrones para varias concentraciones, incluyendo la eutéctica. Otros ejemplos son los trabajos de Mas de les Valls [18] o el de D.Martelli [19], los cuales presentan un review de las características termofísicas y termodinámicas de la aleación en el eutéctico.

También existen estudios computacionales de la aleación de LiPb. Algunos de ellos son mediante métodos clásicos (emplean potenciales semiempíricos), como los ejemplos recientes de A.Fraile [20] o el de X.Gan [21]. Y otros han sido realizados mediante el método ab-initio, como el de Y. Senda [22] aunque en este caso no se consideró la concentración eutéctica. En el campo de las investigaciones ab-initio cabe destacar la realizada por D. Masuyama, T. Oda, S. Fukada y S. Tanaka [23], donde se estudia la aleación de LiPb en el eutéctico, con la misma composición que en nuestra investigación (LiPb_5), y además también añaden un átomo de hidrógeno. El problema en esta publicación es que al estudiar un solo átomo de hidrógeno, no es posible saber si se van a formar estados moleculares, además de limitar la precisión

con la que se pueden obtener las propiedades estructurales y dinámicas del H en el sistema dada la poca estadística que puede realizarse.

3.2 Características de la simulación

Durante el trascurso del experimento se han obtenido multitud de resultados y conclusiones; no obstante, algunos datos deben ser introducidos manualmente y elegidos por el experimentador, pues se necesita fijar las condiciones sobre las que trabajar. Se ha tomado como valor de la densidad $n = 0.050367$ at/ \AA^3 que corresponde a 320 partículas en un cubo de 18.521202 \AA de lado, y como valor de la temperatura $T = 775$ K.

El por que de esa temperatura se debe a que es superior a la temperatura de fusión del LiPb pero tampoco demasiado elevada. El motivo por el cual se eligió esa densidad es que se partió para hacer los cálculos de una composición atómica inicial de: Li_4T , y se ajustó la densidad a la que experimentalmente ha sido calculada para una aleación de LiPb. Con esta densidad la presión quedaba muy negativa, cuando en realidad debería encontrarse a la presión atmosférica (la cual se puede aproximar por cero); por eso se aumentó ligeramente la densidad. Con este cambio la presión seguía siendo negativa, pero en la posterior sustitución de parte de los átomos de Li por átomos de Pb ya sí que se obtiene una presión positiva.

Como ya se mencionó, el pseudopotencial y el término de intercambio-correlación son los términos más importantes en el proceso, pues son los únicos para los que no conocemos su expresión exacta, y por lo tanto van a ser las principales fuentes de error dado que la simulación es de primeros principios.

En la descripción de la energía de intercambio.correlación se ha empleado el método de la GGA usando términos no lineales de corrección de core. La interacción ión-electrón se ha descrito de maneras diferentes en cada uno de los programas de computación empleados. En QUANTUM EXPRESO (QE) se emplearon pseudopotenciales tipo ultrasoft, mientras que para el VASP los pseudopotenciales elegidos fueron tipo PAW; considerando en ambos métodos las configuraciones electrónicas de los átomos neutros. La expansión en ondas planas se ha truncado también de manera distinta en ambos programas (siguiendo las recomendaciones de los desarrolladores). Para el QE se ha truncado la expansión en ondas planas para una energía de 60 Ryd en la función de onda, y para una energía de 300 Ryd para la densidad electrónica.

Mientras que en el VASP estos valores son claramente inferiores: 29,4 Ryd para la energía de truncamiento en la función de onda, y la densidad. En ambos casos se siguieron las recomendaciones de los autores que construyeron los pseudopotenciales correspondientes.

La simulación se realiza dentro de una celda de 18.521202 Å de lado, dentro de la cual hay 320 átomos, 213 de los cuales son de Plomo, 64 de Tritio y 43 de Litio. A la caja se le imponen condiciones periódicas, y se emplea un paso de tiempo entre iteración e iteración de 1 fs. Se realizaron 29600 iteraciones tras alcanzar la termalización, luego el tiempo total que se ha simulado es de 29,6 ps. Las iteraciones siguen la forma de un algoritmo de Verlet:

1. Las coordenadas iniciales de los iones se emplean para generar el potencial externo que afecta a la densidad electrónica
2. Se resuelven las ecuaciones de Schrödinger usando DFT para obtener la forma de la densidad electrónica.
3. Se calculan las fuerzas que actúan sobre los iones mediante el gradiente de la energía, la cual es obtenida a partir de la densidad electrónica.
4. Como ya se vio, al no solapar las funciones de onda térmica entre si, las ecuaciones de movimiento son las que da la mecánica clásica. Por ello se suman las contribuciones de la parte iónica y electronica para obtener la fuerza total y se usa esta para obtener la ecuaciones de movimiento, las cuales generan una nueva configuración y el proceso se vuelve a iterar.

3.3 Propiedades estáticas

3.3.1 Sistema Tricomponente

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el calculo de las distintas funciones de distribución radial del sistema TLiPb. Puesto que el sistema posee tres componentes, el número de representaciones es elevado, pues se van a representar las $G(r)$ tanto para cada componente con los demás como para cada componente entre sí.

La primera Figura 2.A representa las 6 funciones de correlación de pares que se pueden dar entre los distintos componentes g_{ij} . En todas las demás gráficas se representan las distintas funciones de distribución de pares. Las

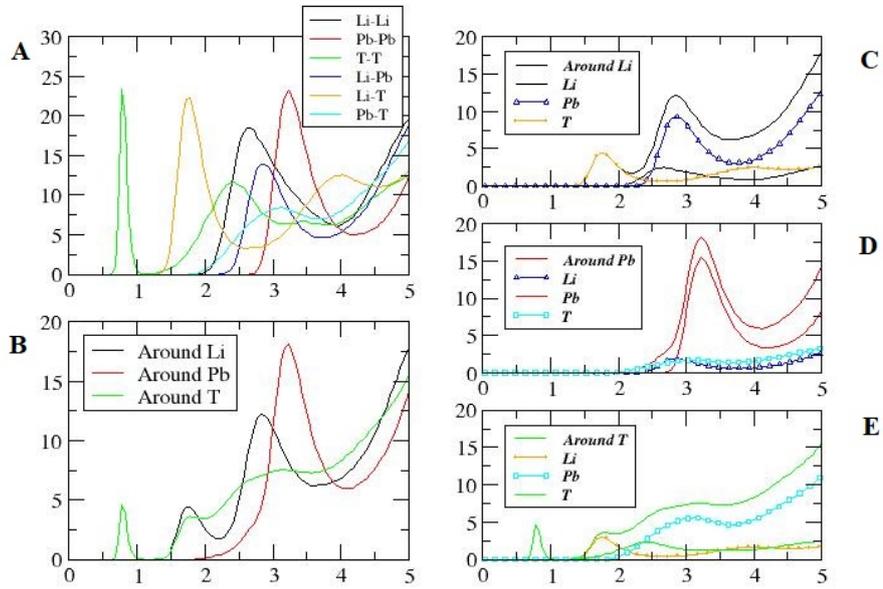


Figura 2: Funciones de distribución radial de los distintos elementos del sistema de 3 componentes. La gráfica A representa las funciones de correlación de pares. La gráfica B se refiere a las funciones de distribución de pares totales, y las gráficas de C a E representan las funciones de distribución de pares parciales en relación a las totales.

funciones representadas en la Figura 2.B corresponden a las distribuciones totales alrededor de cada tipo de átomo G_i . Estas son la suma de las distintas G_{ij} que afectan a cada tipo de átomo, como puede apreciarse en las Figuras 2.C, 2.D, 2.E.

Si se fija la atención en los primeros picos de intensidad (los primeros vecinos), se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 1.

Primer Pico $g_{ij}(r)$		
Componentes	R_{max} (Å)	$g(R_{max})$
LiLi	2,59	4,29
LiPb	2,87	2,75
LiT	1,71	11,71
PbPb	3,21	3,51
PbT	2,81	1,48
TT	0,71	61,38

Tabla 1: Características del primer pico de la función $g(r)$ obtenido para cada pareja de átomos para el sistema de tres componentes.

Observando los resultados se puede apreciar muy claramente que el pico que aparece entre átomos de tritio es considerablemente más elevado que el resto. Esto indica que los átomos de T tienen una fuerte tendencia a agruparse a la distancia de primeros vecinos entre si. De esta información por lo tanto se puede deducir un resultado trascendental en este estudio: la formación de moléculas de Tritio dentro de la aleación.

Este hecho sugirió modificar el estudio, pues el sistema no se comporta como un sistema de tres componentes, sino de cuatro. Es necesario considerar las moléculas de T_2 como un nuevo componente dentro del sistema, por lo que todos los resultados a partir de este punto se realizan considerando esta nueva realidad.

Para caracterizar la existencia de una molécula lo que se hace es tomar la distancia del primer mínimo en la gráfica de la g_{TT} . Se considera que todos los pares de átomos que están por debajo de esa distancia (el primer pico) son átomos que forman parte de una molécula de T_2 , y el resto T atómico. Integrando la función de distribución $G_{TT}(r)$ hasta el primer mínimo se obtiene un valor de 0.64 átomos de T que son primeros vecinos de un átomo de T. Teniendo en cuenta que un átomo aislado tiene 0 vecinos y un átomo en una molécula diatómica tiene 1 vecino, el resultado indica por tanto que, en promedio, el 36 por ciento de todos los átomos de T (unos 23 átomos) aparecen en forma atómica y el resto en forma molecular (unas 20.5 moléculas). Obviamente el número de moléculas en un instante dado es un número entero y el número reseñado es un promedio a lo largo de la simulación.

Como apunte final, si se observa la Tabla 1, se aprecia que la distancia mínima entre átomos (que se da para la g_{TT}) es mayor que la λ_{max} de DeBroglie que dan los átomos en estas condiciones. Como se cumple: $a > \lambda$, la hipótesis empleada que justifica que se haga un tratamiento clásico de las ecuaciones de movimiento, es válida y los resultados son correctos.

3.3.2 Sistema de cuatro componentes

En este apartado se repiten los cálculos del anterior, pero considerando ahora las moléculas de T_2 de forma independiente al T . De esta manera se obtienen los datos correspondientes a las Figuras 3 y 4.

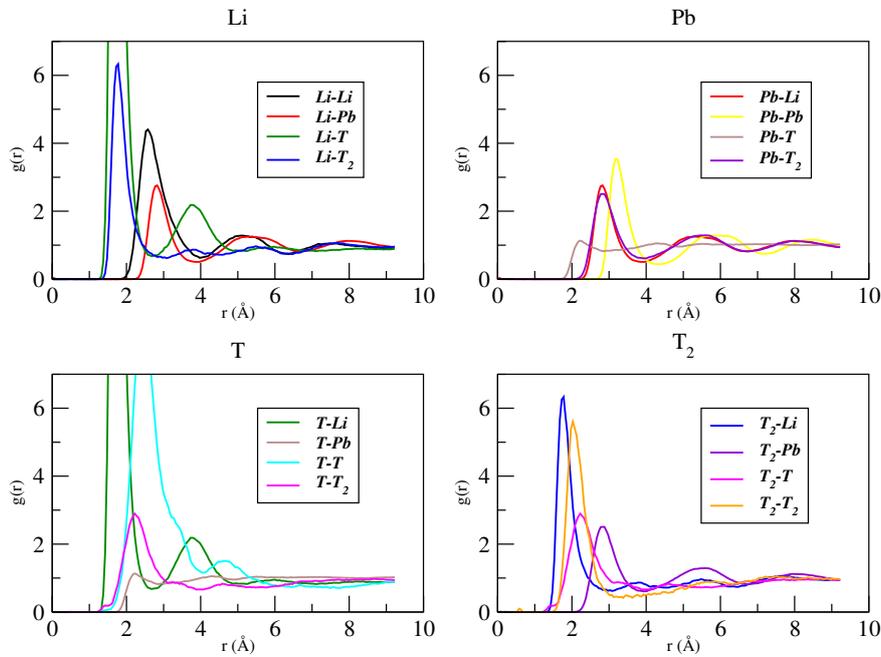


Figura 3: Funciones de correlación de pares de cada elemento del sistema de cuatro componentes. Cada una de las cuatro gráficas está referida a un componente, y en ellas se representan tanto las funciones parciales como la total.

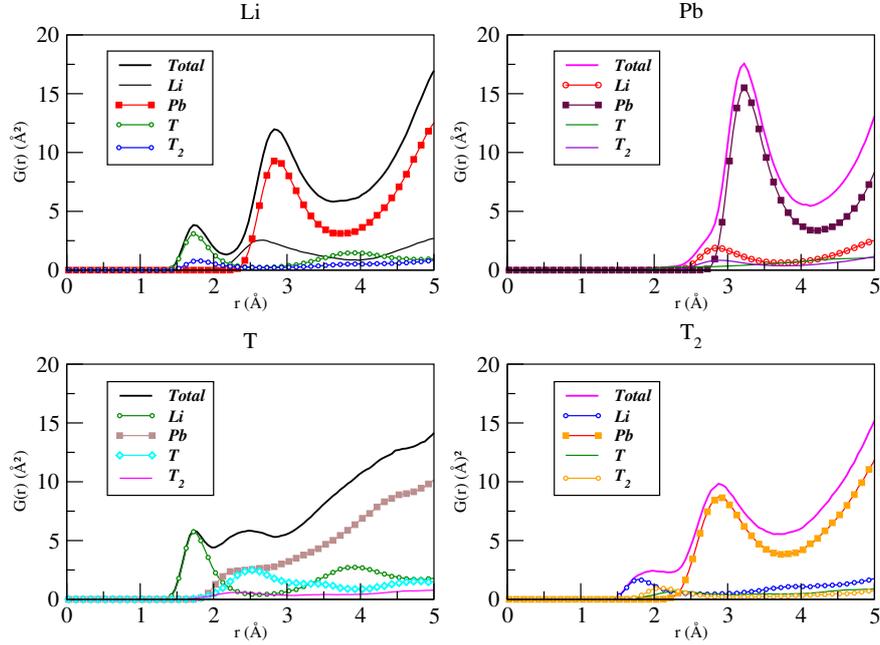


Figura 4: Funciones de distribución de pares de cada elemento del sistema de cuatro componentes. Cada una de las cuatro gráficas está referida a un componente, y en ellas se representan tanto las funciones parciales como la total.

Las posiciones e intensidades de los primeros picos se representan en la Tabla 2. Donde puede verse que ahora que se han considerado por separado las moléculas de T_2 de los átomos de tritio. Las alturas de los primeros picos son mucho más normales, y la posición a este máximo ha aumentado considerablemente para el caso del TT , lo cual son datos menos extremos que antes, con lo cual se considera que el estudio del material como un sistema de cuatro componentes es el adecuado.

Empleando la Figura 4 y la ecuación (26) se puede obtener el número de primeros vecinos que tiene cada tipo de átomo. Para determinar la distancia hasta la cual se considera que un átomo es un primer vecino, se toma el valor del r del primer mínimo de la función total $G_i(r)$. Esto implica que la distancia de integración en la ecuación (la de las N) va a ser distinta para cada tipo de átomo. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Primer Pico $g_{ij}(r)$		
Componentes	R_{max} (Å)	$g(R_{max})$
LiLi	2,59	4,29
LiPb	2,87	2,75
LiT	1,72	22,65
LiT ₂	1,77	5,97
PbPb	3,21	3,51
PbT	2,24	1,16
PbT ₂	2,86	2,37
TT	2,48	8,80
TT ₂	2,24	2,75
T ₂ T ₂	2,05	5,06

Tabla 2: Características del primer pico de la función $g(r)$ obtenido para cada pareja de átomos para el sistema de cuatro componentes.

Átomo	r (Å)	Nº de Primeros Vecinos
Li	2,18	1,71
Pb	4,13	14,21
T	1,98	2,24
T ₂	2,18	1,26

Tabla 3: Número de primeros vecinos de cada componente del sistema. La segunda columna expone la distancia hasta la cual un átomo se considera que es un primer vecino en cada caso.

3.4 Propiedades Dinámicas

El estudio se va a centrar en una propiedad dinámica fundamental; el *coeficiente de autodifusión* (D) o *coeficiente de difusión*. Y para conocer el valor de este parámetro se van a estudiar dos magnitudes relacionadas con él: la Función de correlación de velocidades (FCV) y el Desplazamiento cuadrático medio (MSD).

3.4.1 Desplazamiento cuadrático medio

Esta magnitud depende del tipo de átomo estudiado y de su estado de agregación. Puesto que todos los átomos se encuentran en estado líquido, esta parte no va a variar en los distintos casos, sin embargo; la mayor o menor masa de los componentes sí que va a tener un efecto claro en la forma de su MSD.

Los cálculos del MSD se han realizado con un programa que estudia el desplazamiento de un átomo durante 2500 configuraciones. Este proceso se realiza varias veces a lo largo de las 29600 configuraciones disponibles, tomando orígenes de tiempo nuevos en cada conjunto de medidas. El valor final es la media de los MSD obtenidos.

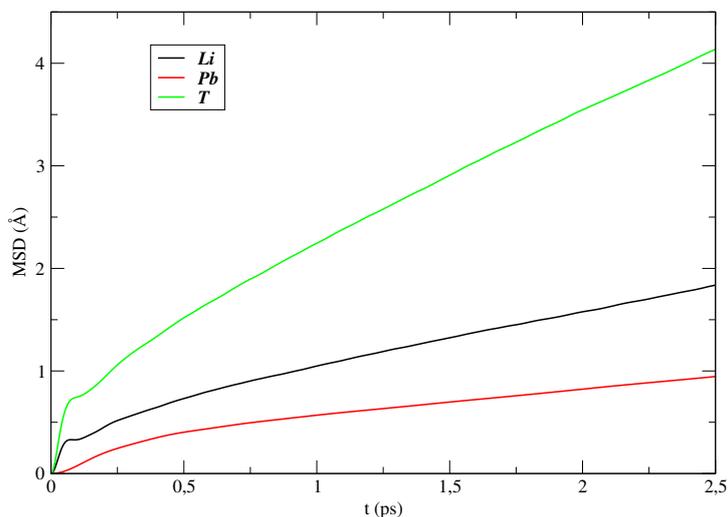


Figura 5: Desplazamiento cuadrático medio de los distintos átomos a lo largo del tiempo.

Comparando las gráficas de cada tipo de átomo se observa claramente como hay diferencias entre ellos. Para empezar, a simple vista se aprecia que la pendiente se ordena de forma inversamente proporcional a la masa de los átomos, siendo esta mayor para el Li que para el plomo, pero menor que para el T. Esto tiene sentido, pues los átomos más ligeros pueden moverse más rápidamente que los más pesados, por lo tanto, su coeficiente de difusión debe ser mayor. Por otro lado también se puede apreciar un pequeño pico en el tramo inicial de la curva tanto del Li como del T. Esta forma indica que el Li y el T presentan un comportamiento más cercano al de un sólido que el Pb, el cual no presenta dicho pico.

El cálculo del coeficiente de difusión a partir de el MSD es sencillo, como se ha visto en teoría basta con calcular la pendiente y dividir entre 6, el número obtenido será D. Los resultados se comparan en la Tabla 4.

Átomo	D en $\text{\AA}^2/\text{ps}$
Li	0,086
Pb	0,042
T	0,200

Tabla 4: Coeficiente de difusión de cada tipo de átomo calculado a partir de la MSD

En la tabla se aprecia lo que se mencionaba anteriormente, puesto que la pendiente de la MSD es mayor en los átomos más ligeros, D se ordena de mayor a menor de átomo más ligero a átomo más pesado.

3.4.2 Función de Correlación de Velocidades

Esta variable, al igual que el MSD, nos permite conocer el valor del coeficiente de difusión. No obstante, no es lo único importante de la FCV; estudiando la forma de la función se puede obtener mucha información extra.

Para realizar el cálculo de la FCV se ha comparado la velocidad de una partícula a lo largo del tiempo con el valor a tiempo cero mediante un producto escalar, y con la previa normalización.

Los resultados obtenidos se pueden apreciar en la Figura 6. En todos los casos se observa un comportamiento a medio camino entre el de un gas ideal y un sólido. Si se compara el comportamiento de los distintos átomos entre si se aprecia que las oscilaciones del Pb respecto a la posición de equilibrio son mucho más amplias (oscila más lentamente) que las de los otros átomos, mientras que los comportamiento del T y del Li son muy parecidos.

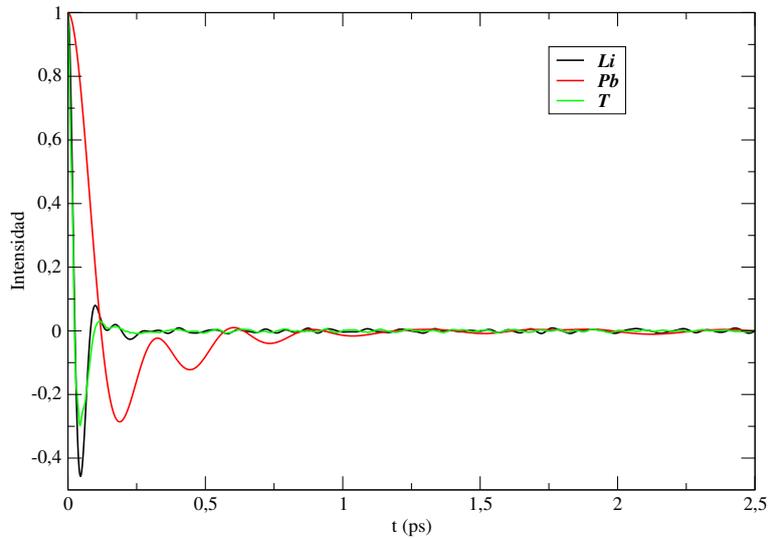


Figura 6: Función de Correlación de Velocidades normalizada, representada en función del tiempo para cada tipo de átomo.

Integrando $Z(t)$ como se indicó en la ecuación (22), se calcula el valor del coeficientes de difusión de los distintos átomos.

Comparando los datos con los obtenidos a partir del MSD se aprecia que los valores son estadísticamente iguales, lo cual avala la consistencia de las simulaciones.

La función de correlación de velocidades aporta información adicional que no se puede obtener a partir de la MSD. La transformada de fourier de $Z(t)$ permite conocer la distribución de las frecuencias de vibración de los átomos. Esta transformación se ha realizado truncando el intervalo de integración de manera que se han seleccionado solamente los tramos donde la función es más regular, evitando de esta manera los ruidos innecesarios que aparecen numéricamente para tiempos largos.

Los resultados se presentan en la Figura 7 y la Tabla 5.

Átomo	D en $\text{\AA}^2/\text{ps}$
Li	0,084
Pb	0,038
T	0,200

Tabla 5: Coeficiente de difusión de cada tipo de átomo calculado a partir de la $Z(t)$.

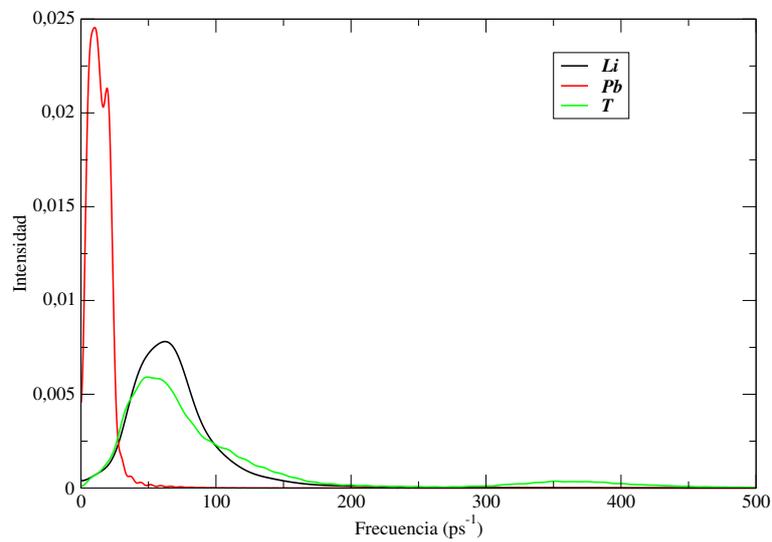


Figura 7: Frecuencias de Vibración para los distintos átomos del sistema. En el eje X se representa la distribución de frecuencias en ps^{-1} mientras que el eje Y mide las intensidades relativas con las que se dan cada una de las frecuencias.

La forma es similar en todos los casos y solo cambia la frecuencia a la que aparece el máximo; siendo mayores las frecuencias de vibración de los átomos pequeños frente a la del átomo más masivo, como cabía esperar. Sin embargo se aprecia un pico a frecuencias altas en los átomos de tritio. Puesto que ya es sabido que en el sistema estudiado se forman moléculas de tritio; esto hace surgir la sospecha de que es posible que el pico de alta frecuencia del tritio (sin distinguir si se trata del caso atómico o molecular) sea debido a la vibración intramolecular.

3.4.3 Vibraciones Moleculares

La motivación del estudio de este parámetro surge de la forma explicada en el apartado anterior. Con esta parte del estudio se va a tratar de calcular las frecuencias de vibración de los átomos implicados en las distintas moléculas formadas a lo largo de la simulación.

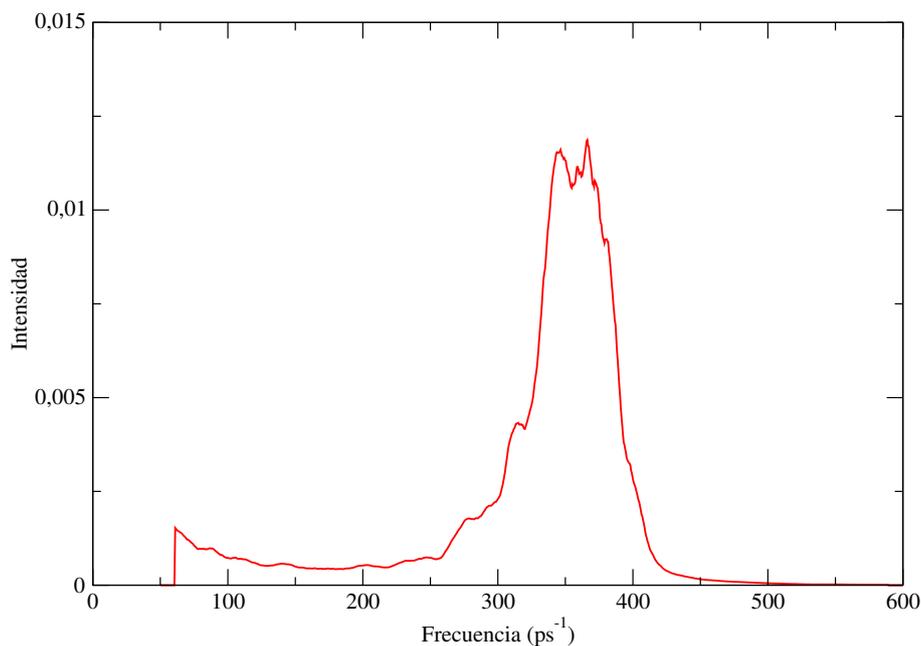


Figura 8: Promediado de las frecuencias de vibración de las moléculas de Tritio. En el eje X se representa la distribución de frecuencias en ps^{-1} mientras que el eje Y mide las intensidades relativas con las que se dan cada una de las frecuencias.

Con este fin, se ha creado un programa que busca los átomos de tritio que enlazarán con otros formando así moléculas. El programa estudia la evolución temporal de la distancia interatómica en cada molécula, y de tal manera que mediante una transformada de Fourier se consigue calcular la frecuencia de las oscilaciones que describen. El programa además considera todos los datos obtenidos y realiza un promedio entre todos los casos, permitiendo de esta manera conocer la frecuencia de oscilación media que tendrán las moléculas de T_2 .

Observando el resultado, se aprecia que el máximo de intensidad en la frecuencia de oscilación se da para unos 367 ps^{-1} , valor que coincide con el de la frecuencia a la que aparece el pico desconocido en las frecuencias de oscilación en los átomos de tritio.

De esta manera se confirma que dicho pico de alta frecuencia se debe a las oscilaciones que sufren los átomos que forman parte de una molécula. Es conveniente señalar que el pico de frecuencia más baja en $\tilde{Z}(w)$ no corresponde únicamente a los tritios en forma atómica, sino también a las vibraciones de las moléculas de tritio como un todo, o en otras palabras a las vibraciones de sus centros de masas.

Es importante mencionar también que mediante el programa empleado en estos cálculos se ha podido comprobar que las moléculas no se mantienen estables durante todo el tiempo de simulación. Sino que los átomos de T se acercan, se forma la molécula, ésta se traslada, rota y vibra variando la distancia de separación interatómica en forma oscilatoria, y en un momento dado la distancia interatómica comienza a aumentar, como consecuencia de la interacción con otros átomos del sistema y la molécula se rompe.

4 Conclusiones

En esta investigación se han calculado distintas propiedades estáticas y dinámicas de un sistema de átomos de LiPbT, empleando para ello una simulación basada en el principio ab-initio. Este es el primer estudio que se realiza sobre este conjunto de átomos en estado líquido; por lo que se trata de una investigación pionera, que trata de sentar la base computacional de cara a futuros experimentos.

Puesto que no existen datos previos para esta aleación, los resultados serán imposibles de comparar, no obstante; han surgido algunos datos interesantes en el estudio; y los datos parecen que son consistentes con lo que cabría esperar de este tipo de aleaciones.

En el estudio de la función de distribución radial se han podido comparar los resultados obtenidos para los distintos tipos de átomos, comprobando que:

- En el estudio de la función de distribución radial ($g(r)$) de los tritios entre sí surge una de las conclusiones más importantes de toda la investigación, la formación de moléculas de T_2 que coexisten con otros T en forma atómica. Observando el alto y cercano pico que aparece en la función, se concluye que en efecto, los átomos de tritio inmersos en la aleación formarán enlaces entre ellos de acercarse lo suficiente. Este resultado puede ser de vital importancia en lo que respecta a los métodos para la extracción de tritio del Blanket.
- El átomo menos enlazante o, dicho de otro modo, el que menos tiende a acercarse a los demás, es el plomo, con un primer pico en la $g(r)$ bajo y lejano.
- El resultado es más incierto para el caso del litio. Por un lado aparecen indicios de una fuerte interacción con el tritio. En primer lugar la primera capa de vecinos alrededor de un tritio atómico está prácticamente formada por átomos de Li. Además la principal frecuencia de oscilación de los átomos de tritio prácticamente coincide con la del Li. Esto parece indicar que ambos vibran conjuntamente formando una especie de molécula.

Por otro lado los coeficientes de difusión de Li y T son bastante diferentes, lo que sugiere que en su traslación los Li y los T no se desplazan como un todo, que es lo que ocurriría si se formasen moléculas de Li con T. Finalmente, la primera capa de vecinos de una molécula de tritio también está formada prácticamente por átomos de litio, aunque es evidente que la interacción de un átomo de Li con una molécula de T_2 debe tener un carácter totalmente distinto al de su interacción con un átomo de T.

Los resultados por tanto no son concluyentes y debería realizarse un análisis de la distribución electrónica para estudiar las características de la interacción entre litios y tritios en sus formas atómica y molecular, cuestión que no se ha llegado a abordar por las limitaciones temporales del trabajo.

Las propiedades dinámicas nos aportan información sobre el coeficiente de difusión (D); un parámetro muy importante en el estudio de cualquier sistema líquido, pues da cuenta de la movilidad de los átomos en el sistema. Comparando los resultados obtenidos mediante el desplazamiento cuadrático medio y la función de correlación de velocidades se comprueba que en efecto, de acuerdo a lo que cabría esperar, el coeficiente D es mayor en el tritio, que es el átomo más ligero, y menor en el plomo, que es el más pesado.

Además se ha podido realizar un análisis de las frecuencias de oscilación de los distintos tipos de átomos. En el estudio se ha comprobado de nuevo el efecto de la masa atómica en las propiedades de los distintos átomos; siendo mayor la frecuencia cuanto menor sea la masa. Además, como ya se ha explicado en su apartado correspondiente, la vibración de las moléculas de tritio ha servido para entender un pico de alta frecuencia de los átomos de tritio. Esta es otra prueba que sirve para validar la idea antes postulada de que en la aleación se formarán enlaces entre los átomos de tritio.

Referencias

- [1] B. González, L.E. González y D.J. González. *Journal of Chemical Physics* **146** 034501, 2017.
- [2] B. González, O. Rodríguez, L.E. González y D.J. González. *Computational Material Science* **139** 243-251, 2017.
- [3] B. González. *Dynamic Properties of Liquid Metals and their Free Surface with First Principle Molecular Dynamics, chapter 8*, Doctoral Thesis, 2017.
- [4] J. de la Rubia, J Brey y J de la .Rubia. *Mecánica Estadística, chapter 1*, UNED
- [5] M. Baus, C.F. Tejero. *Equilibrium Statistical Physics, chapter 3*, Springer, 2008.
- [6] A. Einstein. *Annalen der Physik*, **17** 1085, 1905.
- [7] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids, chapter 7*, Academic Press, 2005.
- [8] U. Balucani y M. Zoppi. *Dynamics of the Liquid State, chapter 1*, Clarendon, Oxford University Press, 1994.
- [9] R.L McGreevy, A Baranyai and I.Ruff. *Phy. Chem. Liq*, **16**, 47, 1986.
- [10] B. González. *Dynamic Properties of Liquid Metals and their Free Surface with First Principle Molecular Dynamics, chapter 2*, Doctoral Thesis, 2017.
- [11] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids, chapter 3*, Academic Press, 2005.
- [12] P. Hohenberg y W. Kohn. *Physical Review*, **136**, B864, 1964.
- [13] H. Eschrig. *The Fundamentals of Density Functional Theory, chapter 4*, B.G. Teubne Verlagsgesellschaft, 1996.
- [14] W. Kohn y L.J. Sham. *Physical Review*, **136**, A1133, 1965.
- [15] D. Vanderbilt. *Physical Review*, **B41**, 7892, 1990.
- [16] J. Brey Ábalo, J de la Rubia Pacheco, J de la Rubia Sánchez. *Física Estadística , chapter 7*, UNED, 2001.

- [17] H. Ruppertsberg and H. Egger. *J. Chem. Phys.*, **63**, 4095, 1975.
- [18] E. Mas de les Valls, L. A. Sedano, L. Batet, I. Ricapito, A. Aiello, O. Gastaldi and F. Gabriel. *J. Nucl. Mater.*, **376**, 353, 2008.
- [19] D. Martelli, A. Venturini and M. Utili. *Fus. Eng. Des.*, **138**, 183, 2019.
- [20] A. Fraile, S. Cuesta-Lopez, A. Caro, D. Schwen and J. M. Perlado. *J. Nucl. Mater.*, **448**, 103, 2014.
- [21] X. Gan, S. Xiao, H. Deng, B. Wang, X. Sun, X. Li and W. Hu. *Fus. Eng. Des.*, **89**, 2946, 2014.
- [22] Y. Senda, F. Shimojo and K. Hoshino. *J. Phys. Condens. Matter*, **12**, 6101, 2000.
- [23] D. Masuyama, T. Oda, S. Fukada and S. Tanaka. *Chem. Phys. Lett.*, **483**, 214, 2009.