

## POSIBLES SITIOS DE OCUPACIÓN PARA EL TRITIO EN EL TITANATO DE LITIO: UN ESTUDIO DFT PERIÓDICO

### POSSIBLE OCCUPATION SITES OF TRITIUM INSIDE LITHIUM TITANATE: A PERIODIC DFT STUDY

**Antonio Buljan<sup>1</sup> y Luis Padilla-Campos<sup>2</sup>**

(1) Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físico-Química, Grupo de Química Teórica y Computacional (QTC), Casilla 160-C, Concepción-Chile

(2) Universidad de Antofagasta, Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Química, Casilla 170, Antofagasta-Chile  
(e-mail: abuljan@udec.cl)

*Recibido: 17/03/2010 - Evaluado: 22/04/2010 - Aceptado: 11/06/2010*

#### RESUMEN

En este trabajo se presenta una investigación teórica sobre los posibles sitios de ocupación de los átomos de tritio en la estructura de titanato de litio. Para esto se utilizó un método de Teoría Funcional de la Densidad (DFT) periódico utilizando el paquete computacional VASP. Fueron identificados dos posibles sitios donde un átomo de tritio puede sustituir a un átomo de Li. Uno de estos sitios está en la capa de átomos de titanio y el otro en la capa de litio. Este estudio demuestra que el tritio liberado puede ocupar más favorablemente el sitio en las capas de litio que de titanio. En efecto, si se comparan los átomos de tritio que ocupan posiciones en las capas de litio con aquellos que ocupan posiciones en las capas de titanio, son estos últimos los que requieren mayor energía para ser liberados. Por último, se encontró una interesante relación entre los resultados reportados en este estudio y los datos experimentales reportados en la literatura.

#### ABSTRACT

In this work theoretical investigation about possible occupation sites for tritium atoms in lithium titanate structure using a Functional Theory Density (DFT) periodical method implemented in VASP package, is presented. Two possible substitutional Li sites were identified for a tritium atom, one in the titanium layer and the other in the lithium layer. This study showed that the tritium released would favorably occupy positions in lithium layers than in titanium layers. Tritium occupying sites in titanium layers would require more energy to release in comparison to lithium layers. It is evidence an interesting relation is seen between these results and experimental data found in the literature.

Palabras clave: tritio, óxidos cerámicos, fisión nuclear, teoría del funcional de densidad, sitios de ocupación  
Keywords: tritium, ceramic oxides, nuclear fission, density functional theory, occupation sites

## INTRODUCCIÓN

Desde hace más de 40 años que en el mundo se vienen utilizando reactores de fisión nuclear basados en  $^{235}\text{U}$  para la generación de energía eléctrica. Sin embargo, hoy en día, estos reactores son un gran problema debido al difícil manejo de los desechos radioactivos que producen (Glasstone, 1991).

Una alternativa a los reactores de fisión nuclear, serían los reactores de fusión nuclear. En una reacción de fusión, dos núcleos ligeros se combinan para producir uno o más núcleos distintos. Este tipo de reacciones nucleares tienen la gran ventaja de que son muy limpias, es decir, no producen desechos peligrosos para el medio ambiente. La reacción de fusión nuclear más común es aquella en que un núcleo de deuterio ( $^2\text{H}$ ) reacciona con un núcleo de tritio ( $^3\text{H}$ ) para producir un núcleo de  $^4\text{He}$  (es decir, una partícula  $\alpha$ ), un neutrón y 17.6 MeV de energía. Uno de los reactores diseñados para aprovechar la energía liberada en una reacción de fusión es el ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) el cual todavía está en las primeras etapas de investigación, diseño y desarrollo (Pamela, 1999; Pick, 1999).

En el ITER, el tritio necesario para la llevar a cabo la reacción de fusión no ingresa al reactor desde un depósito exterior sino que es generado dentro del mismo a partir de un material cerámico que contiene un isótopo del litio ( $^6\text{Li}$ ) y que recubre las paredes del reactor. La reacción nuclear en la cual se genera el tritio es la siguiente (ec. 1):



donde  $n$  es un neutrón y T es un átomo de tritio ( $^3\text{H}$ ). Así, uno de los aspectos claves en el diseño de los reactores de fusión es la búsqueda de un material de litio apropiado que servirá como cubierta autogeneradora (*breeding blanket*) de tritio (Johnson, 1991a; Johnson, 1991b). Este material de litio deberá tener un conjunto de propiedades especiales para que pueda ser utilizado con este fin. Entre estas propiedades tenemos: alto contenido de litio, baja conductividad eléctrica, alta resistencia mecánica, alta estabilidad térmica, alta generación de tritio y una rápida liberación del tritio generado en el seno del material (Johnson, 1999).

Los materiales que cumplen con la mayoría de estos requisitos son las cerámicas de litio y éstas han sido ampliamente estudiadas para su uso en reactores de fusión (Ishino *et al.*, 1991; Reuther, 1991; Schiller *et al.*, 1991).

Otro requerimiento que deben tener estas cerámicas de litio es una alta densidad de este elemento en su estructura. Algunos de los materiales que se han estudiado para este propósito son los siguientes:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ , y últimamente, el  $\text{Li}_3\text{TiO}_3$  (Roux *et al.*, 1995; Roux, 1997; Peña *et al.*, 1997; Kudo, 1990; Kawamura *et al.*, 1999). Cada uno de estos materiales tiene ventajas y desventajas, las cuales deben ser consideradas al momento de escoger a una estas cerámicas como el *breeding blanket* del reactor.

De estos materiales, sin duda el más estudiado es el  $\text{Li}_2\text{O}$ , debido a la alta densidad de litio que posee ( $0.93 \text{ g/cm}^3$ ). Además, tiene una baja solubilidad, alta conductividad térmica y libera rápidamente el tritio generado (Ishii *et al.*, 1995; Terai *et al.*, 1991; Kudo *et al.*, 1991; Kurasawa y Watanabe, 1991; Kopasz *et al.*, 1994; Alvani *et al.*, 1991; Munakata *et al.*, 2001). Sin embargo, este material tiene una seria desventaja que resulta de la razón hidróxido/trióxido y de la presión de vapor de litio. Esto podría producir un transporte de átomos de litio a una zona más fría de las paredes del reactor de fusión (Johnson, 1991a). En contraposición a esto, el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  presenta una baja energía de activación por radiación y una rápida liberación del tritio generado a baja temperatura (Roux, 1997; Peña *et al.*, 1997; Kopasz *et al.*, 1994). A pesar de las ventajas potenciales que tiene el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  hay pocos estudios registrados en la bibliografía acerca de las propiedades de esta cerámica. Este material ha sido sintetizado en forma de perdigones y guijarros. Las propiedades que se han medido para esta cerámica son: densidad, porosidad, estructura cristalina y algunos parámetros cinéticos para la difusión y desorción del tritio (Peña *et al.*, 1997). No obstante, hay muchas características de este material que aun no han

sido determinadas, como por ejemplo, constantes de difusión del tritio en el seno (*bulk*) y en la superficie, determinación de parámetros precisos para definir la adsorción y desorción del tritio, identificación de un mecanismo de liberación del tritio y, por último, como la generación y liberación del tritio afecta las propiedades mecánicas y estructura cristalina de la cerámica. En la literatura se registran algunos estudios experimentales recientes acerca de la liberación del tritio generado en el seno del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (Alvani *et al.*, 2001; Munakata *et al.*, 2001) sin embargo, no se registra ningún estudio (experimental o teórico) acerca del mecanismo de difusión del tritio desde el seno del material, hasta la superficie y su posterior liberación al medio externo. La descripción de este mecanismo podría ser de gran ayuda para comprender mejor las propiedades del  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) como "breeder blanket".

Hasta donde se sabe, en la literatura no se reportan estudios sobre estos aspectos en el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Los únicos estudios teóricos que se acercan a estas problemáticas están basados en metodologías que utilizan modelos de "clusters", los cuales son una buena aproximación dependiendo de lo que se quiera estudiar, pero no consideran los efectos propios de un sólido extendido (Padilla-Campos, 2002; Padilla-Campos, 2003). Desde un punto de vista microscópico, los métodos químico-cuánticos basados en la teoría de bandas son una excelente herramienta para el estudio de las propiedades estructurales y la forma en que éstas dependen de la composición atómica, defectos o impurezas (Taniguchi y Tanaka, 1997; Hafner, 2008; Dronskowski, 2003; Schwarz, 2003).

Mediante esta metodología, el material es modelado utilizando solamente los átomos que se encuentran dentro de la celda unitaria y al mismo tiempo son considerados en el cálculo todos los efectos cooperativos propios de un sólido cristalino (Evarestov, 2007; Rössler, 2009).

En este trabajo se presenta un estudio teórico sobre dos posibles sitios que podrían ser ocupados por un átomo de tritio dentro de la estructura cristalina del titanato de litio. Con fines comparativos, también se estudia el costo energético de insertar un átomo de litio en los sitios que pueden ser ocupados por los átomos de tritio.

## METODOLOGÍA

El parámetro fundamental que se calculará para comenzar a comprender la difusión del T dentro del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , es la energía de enlace de estos átomos dentro del sólido. Para esto, lo primero que se debe hacer es escoger el o los sitios que se van a modelar dentro del cristal. Para esto hay que tener en cuenta que en la reacción nuclear  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ , los átomos de T y las partículas  $\alpha$  son emitidas con energías cinéticas de 2.73 y 2.01 MeV, respectivamente. Estas energías son disipadas en excitaciones electrónicas y en desplazamientos atómicos promedio de 26.3  $\mu\text{m}$  para el T y 4.92  $\mu\text{m}$  para las partículas  $\alpha$  (Padilla-Campos, 2002).

Es importante señalar que mientras el átomo de T se desplaza, éste va dañando la estructura cristalina del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  al colisionar con los átomos que la componen. Una vez que el T se detiene, éste puede alojarse en los intersticios dentro del cristal o bien puede reemplazar a otro átomo por medio de una colisión. En cualquier caso, utilizando solo consideraciones químicas, es lógico esperar que si el átomo de T se detiene sustituyendo a otro átomo, lo hará en un sitio ocupado por un Li. En base a esto, se modelará la energía de enlace del T en dos posibles sitios ocupados por átomos de Li.

### Estructura cristalina del $\text{Li}_2\text{TiO}_3$

El  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  es un óxido ternario que posee una estructura cristalina del tipo  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ . Ésta se puede describir como un apilamiento de capas de litio, oxígeno, titanio/litio y oxígeno. Esto lleva a un apilamiento del tipo AB(C,D)BAB(C,D)B... La celda unitaria de este compuesto pertenece al sistema cristalino monoclinico, el grupo espacial asignado es el C2/c (nº 15) y el Z de la celda igual a 8. Las constantes de celda determinadas a partir de difracción de rayos-X de monocristal son  $\mathbf{a} = 5.0623(5)$  Å,  $\mathbf{b} = 8.7876(9)$  Å,  $\mathbf{c} = 9.7533(15)$  Å y  $\beta = 100.212^\circ(11)$  (Kataoka *et al.*, 2009). En la Figura 1 se pueden ver dos vistas diferentes de la estructura unitaria

de este óxido en las cuales se puede apreciar claramente el apilamiento de capas atómicas descrito anteriormente.

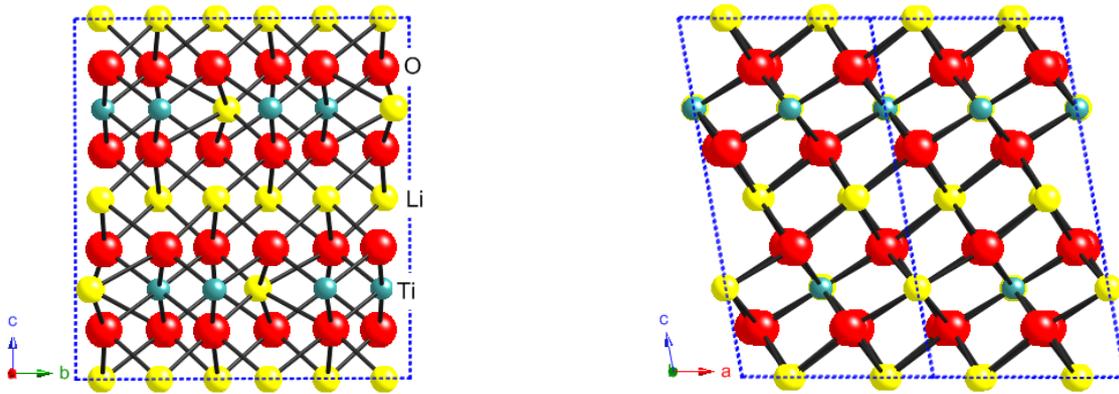


Fig. 1: Dos vistas de la celda unitaria del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . (a) Vista perpendicular al eje cristalográfico  $a$ ; (b) Vista perpendicular al eje cristalográfico  $b$ . Aquí se muestra una supercelda  $2 \times 1 \times 1$ . Esferas rojas = O, esferas grises = Ti, esferas amarillas = Li.

Con el fin de comprender mejor la estructura cristalina de este óxido en la Figura 2 se muestra los dos tipos de capas existentes en la celda unitaria. Ambas vistas son exactamente perpendiculares al eje cristalográfico  $c$  del cristal. Para los dos tipos de capas, O-Li-Ti-O (Fig. 2a) y O-Li-O (Fig. 2b), se puede ver que los dos iones metálicos están coordinados octaédricamente por los iones  $\text{O}^{2-}$ . Así mismo, en estas dos figuras se pueden observar los sitios donde pueden ubicarse de manera sustitucional los átomos de T. Por un lado, se va a estudiar la sustitución de un átomo de Li por uno de T en la capa de O-Li-Ti-O y luego se compararán dichos resultados con una sustitución similar en la capa de O-Li-O.

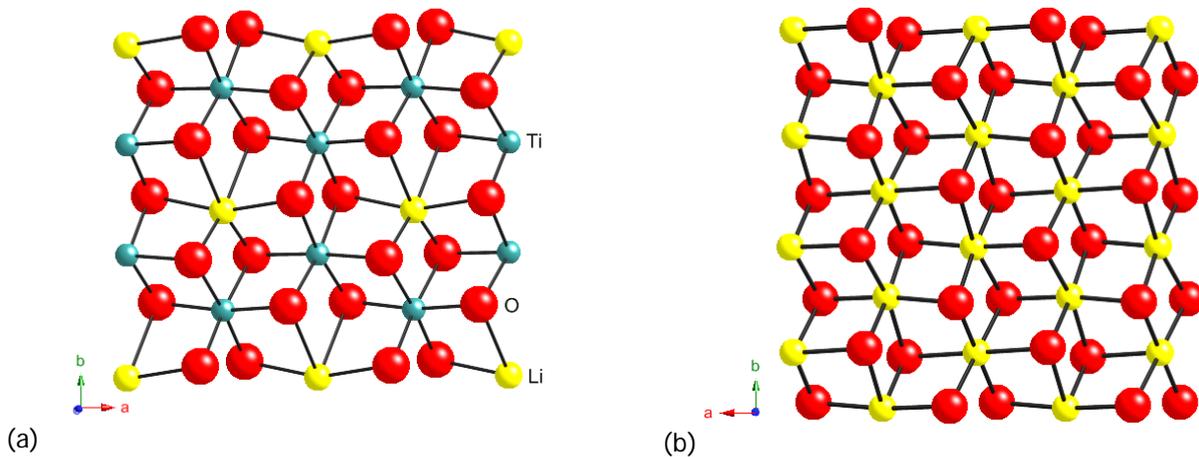


Fig. 2: (a) Capa O-Li-Ti-O, (b) capa O-Li-O.

### Método de Cálculo

Todos los cálculos fueron realizados en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con condiciones periódicas de contorno (Dronskowski, 2005). Se utilizó el método "Projector-Augmented Wave" (PAW) en el cual los electrones de valencia son modelados utilizando un conjunto de ondas planas (Blochl, 1994; Kresse y

Joubert, 1999). Dicho método está implementado en el programa VASP v.4.6 (*Vienna Ab initio Simulation Package*) (Kresse y Furthmuller, 1996; Kresse y Hafner, 1993). El funcional utilizado para el cálculo de la energía de intercambio y correlación fue el de Perdew-Wang 91 (PW91) con aproximación generalizada de gradiente (GGA) (Perdew *et al.*, 1996). Para todas las estructuras estudiadas se optimizó tanto las posiciones atómicas como el volumen y la forma de la celda unitaria sin imponer ninguna restricción de simetría. El criterio de corte de energía para las ondas planas fue de 500 eV. Para el cálculo de la energía total en cada estructura se utilizó una grilla 5×5×5 de puntos k generados mediante el algoritmo de Monkhorst-Pack (Monkhorst y Pack, 1976). El criterio de convergencia para la función de onda fue de 10<sup>-4</sup> eV. Para la optimización estructural se utilizó el método de los gradientes conjugados (Press *et al.*, 1996) y un criterio de convergencia de 10<sup>-3</sup> eV. Los estados de valencia considerados para los átomos de Li, O y Ti fueron 2s<sup>1</sup>, 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup> y 3d<sup>3</sup>4s<sup>1</sup> respectivamente. Para modelar los electrones internos se utilizó los pseudopotenciales PAW-GGA estándar que se distribuyen junto con el programa VASP.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran las constantes de celda optimizadas para el Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> con los respectivos porcentajes de error con respecto a los valores experimentales. Se observa una excelente concordancia entre los valores calculados y los experimentales, sin embargo, hay una ligera sobreestimación en la longitud de las tres aristas de la celda unitaria. Esta es una situación típica de los métodos DFT periódicos (Hafner, 2008). Obviamente esta sobreestimación en las constantes de celda, afecta las distancias interatómicas e interplanares dentro del cristal, tal como se puede ver en la Tabla 2.

Tabla 1: Constantes de celda optimizadas para el Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> con los correspondientes errores porcentuales con respecto a los valores experimentales.

|                                      |
|--------------------------------------|
| $a = 5.09539 \text{ \AA} (+0.654\%)$ |
| $b = 8.84161 \text{ \AA} (+0.615\%)$ |
| $c = 9.8143 \text{ \AA} (+0.625\%)$  |
| $\alpha = 90.000^\circ (0.0\%)$      |
| $\beta = 100.182^\circ (-0.030\%)$   |
| $\gamma = 90.000^\circ (0.0\%)$      |

Tabla 2: Distancias promedio interatómicas e interplanares más importantes dentro del cristal.

| Distancias            | Valores experimental | Valores calculados |
|-----------------------|----------------------|--------------------|
| Li—Li                 | 2.927 Å              | 2.946 Å            |
| Ti—Ti                 | 2.926 Å              | 2.945 Å            |
| Ti—Li                 | 2.926 Å              | 2.944 Å            |
| Plano O—Plano Li      | 1.313 Å              | 1.329 Å            |
| Plano Li—Plano O      | 1.311 Å              | 1.341 Å            |
| Plano O—Plano (Li,Ti) | 1.127 Å              | 1.119 Å            |
| Plano (Li,Ti)—Plano O | 1.100 Å              | 1.118 Å            |

También se calcularon las cargas atómicas sobre los átomos de Li para determinar su carácter químico. Para realizar esto con el programa VASP se debe definir alrededor del núcleo atómico una esfera que contiene la densidad electrónica del átomo. El radio de esta esfera se denomina radio de Wigner-Seitz ( $r_s$ ). (Dronskowski, 2005). En el caso del Li se utilizó un  $r_s = 1.376 \text{ \AA}$ . Para los átomos de Li en las capas O-Li-Ti-O la carga atómica neta es igual a +0.598, en cambio, para los átomos de Li en las capas O-Li-O, su carga atómica neta es +0.634.

Estos valores muestran que los átomo de Li dentro del cristal interaccionan de manera iónica con los otros átomos.

Ahora se verá que sucede cuando un átomo de T sustituye a un átomo de Li en las dos capas del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  que se muestran en la Figura 2. Lo primero que se analizará será el cambio en los parámetros de red cuando un átomo de Li es sustituido por un átomo de T. La variación de estos parámetros con respecto a los del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  indicará en cuanto se ve comprometida la estabilidad estructural del sólido cuando un átomo de Li es sustituido por uno de T. En la Tabla 3 se muestran los resultados de la optimización estructural del titanato dopado con un átomo de T en una posición sustitucional tanto en la capa O-Li-O como en la capa O-Li-Ti-O.

Tabla 3: Constantes de celda optimizadas para el titanato de litio dopado con un átomo de T en las dos capas consideradas en este estudio. Los errores porcentuales (entre paréntesis) son respecto a los valores optimizados en el  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

| Capa O-Li-O                          | Capa O-Li-Ti-O                        |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| $a = 5.10543 \text{ \AA} (+0.197\%)$ | $a = 5.09273 \text{ \AA} (-0.0522\%)$ |
| $b = 8.87488 \text{ \AA} (+0.376\%)$ | $b = 8.88313 \text{ \AA} (+0.470\%)$  |
| $c = 9.83102 \text{ \AA} (+0.170\%)$ | $c = 9.79313 \text{ \AA} (-0.216\%)$  |
| $\alpha = 89.223 (\%)$               | $\alpha = 90 (0\%)$                   |
| $\beta = 100.110(\%)$                | $\beta = 99.836 (-0.346\%)$           |
| $\gamma = 90.159 (\%)$               | $\gamma = 90 (0\%)$                   |

A partir de estos valores, se puede ver que los parámetros de red prácticamente no varían al sustituir un átomo de Li por uno de T. Esto nos muestra este óxido ternario no pierde estabilidad estructural, en un primer momento, cuando ocurre la reacción nuclear entre el  $^6\text{Li}$  y los neutrones y los átomos de Li son reemplazados por átomos de T.

Por otro lado, también se calcularon las cargas atómicas netas para el átomo de T en los dos sitios estudiados. En el caso del T ubicado en la capa O-Li-O, su carga atómica es de +0.290, mientras que el T ubicado en la capa O-Li-Ti-O tiene una carga de +0.489. Estos resultados muestran que los átomos de T cuando quedan ubicados en la capa O-Li-O transfieren poca carga revelando que interaccionan de manera covalente con los átomos de O. En cambio, cuando los átomos de T quedan ubicados en la capa O-Li-Ti-O, su carga atómica neta aumenta (y es similar a la de los átomos de Li) lo que acusa una interacción de tipo iónica con los átomos de O en esta capa.

Por otro lado, se analizó la posición exacta de los átomos de T dentro de cada capa considerada. Para el caso de la capa O-Li-O se observó que éstos quedan enlazados covalentemente a un átomo de O. En efecto, la distancia de enlace T-O resultó ser de 0.984 Å, la cual es una típica distancia O-H covalente (Huheey, 1981). En cambio, cuando el T queda ubicado en la capa O-Li-Ti-O, éste queda a una distancia 1.227 Å del átomo de O más próximo, revelando una interacción de naturaleza más iónica que covalente con los átomos de la red cristalina.

Para calcular el costo energético de insertar un átomo de Li ó de T en la estructura del sólido se ha propuesto las siguientes reacciones hipotéticas (ecs. (2) a la (5)), donde "V<sub>a</sub>" corresponde a una vacancia de Li en la capa O-Li-O, mientras que "V<sub>b</sub>" corresponde a una vacancia de Li en la capa O-Li-Ti-O. T<sub>a</sub> y T<sub>b</sub> son los átomos de tritio en las capas O-Li-O y O-Li-Ti-O respectivamente. Ver que la estequiometría del titanato está amplificadas por 8, esto debido a que la celda unitaria del compuesto tiene un Z = 8.





Así, estas reacciones representan la inserción de un átomo de Li o T en las dos capas consideradas dentro de la estructura del titanato. Los  $\Delta E$  informados en cada reacción corresponden a las energías de inserción de cada átomo. El examen de estos valores muestra que la extracción de un átomo de Li desde la capa O-Li-O tiene un costo energético mayor que la extracción del mismo átomo desde la capa O-Li-Ti-O. Esto nos muestra las interacciones Li-O en la capa O-Li-O son más fuertes que en la capa O-Li-Ti-O. El comportamiento del átomo de T fue similar, es decir, para extraer un átomo de T alojado en la capa O-Li-O, se requiere más energía que para extraerlo de la capa O-Li-Ti-O. Estos resultados permiten predecir que el tritio generado en la reacción nuclear entre el  ${}^6\text{Li}$  y los neutrones será liberado primero desde las capas O-Li-Ti-O y después desde las capas O-Li-O.

Si se analiza la celda unitaria de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , se observa que en las capas O-Li-O hay seis átomos de Li, en cambio, en las capas O-Li-Ti-O hay solo dos átomos de Li. Es decir, los átomos de Li están distribuidos en una razón 3:1 dentro de las dos tipos de capas presentes en el titanato. Desde un punto de vista termodinámico, estos resultados sugieren que el 25% de los átomos de tritio (capa O-Li-Ti-O) serán liberados primero a baja temperatura. Posteriormente, a temperaturas más altas serán liberados el 75% restante de los átomos de tritio provenientes de las capas O-Li-O.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se muestran los primeros resultados basados en estudios químico-cuánticos del tipo DFT con condiciones periódicas de contorno sobre dos posibles sitios de ocupación de los átomos de tritio dentro de la estructura del titanato de litio.

Los resultados muestran que los átomos de Li tienen un alto carácter iónico, independiente de si éste se encuentra en la capa O-Li-O o en la capa O-Li-Ti-O. En efecto, el carácter químico de Li en este compuesto prácticamente no depende de su entorno. Por otro lado, los átomos de tritio alojados en las capas O-Li-O tienen un carácter covalente, mientras que aquellos ubicados en las capas O-Li-Ti-O tienen un carácter más bien iónico. La sustitución de un átomo de litio por uno de tritio no debería afectar la estabilidad estructural del material, tal como lo revela la optimización estructural del titanato tritiado. Este último resultado debería ser válido para sólo cuando la concentración de átomos de Li es muy superior a la concentración de T.

Adicionalmente, dado que los dos sitios sustitucionales para los átomos de tritio tienen diferentes características, se puede predecir que la probabilidad de liberación depende del sitio que se está ocupando. En efecto, la liberación del tritio es más favorable desde las capas O-Li-Ti-O que desde las capas O-Li-O. Los cálculos realizados en el presente estudio, predicen que si los sitios estudiados son los más probables, entonces el 25% del tritio generado debería ser liberado a bajas temperaturas, mientras que el 75% restante sería liberado a temperaturas más altas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección de Investigación de la Universidad de Concepción (DIUC) por el financiamiento de este trabajo mediante el proyecto N° 203.22.19-1

## REFERENCIAS

Alvani, C.; Carconi, P.L.; Casadio, S.; Roux, N. (2001); *Effects of pre-treatments of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pebbles on the release of tritium generated during short irradiations*, Fusion Engineering and Design: 58-59, 701-715.

- Blöchl, P.E. (1994); *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev.: B50(24), 17953-17979.
- Dronskowski, R. (2003); *The impact of theoretical methods on solid-state chemistry*, J. Solid State Chem: 176(2), 285-287.
- Dronskowski, R. (2005); *Computacional Chemistry of Solid State Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Evarestov, R. (2007); *Quantum chemistry of solids*, Springer-Verlag, Berlin.
- Glasstone, S. (1991); *Nuclear Reactor Engineering*, Krieger Publishing Company, USA.
- Ishino, S.; Kondo, T.; Okada, M. (1991); *History, present status and future of fusion reactor materials research in Japan*, J. Nucl. Mater.: 179-181, 3-8.
- Ishii, Y.; Morii, Y.; Nicklow, R.M.; Funahashi, S. (1995); *Neutron-scattering study of lithium-oxide*, Physica B: 213, 436-438.
- Hafner, J. (2008); *Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond*, J. Comput. Chem.: 29(13), 2044-2078.
- Huheey, J. (1981); *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, Harla, México
- Johnson, C.E. (1991a); *Research-and-development status of ceramic breeder materials*, J. Nucl. Mater.- Part A: 179, 42-46
- Johnson, C.E. (1991b); *Ceramic breeder materials*, Ceram. Internat: 17(4), 253-258.
- Johnson, C.E. (1999); *Tritium behavior in lithium ceramics*, J. Nucl. Mater.: 270(1-2), 212-220.
- Kataoka, K., Takahashi, Y.; Kijima, N.; Nagai, H.; Akimoto, J.; Idemoto, Y.; Ohshima, K. (2009); *Crystal growth and structure refinement of monoclinic  $Li_2TiO_3$* , Mater. Res. Bull.: 44(1), 168-172.
- Kawamura, H.; Tsuchiya, K.; Nakamishi, M.; Nago, Y. (1999); *Status of ceramic breeder development in JAERI*, Proceedings of the Sixth International workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions, October 6-8, Colorado, USA, p. 3.
- Kopasz, J.P.; Miller, J.M.; Johnson, C.E. (1994); *Tritium release from lithium titanate, a low-activation tritium breeding material*, J. Nucl. Mater. Part B: 212, 927-931
- Kresse, G.; Joubert, D. (1999); *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Phys. Rev.: B 59(3), 1758-1775.
- Kresse, G., Furthmüller, J. (1996); *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Phys. Rev.: B54(16), 11169-11186.
- Kresse, G.; Hafner, J. (1993); *Ab-Initio molecular-dynamics for liquid-metals*, Phys. Rev.: B47(1), 558-561.
- Kudo, H. (1990); *Interaction of  $\alpha^-$  with  $Li^+$  during tritium diffusion in lithium-containing oxide crystals irradiated with neutrons*, Radiochim. Acta: 50(1-2), 71-74.

- Kudo, H.; O'hira, S.; Fujie, M.; Noda, K. (1991); *Interaction of tritium gas with Li<sub>2</sub>O crystals and dissolution processes*, J. Nucl. Mater.-Part. B; 179, 800-803.
- Kurasawa, T.; Watanabe, H. (1991); *The influence of surface phenomena on insitu tritium release from lithium-oxide*, J. Nucl. Mater.-Part B: 179, 851-854.
- Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. (1976); *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev.: B13(12), 5188-5192.
- Munakata, K.; Yokohama, Y.; Baba, A.; Kawagoe, T.; Takeishi, T.; Nishikawa, M.; Penzhorn, R.D.; Moriyma, H.; Kawamoto, K.; Morimoto, Y.; Okuno, K. (2001); *Tritium release from catalytic breeder materials*, Fusion Engineering and Design: 58-59, 683-687.
- Padilla-Campos, L. (2002); *Theoretical study of two possible occupation sites for tritium atoms in lithium titanate*, J. Molec. Struct.: THEOCHEM, 580(1-3), 101-105.
- Padilla-Campos, L. (2003); *A theoretical investigation of occupation sites for tritium atoms in lithium titanate*, J. Molec. Struct.: THEOCHEM, 621(1-2), 107-112.
- Pamela, J. (1999); *Ten years of operation and developments on Tore Supra*, Fusion Engineering and Design: 46(2-4), 313-322.
- Peña, L.; Lagos, S.; Jiménez, J.; Saravia, E. (1997); *Description of tritium release from lithium titanate at constant temperature*, Proceedings of the Sixth International Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions. October 22-24, Mito City, Japan, p. 184,
- Perdew, J.P.; Burke, K.; Wang, Y. (1996); *Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system*, Phys. Rev.: B54(23), 16533-16539.
- Pick, M.A. (1999); *The technological achievements and experience at JET*, Fusion Engineering and Design: 46(2-4), 291-298.
- Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T. (1986); *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, New York, USA.
- Reuther, T.C. (1991); *A perspective on the history, status and future of fusion materials research in the United States*, J. Nucl. Mater.: 179-181, 9.
- Rössler, U. (2009); *Solid state theory: An introduction*, 2<sup>nd</sup> ed., Springer-Verlag, Berlin.
- Roux, N.; Hollenberg, G.; Johnson, C.; Noda, K; Verrall R. (1995); *Summary of experimental results for ceramic breeder materials*, Fusion Engng. Des.: 27, 154-166.
- Roux, N. (1997); *Compilation of Properties data for Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>*, Proceedings of the Sixth International Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions. October 22-24, Mito City, Japan, p. 139.
- Schiller, P.; Ehrlich, K., Nihoul, J. (1991); *History, present status and future of fusion-reactor materials research in the EC and other european countries*, J. Nucl. Mater.: 179, 13-18.
- Schwarz, K. (2003); *DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k*, J. Solid State Chem.: 176(2), 319-328.

Terai, T.; Mohri, H.; Takahashi, Y. (1991); *Equilibrium pressure of water-vapor over a  $Li_2O(s)$ - $LiOH(s, l)$  mixture*, J. Nucl. Mater.-Part B: 179, 808-811.

Taniguchi, M.; Tanaka, S. (1997); *Ab initio Hartree-Fock study of Tritium desorption from  $Li_2O$* . Proceedings of the Sixth International Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions, October 22-24, Mito City, Japan, p. 72.