

Trabajo Fin de Máster  
Máster Universitario en Diseño Avanzado en  
Ingeniería Mecánica

Estudio de propiedades físicas del silicio mediante el  
uso de la termodinámica estadística

Autor: Carlos Sánchez Martín

Tutora: Pilar Ariza Moreno

Dep. Mecánica de Medios Continuos y  
Teoría de Estructuras  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla  
Sevilla, 2016



Trabajo Fin de Máster  
Máster Universitario en Diseño Avanzado en Ingeniería Mecánica

# **Estudio de propiedades físicas del silicio mediante el uso de la termodinámica estadística**

Autor:

Carlos Sánchez Martín

Tutora:

Pilar Ariza Moreno

Catedrática de Universidad

Dep. de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016

Trabajo Fin de Máster: Estudio de propiedades físicas del silicio mediante el uso de la termodinámica estadística

Autor: Carlos Sánchez Martín

Tutora: Pilar Ariza Moreno

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal

## **Agradecimientos**

A Tí, que siempre estás ahí, aún cuando no me doy cuenta.

*Septiembre 2016, Sevilla (España)*

---

# 0. Índice general

---

<b>Índice general</b>	<b>iv</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Simulaciones moleculares . . . . .	1
1.2. Materiales termoeléctricos . . . . .	2
<b>2. El silicio</b>	<b>4</b>
2.1. Descripción de la red cristalina del silicio . . . . .	4
2.2. Conductividad térmica del silicio . . . . .	5
<b>3. Teoría termodinámica estadística de no equilibrio</b>	<b>7</b>
3.1. Aproximación de máxima entropía y relaciones de equilibrio . . . . .	7
3.2. Relaciones cinéticas . . . . .	9
3.2.1. Balance local y desigualdad de disipación local . . . . .	9
3.2.2. Cinética de Onsager . . . . .	10
3.2.3. Cinética Lineal . . . . .	11
3.3. Teoría variacional de campo medio . . . . .	11
3.4. Evaluación de las medias de fase de campo medio . . . . .	13
3.4.1. Expansión multipolos . . . . .	13
3.4.2. Cuadratura de Gauss . . . . .	14

---

<b>4. Modelo simple para el estudio de la conductividad térmica en nanohilos de silicio</b>	<b>16</b>
<b>5. Métodos numéricos para la optimización de problemas no lineales</b>	<b>21</b>
5.1. Gradiente conjugado no lineal . . . . .	22
5.2. Relajación dinámica adaptativa . . . . .	24
<b>6. Potenciales termodinámicos para el silicio</b>	<b>28</b>
6.1. Potencial Stillinger-Weber . . . . .	28
6.2. Potencial MEAM . . . . .	30
6.3. Comparación entre la aproximación de multipolos y la cuadratura de Gauss para el potencial Stillinger-Weber . . . . .	32
6.4. Comparación entre potenciales en términos energéticos . . . . .	35
6.5. Validación de los potenciales para representar el comportamiento del silicio	40
6.5.1. Matriz de constantes de fuerza . . . . .	40
6.5.2. Matriz dinámica . . . . .	43
6.5.3. Dispersión de fonones . . . . .	44
<b>7. Conclusiones y trabajos futuros</b>	<b>49</b>
<b>A. Apéndice A</b>	<b>50</b>
A.1. Derivadas del potencial Stillinger-Weber . . . . .	50
A.1.1. Derivadas del término $v_{ij}(r_{ij})$ . . . . .	50
A.1.2. Derivadas del término $v_{ij}(r_{ji})$ . . . . .	51
A.1.3. Derivadas del término $v_{jik}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik})$ . . . . .	51
A.1.4. Derivadas del término $v_{jik}(\mathbf{r}_{ji}, \mathbf{r}_{jk})$ . . . . .	51
A.2. Expresión del término $\Delta_j V_i(\mathbf{q})$ para el SW . . . . .	52
<b>B. Apéndice B</b>	<b>54</b>
B.1. Derivadas del potencial MEAM . . . . .	54
B.1.1. Derivadas del término $S_{ij}$ . . . . .	55
B.1.2. Derivadas del término $\bar{\rho}_i^{(0)}$ . . . . .	56
B.1.3. Derivadas del término $\bar{\rho}_{ij}^{(k)}$ . . . . .	57

---

ÍNDICE GENERAL	VI
B.1.4. Derivadas del término $t_i^{(k)}$ . . . . .	58
B.1.5. Derivadas del término $\Gamma_i^{(k)}$ . . . . .	59
B.1.6. Derivadas del término $\bar{\rho}_i$ . . . . .	59
B.2. Expresión del término $\Delta_j V_i(\mathbf{q})$ para el MEAM . . . . .	60
<b>Bibliografía</b>	<b>I</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>I</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>III</b>

---

# 1. Introducción

---

## 1.1. Simulaciones moleculares

El objetivo de este trabajo es obtener propiedades mecánicas y térmicas mediante técnicas computacionales de nanoestructuras como los nanohilos de silicio. A diferencia del mundo macroscópico, cuando se quieren conocer propiedades de materiales a escala microscópica su determinación resulta mucho más compleja al abandonar el mundo continuo y pasar a trabajar con sistemas discretos, además de que las propiedades que se miden durante la simulación no son directamente las que se quieren conocer y por tanto hay que establecer relaciones entre unas y otras que sean consistentes con las leyes físicas.

La mecánica estadística [1] proporciona la base teórica para estudiar el comportamiento termomecánico de la muestra de estudio. A través de un tratamiento probabilístico, es posible conocer observables macroscópicos de la muestra a partir del conocimiento de sus variables microscópicas. Una de las metodologías más usadas para calcular estos observables es el denominado método de Monte Carlo [2], y consiste en evaluar de forma aleatoria posibles estados del sistema, de modo que cuantos más estados aleatorios tengamos y cuanto más se acerquen estos al estado real en el que se encuentra el sistema, menor será el error cometido. Otra de las metodologías para realizar simulaciones moleculares más extendida es la dinámica molecular [3]. Esta técnica consiste en resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema de  $N$  partículas hasta que las propiedades del sistema no varíen, momento en el que se habrá alcanzado el equilibrio. Una vez alcanzado el equilibrio, se puede medir cualquier observable de la muestra, como la temperatura o la energía, a partir del conocimiento de la posición y velocidad de cada partícula.

En este trabajo se utilizará una teoría termodinámica estadística de no equilibrio [4], que permitirá el estudio de sistemas fuera del equilibrio, pudiendo trabajar en todo momento con valores macroscópicos de las variables.



## 1.2. Materiales termoeléctricos

Aproximadamente el 90% de la producción de energía del mundo es generada por motores térmicos que usan combustibles fósiles como fuente de calor y que operan generalmente entre un 30 – 40% de eficiencia, de modo que cerca de 15 teravatios de calor se pierde al ambiente. Los materiales termoeléctricos pueden convertir energía térmica en energía eléctrica o viceversa y podrían convertir parte de este calor perdido a electricidad aprovechable. La eficiencia de un material termoeléctrico se caracteriza por su figura de mérito ( $ZT$ ), un parámetro adimensional que viene dado por

$$ZT = \frac{S^2GT}{\kappa} \quad (1.1)$$

donde  $S$  es el coeficiente de Seebeck,  $G$  es la conductancia electrónica,  $T$  es la temperatura y  $\kappa$  es la conductividad térmica, respectivamente. Los materiales que tienen  $ZT \approx 1$  se consideran como buenos termoeléctricos, mientras que  $ZT > 3$  se requiere para competir con refrigeradores convencionales o generadores. Un material termoeléctrico ideal es aquel que se comporta con los fonones como vidrio y los dispersa, dando un valor bajo de  $\kappa$ , mientras que con los electrones es como un cristal perfecto sin dispersión, dando un valor alto del factor de potencia ( $S^2G$ ).

El material termoeléctrico más ampliamente usado comercialmente es el telururo de bismuto ( $Bi_2Te_3$ ) y sus aleaciones con  $Sb$ ,  $Se$ , etc, que tienen una figura de mérito  $ZT \approx 1$ . Es difícil escalar el telururo de bismuto macizo para conversión de energía a gran escala, pero fabricar nanoestructuras sintéticas con este propósito es incluso más difícil y caro. El silicio, por otro lado, es el conductor más abundante y usado, con una gran infraestructura industrial para su procesamiento a bajo coste. El silicio macizo, sin embargo, tiene una figura de mérito  $ZT \approx 0,01$  a 300K [5]. La distribución espectral de fonones que contribuyen a la  $\kappa$  del silicio a temperatura ambiente es bastante amplio. Debido a que el ratio de dispersión fonón-fonón Umklapp se escala como  $\omega^2$ , donde  $\omega$  es la frecuencia del fonón, los fonones acústicos de baja frecuencia (o gran longitud de onda) tienen un gran camino libre medio y contribuyen significativamente a la  $\kappa$  a altas temperaturas [6, 7]. Así, incorporando elementos de dispersión de fonones a distintas escalas se puede esperar una alta disminución de la  $\kappa$  del silicio.

Los nanohilos de silicio son candidatos prometedores como materiales termoeléctricos eficientes [8, 9, 10] a pesar de que el silicio macizo no lo sea. Los nanohilos conducen bien la carga, pero la conductividad térmica se reduce drásticamente debido a la dispersión de fonones en las superficies rugosas.

Este trabajo se organiza de la siguiente manera: en el Capítulo 2 se hace una descripción general del material a estudiar, el silicio. En el Capítulo 3 se presenta la teoría termodinámica estadística de no equilibrio que se utilizará para el estudio. Seguidamente, en el Capítulo 4 se presenta un modelo simple de cálculo de conductividad térmica para nanohilos de silicio. En el Capítulo 5 se comentarán los métodos matemáticos utilizados para la resolución de los sistemas de ecuaciones no lineales planteados. En el Capítulo 6 se introducirán y describirán los potenciales interatómicos utilizados para simular las fuerzas entre átomos y generar un modelo más complejo que incluya la parte mecánica.

Finalmente, en el Capítulo 7 se recogerán las conclusiones y se presentarán las líneas de trabajo futuras.

## 2. El silicio

El silicio es un material que no se encuentra en la naturaleza solo. Normalmente aparece formando óxido de silicio, conocido como sílice. No se puede considerar ni como metal ni como no metal. Es un metaloide, un elemento que se encuentra entre ambos y que tiene propiedades de ambos, pareciendo metálico pero conduciendo la electricidad solo a medias. En concreto, el silicio es un semiconductor, que conduce mejor la electricidad cuanto más aumenta la temperatura.

El silicio fue aislado por primera vez en 1824 por el químico sueco Jöns Jacob Berzelius, mediante calentamiento de sílice con potasio. Hoy en día, es el elemento principal utilizado en alta tecnología, dado que como semiconductor puede ser usado para hacer transistores. Se usa en toda la industria, desde en placas solares hasta en teléfonos móviles.

Actualmente, se están llevando a cabo estudios para la fabricación de nanoagujas de silicio para la neovascularización [11] o para la utilización del nanohilos en biosensores [12, 13] y baterías [14]. Todo esto convierte al silicio en un material de rabiosa actualidad, presente constantemente casi en cada momento de nuestra vida y con infinitas posibilidades de aplicación en múltiples campos, desde el energético al sanitario.

### 2.1. Descripción de la red cristalina del silicio

El silicio tiene una estructura cúbica de diamante con un parámetro de red  $a = 5,430710 \text{ \AA}$  a temperatura ambiente. Esta estructura cúbica se forma por la repetición de 8 átomos y pertenece al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , formada por dos estructuras cúbicas centradas en las caras. Tiene un factor de empaquetamiento atómico de  $FEA = 0,34$  y las distancias de un átomo a su primer, segundo, tercer y cuarto vecino son:  $nnd_1 = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ ,  $nnd_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ ,  $nnd_3 = \frac{\sqrt{11}}{4}a$  y  $nnd_4 = a$ . A continuación, se presenta en la Figura 2.1 la estructura cúbica de diamante

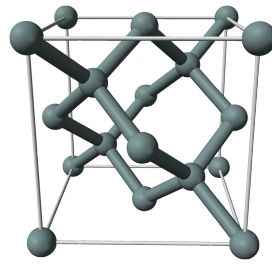


Figura 2.1. Estructura cristalina cúbica de diamante, presente en el silicio.

## 2.2. Conductividad térmica del silicio

En un semiconductor, varios portadores pueden contribuir a la conductividad térmica: fonones, fotones, par electrón-hueco y electrones y huecos por separado. En el caso concreto del silicio, el calor es transportado casi exclusivamente por fonones [7] y será necesario conocer tanto la relación de dispersión como el camino libre medio. La primera no es más que la relación que existe entre la frecuencia del fonón y su vector de onda. El segundo es la distancia media que recorre el fonón entre colisiones sucesivas. Este camino libre medio se ve afectado por distintos procesos de dispersión: fonón-fonón, electrón-fonón, defectos puntuales..., y todos dependen fuertemente de la temperatura y la concentración de impurezas [6, 15]. Además, cuando las dimensiones de la muestra son del orden o más pequeñas que el camino libre medio de electrones o fonones, las propiedades físicas cambian drásticamente debido a la dispersión de frontera. A continuación, en la Figura 2.2 se muestra la conductividad térmica del silicio frente a la temperatura.

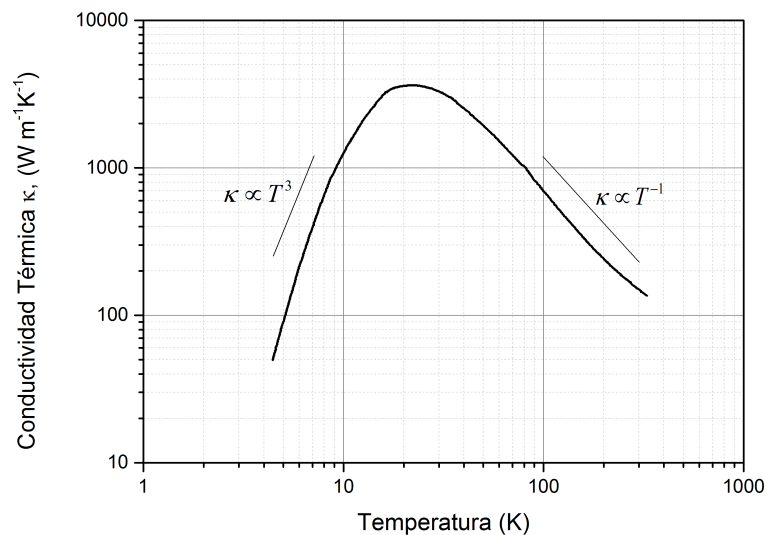


Figura 2.2. Conductividad térmica del silicio macizo frente a la temperatura.

Se puede observar como para temperaturas bajas, la conductividad es  $\kappa \propto T^3$ , ya que

domina la dispersión de frontera. A temperaturas medias las impurezas toman importancia y se alcanza un máximo de la conductividad. A partir de este máximo, la conductividad se comporta como  $\kappa \propto T^{-1}$  y para altas temperaturas el proceso de dispersión fonón-fonón Umklapp se vuelve dominante.

La principal ventaja de usar nanohilos de silicio para aplicaciones termoeléctricas reside en la gran diferencia en las longitudes del camino libre medio entre electrones y fonones a temperatura ambiente:  $110\text{nm}$  para electrones en muestras altamente dopadas y  $\sim 300\text{nm}$  para fonones. Consecuentemente, incorporando estructuras con dimensión/espaciado crítico por debajo de  $300\text{nm}$  en silicio debería reducir la conductividad térmica sin afectar significativamente al factor de potencia. En la Figura 2.3 se representa la conductividad de nanohilos de distintos diámetros en función de la temperatura obtenida recientemente de forma experimental [16].

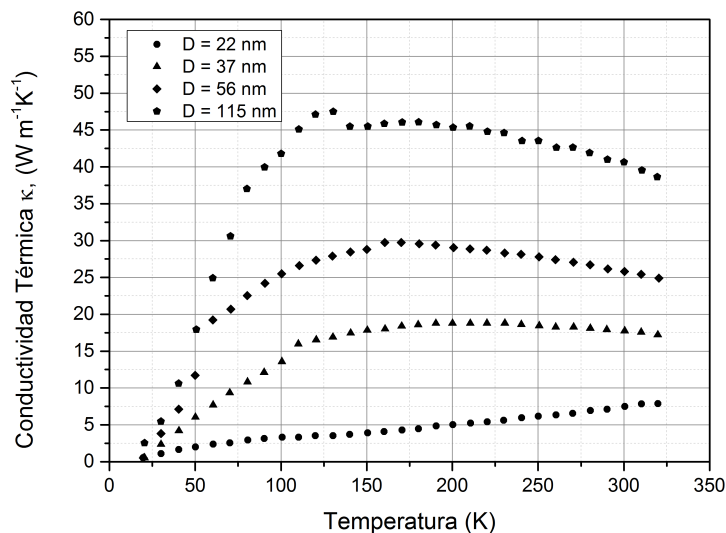


Figura 2.3. Conductividad térmica de distintos nanohilos de silicio frente a la temperatura.

Se puede comprobar como la conductividad puede llegar a ser de hasta dos órdenes de magnitud inferior en comparación con el silicio macizo, así como que al disminuir el diámetro disminuye igualmente la conductividad. Esto muestra claramente que la dispersión de frontera tiene un fuerte efecto en el transporte de fonones en los nanohilos de silicio. Así mismo, se observa que para los diámetros mayores el pico de conductividad térmica se alcanza para temperaturas bastante mayores que para el caso del silicio macizo, de modo que la dispersión de frontera domina sobre la dispersión fonón-fonón Umklapp, lo que disminuye la conductividad térmica al incrementar la temperatura.

## 3. Teoría termodinámica estadística de no equilibrio

A continuación se presenta una teoría termodinámica estadística de no equilibrio para conjuntos de átomos y moléculas propuesta por [4]. Esta teoría permite el desarrollo de modelos computacionales capaces de simular procesos termo-mecánicos lentos, como la corrosión. En concreto, este trabajo se centra en procesos de difusión térmica y, por tanto, la descripción de la teoría obviará la parte correspondiente a procesos de difusión de masa.

Esta teoría es una aplicación del principio de máxima entropía de Jaynes, que permite el tratamiento estadístico del sistema fuera del equilibrio. Maximizando una entropía restringida adecuada se obtienen potenciales termodinámicos efectivos que caracterizan el estado instantáneo del sistema. Además se caracteriza la evolución del sistema mediante ecuaciones cinéticas de tipo Onsager [17, 18], y en base a estas se introduce un potencial cinético discreto empírico que hay que modelar, de la misma forma que los potenciales interatómicos. Por último, se presenta una teoría variacional de campo medio [19] que permite el tratamiento computacional de sistemas termodinámicos complejos.

### 3.1. Aproximación de máxima entropía y relaciones de equilibrio

Se considera un sistema formado por  $N$  partículas. Los estados microscópicos del sistema están definidos por la posición  $\{\mathbf{q}\} = (\mathbf{q}_i)_{i=1}^N$  y la cantidad de movimiento  $\{\mathbf{p}\} = (\mathbf{p}_i)_{i=1}^N$  de las  $N$  partículas.

Supóngase que la función  $A(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\})$  representa una propiedad física del sistema. El valor macroscópico esperado de  $A$  viene dado por

$$\langle A \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma} A(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\}) \rho(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (3.1)$$

donde  $\Gamma = (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)^N$ ,  $h$  es la constante de Planck y  $h^{-3N}$  se considera la unidad de volumen del espacio de fases para un sistema de partículas distinguibles. La función

$\rho(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\})$  se conoce como función de densidad de probabilidad y representa la probabilidad de encontrar al sistema en un momento dado en el estado definido por  $(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\})$ . Esta función cumple la condición de normalización

$$\langle \rho \rangle = 1 \quad (3.2)$$

Se asume que la estadística del sistema obedece el principio de máxima entropía de Jaynes. Este principio postula que la función de densidad de probabilidad que mejor caracteriza la probabilidad de encontrar el sistema en un estado dado es aquella que maximiza la entropía teórica de la información

$$S[\rho] = -k_B \langle \log \rho \rangle \quad (3.3)$$

entre todas las posibles probabilidades que sean consistentes con las condiciones de contorno del sistema. En la Ecuación 3.3  $k_B$  representa la constante de Boltzmann.

El sistema considerado está formado por partículas distinguibles, cuyos hamiltonianos tienen la estructura aditiva

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (3.4)$$

donde  $h_i$  es el hamiltoniano local de la partícula  $i$ . Supóngase que los valores esperados de las energías de cada partícula

$$\langle h_i \rangle = e_i \quad (3.5)$$

son conocidos.

Considerando las restricciones locales (Ecuación 3.5) mediante el uso de multiplicadores de Lagrange se puede construir el lagrangiano

$$\mathcal{L}[\rho, \{\beta\}] = S[\rho] - k_B \{\beta\}^T \{\langle h \rangle\} \quad (3.6)$$

donde  $\{\langle h \rangle\} = (\langle h \rangle)_{i=1}^N$ . Optimizando  $\mathcal{L}[\rho, \{\beta\}]$  en función de las medidas de probabilidad obtenidas resulta

$$\rho = \frac{1}{\Xi} e^{-\{\beta\}^T \{h\}} \quad (3.7)$$

donde

$$\Xi = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma} e^{-\{\beta\}^T \{h\}} dq dp \quad (3.8)$$

Por analogía con la mecánica estadística del equilibrio, se pueden interpretar las Ecuaciones 3.7 y 3.8 como la generalización de la función de densidad de probabilidad

gran canónica de Gibbs fuera del equilibrio. Además, por la misma analogía se puede interpretar

$$\theta_i = \frac{1}{k_B \beta_i} \quad (3.9)$$

como la temperatura absoluta de la partícula  $i$ , que puede variar de una partícula a otra. Además, la entropía total del sistema se puede identificar con la entropía de la información para la distribución gran canónica

$$S = k_B \{\beta\}^T \{e\} + k_B \log \Xi \quad (3.10)$$

De forma directa se puede calcular la relación local de equilibrio

$$\beta_i = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial e_i}(\{e\}) \quad (3.11)$$

que relaciona la energía de cada partícula con su temperatura.

### 3.2. Relaciones cinéticas

Una vez conocidas las expresiones que permiten conocer los valores macroscópicos de las variables del sistema considerado, se procede a introducir la formulación que se utilizará para el estudio de procesos cinéticos.

#### 3.2.1. Balance local y desigualdad de disipación local

Se comienza examinando el balance de energía a nivel de partícula. La energía de la partícula  $i$  puede identificarse como el valor esperado del hamiltoniano de la partícula

$$u_i = \langle h_i \rangle \quad (3.12)$$

para  $i = 1, \dots, N$ . Supóngase, además, que los hamiltonianos locales  $h_i$  dependen de variables macroscópicas. Entonces, el balance de energía a nivel de partícula se escribe como

$$\dot{u}_i = \dot{w}_i + r_i \quad (3.13)$$

donde  $\dot{w}_i$  es el trabajo mecánico externo y  $r_i$  es el flujo de calor en la partícula  $i$ .

Suponiendo que el flujo de calor  $r_i$  en la partícula  $i$  es de la forma

$$r_i = \sum_{j \neq i} R_{ij} \quad (3.14)$$

donde la suma se extiende a todas las partículas distintas de  $i$  y



$$R_{ij} = -R_{ji} \quad (3.15)$$

es el flujo de calor discreto desde la partícula  $j$  hasta la  $i$ .

Ahora, se busca formular el balance de entropía y una desigualdad de disipación a nivel de partícula. Para ello, se considera cada partícula como un sistema en equilibrio con su entorno, considerado como un baño de calor, y se espera que aparezca disipación como resultado del flujo de calor entre partículas. Como analogía con la termodinámica continua, se puede definir la variación de entropía a nivel de partícula por medio de la relación

$$\frac{\dot{s}_i}{k_B\beta_i} = \dot{u}_i - \dot{w}_i \quad (3.16)$$

Adicionalmente, si se considera un subsistema formado por dos partículas,  $i$  y  $j$ , la cantidad

$$\begin{aligned} \Sigma_{ij} &= \frac{1}{\theta_i} \left( \dot{u}_i - \dot{w}_i - \sum_{k \neq i,j} R_{ik} \right) \\ &+ \frac{1}{\theta_j} \left( \dot{u}_j - \dot{w}_j - \sum_{l \neq i,j} R_{jl} \right) \\ &= \frac{R_{ij}}{\theta_i} + \frac{R_{ji}}{\theta_j} = P_{ij} R_{ij} \end{aligned} \quad (3.17)$$

donde se escribe

$$P_{ij} = \frac{1}{\theta_i} - \frac{1}{\theta_j} = k_B(\beta_i - \beta_j) \quad (3.18)$$

mide la tasa de producción interna de entropía para el par de partículas, es decir, la tasa de entropía dentro del par en exceso de la tasa de entropía debido al calor externo suministrado. Entonces, se postula la desigualdad de producción interna local de entropía

$$\Sigma_{ij} \geq 0 \quad (3.19)$$

La Ecuación 3.19 es análoga a la desigualdad de disipación clásica de Clausius-Duhem de la termodinámica continua.

### 3.2.2. Cinética de Onsager

Evidentemente, la desigualdad local de disipación (3.19) restringe el tipo de proceso, o de evolución, de la temperatura que puede ocurrir. Además, la desigualdad (3.19) establece el emparejamiento dual entre flujos y fuerzas: los flujos de calor  $R_{ij}$  están impulsados por el gradiente dual discreto de temperatura  $P_{ij}$ . Así, por analogía con la teoría

de Onsager de relaciones cinéticas, la desigualdad local de disipación (Ecuación 3.19) sugiere una ley cinética del tipo

$$R_{ij} = \frac{\partial \Psi}{\partial P_{ij}}(\{P\}) \quad (3.20)$$

donde  $\Psi(\{P_{ij}\})$  es un potencial cinético discreto. La Ecuación 3.20 se puede considerar como una ley discreta de Fourier de conducción de calor. La ecuación discreta de conservación de energía puede escribirse entonces como

$$\frac{\dot{s}_i}{k_B \beta_i} = \sum_{j \neq i} \frac{\partial \Psi}{\partial P_{ij}}(\{P\}) \quad (3.21)$$

### 3.2.3. Cinética Lineal

La relación cinética considerada es una relación empírica, que tiene que ser modelada de la misma forma que los potenciales interatómicos.

Para obtener un modelo cinético simple con el que trabajar, se considerará que la relación entre flujos y fuerzas es lineal y que el potencial cinético es la suma de las contribuciones de cada enlace entre partículas. De esta forma, el potencial tiene la forma general

$$\Psi(\{P\}) = \sum_{\langle i,j \rangle} A_{ij} \theta_{ij}^2 P_{ij}^2 \quad (3.22)$$

donde  $\langle i,j \rangle$  representa el enlace definido por las partículas  $i$  y  $j$  y la suma se extiende sobre todos los enlaces del sistema. Además, se ha introducido la temperatura media de enlace definida como

$$\theta_{ij} = \frac{1}{2}(\theta_i + \theta_j) \quad (3.23)$$

El coeficiente  $A_{ij}$  es un coeficiente cinético que depende, de forma general, de la temperatura y es diferente para cada material. Entonces, la ley discreta de Fourier (Ecuación 3.20) se escribe como

$$\frac{\dot{s}_i}{k_B \beta_i} = \sum_{\langle i,j \rangle} A_{ij} \theta_{ij}^2 P_{ij} = \sum_{\langle i,j \rangle} A_{ij} \theta_{ij}^2 k_B (\beta_i - \beta_j) \quad (3.24)$$

## 3.3. Teoría variacional de campo medio

A pesar de la simplicidad formal de la teoría mecánica estadística del no equilibrio presentada, el cálculo de potenciales termodinámicos en forma cerrada es, en general, intratable. Para lidiar con este problema, considérese un conjunto de funciones de densidad

de probabilidad de prueba  $\mathcal{P}_0$  y  $p_0^*$  la mejor probabilidad dentro del conjunto obtenida por medio del principio de máxima entropía

$$\mathcal{L}[p_0^*, \{\beta\}] = \sup_{p_0 \in \mathcal{P}_0} \mathcal{L}[p_0, \{\beta\}] \quad (3.25)$$

para  $\{\beta\}$  fijo. En la práctica, se elige una función de densidad de prueba de la forma

$$\rho_0 = \frac{1}{\Xi_0} e^{-\{\beta\}^T \{h_0\}} \quad (3.26)$$

donde

$$\Xi = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma} e^{-\{\beta\}^T \{h_0\}} dq dp \quad (3.27)$$

y  $\{h_0\}$  en algún conjunto  $\mathcal{H}_0$  de hamiltonianos locales de prueba. Entonces, el principio de máxima entropía (Ecuación 3.25) es equivalente a minimizar el funcional

$$\mathcal{F}[\{h_0\}, \{\beta\}] = k_B \{\beta\}^T \langle \{h - h_0\}_0 \rangle - k_B \log \Xi_0 \quad (3.28)$$

Se considerará un hamiltoniano de prueba de la siguiente forma

$$h_{0i}(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\}) = \frac{1}{2m_i} |\mathbf{p}_i - \bar{\mathbf{p}}_i|^2 + \frac{m\omega_i^2}{2} |\mathbf{q}_i - \bar{\mathbf{q}}_i|^2 \quad (3.29)$$

de modo que los hamiltonianos estarán parametrizados por los campos  $\{\bar{\mathbf{q}}\} = (\bar{\mathbf{q}}_i)_{i=1}^N$ ,  $\{\bar{\mathbf{p}}\} = (\bar{\mathbf{p}}_i)_{i=1}^N$ , y  $\{\omega\} = (\omega_i)_{i=1}^N$ , que pueden ser considerados como la posición y el momento medios de las partículas y su frecuencia de vibración efectiva respectivamente. El valor óptimo de esos campos se obtiene variacionalmente mediante la minimización del funcional. Además, nótese los hamiltonianos de prueba se han elegido de forma que sean cuadráticos y que solo dependan de la posición y el momento de la partícula.

De esta forma, el funcional puede ser escrito de la forma

$$\mathcal{F}[\{h_0\}, \{\beta\}] = k_B \sum_{i=1}^N [\beta_i \langle h_i \rangle_0 - 3 + 3 \log(\hbar \beta_i \omega_i)] \quad (3.30)$$

Bajo condiciones cuasiestáticas, los valores óptimos  $\{\bar{\mathbf{q}}^*\}$ ,  $\{\bar{\mathbf{p}}^*\}$ , y  $\{\omega^*\}$  se obtienen minimizando  $\mathcal{F}$  bajo  $\{\beta\}$  constante. Las correspondientes ecuaciones de Euler-Lagrange se escriben

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \bar{\mathbf{q}}_i} &= \frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{q}}_i} (k_B \{\beta\}^T \langle \{h\}_0 \rangle) = 0 \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \bar{\mathbf{p}}_i} &= \frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{p}}_i} (k_B \{\beta\}^T \langle \{h\}_0 \rangle) = 0 \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \omega_i} &= \frac{\partial}{\partial \omega_i} (k_B \{\beta\}^T \langle \{h\}_0 \rangle) + \frac{3k_B}{\omega_i} = 0 \end{aligned} \quad (3.31)$$

### 3.4. Evaluación de las medias de fase de campo medio

Como se puede observar en la Ecuación 3.30, la evaluación del funcional requiere el cálculo de los hamiltonianos locales  $\langle h_i \rangle_0$ , es decir, la media de fase de los hamiltonianos locales con respecto a la función de densidad de probabilidad de campo medio. Si, por ejemplo, los hamiltonianos locales son de la forma

$$h_i(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\}) = \frac{1}{2m_i} |\mathbf{p}_i|^2 + V_i(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\}) \quad (3.32)$$

donde  $V_i(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\})$  es un potencial interatómico multiespecie, entonces se tiene

$$\langle h_i \rangle_0 = \frac{3}{2\beta_i} + \frac{1}{2m_i} |\bar{\mathbf{p}}_i|^2 + \langle V_i \rangle_0 \quad (3.33)$$

En general, la evaluación exacta de este valor efectivo no es posible, aún para un hamiltoniano de prueba simple como el propuesto. Para calcular entonces dicho valor, se aproxima la integral utilizando dos métodos distintos: expansión multipolos y cuadratura de Gauss.

#### 3.4.1. Expansión multipolos

Sea  $\mu$  una medida acotada sobre  $\mathbb{R}^n$  y sea  $f \in C(\mathbb{R}^n)$ . La acción de la medida  $\mu$  sobre  $f$  se escribe

$$\mu(f) = \int f(\mathbf{x}) d\mu(x) \quad (3.34)$$

La aproximación por multipolos de grado  $k$  de  $\mu$  es la medida  $\mu_k$  tal que

$$\mu_k(f) = \sum_{|\alpha| \leq k} c_\alpha D^\alpha f(0) \quad (3.35)$$

donde  $\alpha$  es un índice en  $\mathbb{N}^3$  y los coeficientes  $\{c_\alpha, |\alpha| \leq k\}$  son elegidos para que la aproximación sea exacta para polinomios de grado  $\leq k$ , tal que

$$\mu_k(x^\alpha) = \mu(x^\alpha), \quad |\alpha| \leq k \quad (3.36)$$

Este requisito implica que

$$c_\alpha = \frac{1}{\alpha!} \int x^\alpha d\mu(x) \quad (3.37)$$

Utilizando esta metodología, la expansión multipolos de segundo orden de  $\langle V_i \rangle_0$  tiene la forma

$$\begin{aligned}
\langle V_i \rangle_0 &= \int V_i(\{\mathbf{q}\}) \left( \prod_{j=1}^N (\hbar\beta_j\omega_j)^3 e^{-\beta_j \frac{1}{2m_j} |\mathbf{p}_j - \bar{\mathbf{p}}_j|^2 - \beta_j \frac{m_j\omega_j^2}{2} |\mathbf{q}_j - \bar{\mathbf{q}}_j|^2} \right) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} \\
&= \int V_i(\{\mathbf{q}\}) \left( \prod_{j=1}^N \left( \frac{\beta_j m_j \omega_j^2}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta_j \frac{m_j\omega_j^2}{2} |\mathbf{q}_j - \bar{\mathbf{q}}_j|^2} \right) d\mathbf{q} \\
&\approx V_i(\{\bar{\mathbf{q}}\}) + \sum_{j=1}^N \frac{1}{2\beta_j m_j \omega_j^2} \Delta_j V_i(\{\bar{\mathbf{q}}\})
\end{aligned} \tag{3.38}$$

donde

$$\Delta_j V_i(\{\bar{\mathbf{q}}\}) = \sum_{\alpha=1}^3 \partial_{q_{j\alpha}}^2 V_i(\{\bar{\mathbf{q}}\}) \tag{3.39}$$

De este modo, se puede considerar que el potencial está termalizado en tanto en cuanto las temperaturas ( $\beta_i = 1/k_B\theta_i$ ) aparecen involucradas en el cálculo del valor efectivo del mismo.

### 3.4.2. Cuadratura de Gauss

Supóngase que cada función  $V_i$  involucra un número finito de átomos vecinos. Entonces, la integral  $\langle V_i \rangle$  puede ser calculada usando la regla de cuadratura Hermite-Gauss apropiada para la dimensión del espacio. Para el caso general de un potencial de interacción de  $n$  cuerpos  $\phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$  el valor esperado resulta

$$\begin{aligned}
\langle \phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \rangle &= \frac{1}{h^{3n}} \int_{\Gamma} \phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \prod_{i=1}^n \rho_i d\mathbf{q}_i d\mathbf{p}_i \\
&= \frac{1}{h^{3n}} \int_{\Gamma} \phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \prod_{i=1}^n (\hbar\beta_i\omega_i)^3 \prod_{i=1}^n e^{-\frac{\beta_i}{2m_i} |\mathbf{p}_i - \bar{\mathbf{p}}_i|^2 - \frac{\beta_i m_i \omega_i^2}{2} |\mathbf{q}_i - \bar{\mathbf{q}}_i|^2} d\mathbf{q}_i d\mathbf{p}_i \\
&= \frac{\prod_{i=1}^n (\hbar\beta_i\omega_i)^3}{h^{3n}} \left[ \int \prod_{i=1}^n e^{-\frac{\beta_i}{2m_i} |\mathbf{p}_i - \bar{\mathbf{p}}_i|^2} d\mathbf{p}_i \right] \left[ \int \phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) e^{-\frac{\beta_i m_i \omega_i^2}{2} |\mathbf{q}_i - \bar{\mathbf{q}}_i|^2} d\mathbf{q}_i \right] \\
&= \frac{\prod_{i=1}^n (\hbar\beta_i\omega_i)^3}{h^{3n}} \left[ \prod_{i=1}^n \left( \sqrt{\frac{2\pi m_i}{\beta_i}} \right)^3 \right] \left[ \int \phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) e^{-\frac{\beta_i m_i \omega_i^2}{2} |\mathbf{q}_i - \bar{\mathbf{q}}_i|^2} d\mathbf{q}_i \right] \\
&= \frac{\prod_{i=1}^n (\hbar\beta_i\omega_i)^3}{h^{3n}} \left[ \prod_{i=1}^n \left( \sqrt{\frac{2\pi m_i}{\beta_i}} \right)^3 \right] \left[ \prod_{i=1}^n \left( \frac{1}{\omega_i} \sqrt{\frac{2}{\beta_i m_i}} \right)^3 \right] \\
&\quad \left[ \int \phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) e^{-|\mathbf{x}_1| - \dots - |\mathbf{x}_n|} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n \right] \\
&= \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right)^{3n} \left[ \int \check{\phi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) e^{-|\mathbf{x}_1| - \dots - |\mathbf{x}_n|} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n \right]
\end{aligned} \tag{3.40}$$

donde la Ecuación 3.40 es de dimensión  $3n$  y se ha hecho el siguiente cambio de variables

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_i &= \sqrt{\frac{\beta_i m_i}{2}} \omega_i (\mathbf{q}_i - \bar{\mathbf{q}}_i) \\ \tilde{\phi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) &= \phi(\mathbf{q}_1(\mathbf{x}_1), \dots, \mathbf{q}_n(\mathbf{x}_n)) \end{aligned} \quad (3.41)$$

Para una regla de cuadratura que utiliza  $M$  puntos la integral anterior se reduce a

$$\langle \phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \rangle \approx \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{3n}{2}} \sum_{k=1}^M \tilde{\phi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) w_k \quad (3.42)$$

donde  $w_k$  es el peso de cuadratura correspondiente. Debido al tamaño del espacio de integración que requiere un potencial multicuerpo como el MEAM, se utilizará una aproximación de 3<sup>er</sup> orden. Para el caso de un potencial que considere  $n$  vecinos para calcular la energía de un átomo, se tendrán puntos de cuadratura de dimensión  $m = 3n$  hasta un total de  $M = 2m$ .

Para un espacio de dimensión  $m$  los puntos de cuadratura propuestos por [20] son

$$\begin{aligned} &\left( \pm \sqrt{\frac{m}{2}}, 0, \dots, 0 \right) \\ &\quad \dots \\ &\left( 0, 0, \dots, \pm \sqrt{\frac{m}{2}} \right) \end{aligned} \quad (3.43)$$

y los pesos se escriben como

$$w_k = \frac{\pi^{\frac{m}{2}}}{2m} \quad k = 1, \dots, M \quad (3.44)$$

# 4. Modelo simple para el estudio de la conductividad térmica en nanohilos de silicio

A continuación se pretende reproducir los resultados experimentales obtenidos en [16]. Para ello, se utilizará la teoría expuesta en el Capítulo 3, pero realizando varias simplificaciones. En primer lugar, se considera que el sistema es rígido y por tanto los átomos están fijos, de modo que solo es necesario resolver la ecuación discreta de Fourier (Ecuación 3.21). Además, se considerará que se trabaja en estado estacionario.

Se define una celda computacional  $\Omega$  consistente en una rebanada de espesor  $l$  formada por 20 (111) planos atómicos y se utiliza un sistema de coordenadas cartesiano cuyo eje  $z$  coincide con el eje del nanohilo. Además, se establece la temperatura de un átomo a temperatura ambiente, denominada  $T_0$ , y un gradiente térmico

$$\bar{T}_z = \frac{\Delta T}{L} \quad (4.1)$$

donde  $\Delta T = 5.0 \text{ K}$  es aproximadamente la máxima variación de temperatura observada en el experimento, y  $L = 3.0 \mu\text{m}$  es la longitud aproximada del nanohilo.

En régimen estacionario, el campo de temperatura  $\{\theta\}$  se obtiene resolviendo el problema

$$\min_{\{\theta\}} \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{1}{2} A_{ij} \theta_{ij}^2 P_{ij}^2 \quad (4.2)$$

$$s.a. \quad \sum_{i \in \Gamma_0} \theta_i \sigma_i - \sum_{i \in \Gamma_{20}} \theta_i \sigma_i = |\Omega| \bar{T}_z \quad (4.3)$$

$$s.a. \quad \theta_{i_0} = T_0 \quad (4.4)$$

donde  $\Gamma_0$  y  $\Gamma_{20}$  son el primero y el último plano atómico de la rebanada respectivamente, y  $\sigma_i$  es el rea de la sección correspondiente al átomo  $i$ , que viene dada por

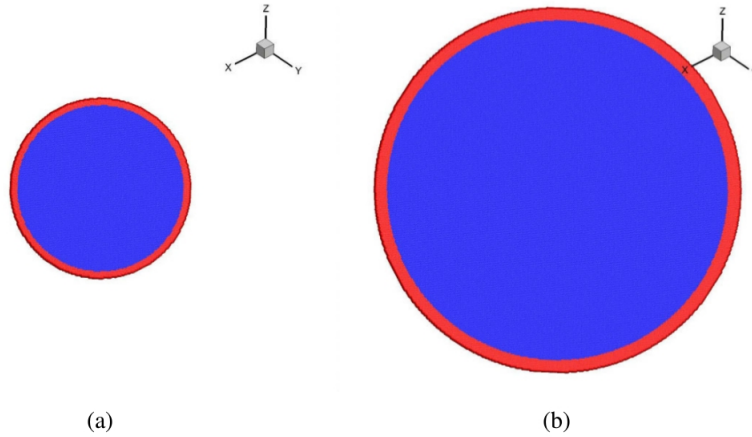
$$\sigma_i = \frac{\pi R^2}{N} \quad (4.5)$$

siendo  $R$  el radio del nanohilo. Haciendo uso del método de los multiplicadores de Lagrange, el problema se puede escribir como

$$\sum_{\langle i,j \rangle} \frac{1}{2} A_{ij} \theta_{ij}^2 P_{ij}^2 - \frac{\bar{J}_z}{T_0^2} \left( \sum_{i \in \Gamma_0} \theta_i \sigma_i - \sum_{i \in \Gamma_{20}} \theta_i \sigma_i - |\Omega| \bar{T}_z \right) - \lambda (\theta_{i_0} - T_0) = 0 \quad (4.6)$$

donde  $\bar{J}_z$  y  $\lambda$  son los multiplicadores de Lagrange introducidos, representando el primero de ellos el flujo medio de calor que atraviesa el nanohilo. De este modo, la conductividad térmica efectiva se puede calcular como

$$\bar{\kappa} = \frac{\bar{J}_z}{\bar{T}_z} \quad (4.7)$$



**Figura 4.1.** Modelo computacional para la conducción de calor en nanohilos de silicio  
 (a)  $D = 56 \text{ nm}$ ;  $\tau_a = 1.7 \text{ nm}$  (b)  $D = 115 \text{ nm}$ ;  $\tau_a = 3.5 \text{ nm}$ . Átomos pertenecientes a la capa amorfa coloreados en rojo.

Como se puede ver en [16], los nanohilos usados durante el experimento tenían una capa rugosa de un espesor aproximado  $t = 1 \text{ nm}$  para un diámetro de  $22 \text{ nm}$ . Se han realizado muchos estudios [21, 22, 23, 24, 25] sobre la efecto de esta capa amorfa superficial en la conductividad térmica de los nanohilos de silicio. Según se ha observado en [26], la relación entre el espesor de esta capa rugosa y el radio del nanohilo es aproximadamente  $t \approx 0,06 R$ . En este estudio se ha utilizado esta relación, y dicha capa amorfa se genera desplazando de forma aleatoria los átomos desde su posición en la red perfecta hasta un máximo del 10% del parámetro de red. En concreto, la posiciones atómicas medias se obtienen como

$$\bar{\mathbf{q}}_i = \begin{cases} \bar{\mathbf{q}}_i^{(0)} + p_i \mathbf{d}_i, & \text{si } i \in \Omega_a; \\ \bar{\mathbf{q}}_i^{(0)}, & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (4.8)$$



donde  $\bar{\mathbf{q}}_i^{(0)}$  representa la posición media del átomo  $i$  en la red perfecta del Si y

$$\Omega_a = \left\{ \in \Omega \mid \sqrt{\bar{q}_{ix}^{(0)^2} + \bar{q}_{iy}^{(0)^2}} > R - \tau_a \right\} \quad (4.9)$$

identifica a los átomos localizados dentro de la capa amorfa.

El espesor de la capa amorfa  $\tau_a$  se ha calculado como  $\tau_a = 0,06 R$  como se ha comentado antes, mientras que  $p_i$  y  $\mathbf{d}_i$  son un módulo y una dirección que se generan aleatoriamente. El módulo se genera mediante una distribución Gaussiana  $N\left(\frac{p_{max}}{2}, \left(\frac{p_{max}}{8}\right)^2\right)$ , con  $p_{max} = a/10$ , mientras que la dirección se genera con una distribución uniforme en una esfera unidad  $S^2 = \{\mathbf{x} \in R^3 \mid \|\mathbf{x}\|^2 = 1\}$ . En la Figura 4.1 se representan los modelos computacionales para nanohilos de  $D = 56 \text{ nm}$  y  $D = 115 \text{ nm}$ , donde la capa amorfa se colorea en rojo.

En cuanto al coeficiente cinético de transporte, se supone que es de la forma

$$A_{ij} = \begin{cases} A_a, & \text{si } i \in \Omega_a \text{ o } j \in \Omega_a, \|\bar{\mathbf{q}}_i - \bar{\mathbf{q}}_j\| < r_c \\ A_c, & \text{si } i, j \in \Omega \setminus \Omega_a, \|\bar{\mathbf{q}}_i - \bar{\mathbf{q}}_j\| < r_c \\ 0, & \text{si } \|\bar{\mathbf{q}}_i - \bar{\mathbf{q}}_j\| < r_c \end{cases} \quad (4.10)$$

con

$$A_a(T, D) = \alpha(D)T^3 + \beta(D)T^2 + \gamma(D)T \quad (4.11)$$

$$+ \delta(D) \quad (4.12)$$

$$A_c(T, D) = \frac{A_a(T, D)}{0,005} \quad (4.13)$$

donde  $A_c$  y  $A_a$  son los coeficientes de transporte para las fases cristalina y amorfa y  $r_c$  es un radio de corte. Se establece el valor de dicho radio según  $r_c = (r_1 + r_2)/2$ , donde  $r_1$  y  $r_2$  son los radios de la primera y segunda capa de vecinos en la red perfecta. De este modo, solo se considera la interacción con los primeros vecinos en la red perfecta. Para fijar la relación entre  $A_c$  y  $A_a$  se han comparado los resultados presentados para el silicio cristalino en [5] con los obtenidos para el silicio amorfo en [27], y se ha observado que para el rango de temperaturas de interés dicha relación se encuentra en torno al valor escogido.

Así mismo, los coeficientes  $\alpha(D)$ ,  $\beta(D)$ ,  $\gamma(D)$  y  $\delta(D)$  dependen del diámetro del nanohilo. Al igual que para la dependencia de  $A_c$  y  $A_a$  con la temperatura, para los coeficientes  $\alpha(D)$ ,  $\beta(D)$ ,  $\gamma(D)$  y  $\delta(D)$  también se han usado polinomios cúbicos. En concreto, tienen las expresiones:

$$\alpha(D) = -(1,526 \cdot 10^{-16}) \cdot D^3 + (3,032 \cdot 10^{-13}) \cdot D^2 - (1,27 \cdot 10^{-10}) \cdot D + (1,538 \cdot 10^{-8}) \quad (4.14)$$

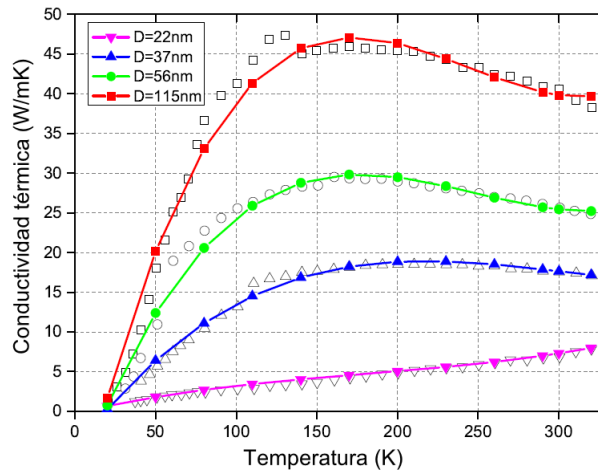
$$\beta(D) = (9,616 \cdot 10^{-14}) \cdot D^3 - (1,909 \cdot 10^{-10}) \cdot D^2 + (7,565 \cdot 10^{-8}) \cdot D - (8,689 \cdot 10^{-6}) \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \gamma(D) = & -(1,781 \cdot 10^{-11}) \cdot D^3 + (3,540 \cdot 10^{-8}) \cdot D^2 \\ & - (1,297 \cdot 10^{-5}) \cdot D + (1,401 \cdot 10^{-3}) \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \delta(D) = & (2,730 \cdot 10^{-10}) \cdot D^3 - (5,362 \cdot 10^{-7}) \cdot D^2 \\ & + (1,821 \cdot 10^{-4}) \cdot D - (1,742 \cdot 10^{-2}) \end{aligned} \quad (4.17)$$

donde  $D$  esta dado en  $nm$ .

A continuación se presentan los resultados obtenidos con el modelo presentado. En la Figura 4.2 se representa la evolución de la conductividad térmica con la temperatura para nanohilos de distinto diámetro



**Figura 4.2.** Conductividad térmica de los nanohilos de silicio: resultados computacionales (símbolos rellenos) y datos experimentales (símbolos huecos).

Además, en la Tabla 4.1 se comparan los valores de conductividad a  $T = 300 K$  para los distintos tamaños de nanohilo obtenidos con este modelo computacional y los valores experimentales.

diameter (nm)	espesor (nm)	$\kappa$ - num. (W/m-K)	$\kappa$ - exp. (W/m-K)
22	0.7	7.29	$6.9 \pm 0.5$
37	1.1	17.18	$17.6 \pm 0.5$
56	1.7	25.23	$25.7 \pm 0.5$
115	3.5	39.69	$40.5 \pm 0.5$

**Tabla 4.1.** Comparación de la conductividad térmica de nanohilos de silicio de diferente diámetro obtenida en este trabajo (num.) frente a resultados experimentales (exp.).

Se puede observar que el modelo reproduce adecuadamente los resultados experimentales. Tanto la evolución de la conductividad con la temperatura, como la variación con el tamaño del nanohilo están bien recogidas por el modelo propuesto. La diferencia observada a  $T = 300 K$  entre los valores numéricos y experimentales se encuentra entre un 2% y un 6% en función del tamaño del nanohilo.

En todas las simulaciones se ha observado un campo de temperaturas prácticamente uniforme ( $\sim T_0$ ) en la zona cristalina pero una variación en la capa amofra. En la Figura

4.3 se muestra un ejemplo. Esto se explica por la gran diferencia que existe entre los coeficientes cinéticos  $A_c$  y  $A_a$ .

Seguidamente, se ha estudiado el efecto que el espesor de la capa amorfa tiene sobre la conductividad. En concreto, se ha simulado un nanohilo de diámetro  $D = 37 \text{ nm}$  a una temperatura  $T = 300 \text{ K}$ . En la Figura 4.4 se representa la conductividad térmica obtenida para distintos espesores de capa amorfa, expresados como porcentaje del diámetro del nanohilo. Se pone de manifiesto que es suficiente con utilizar una capa rugosa de espesor un 3% del diámetro para obtener una conductividad de un orden de magnitud menor que la conductividad del silicio, en consonancia con [8].

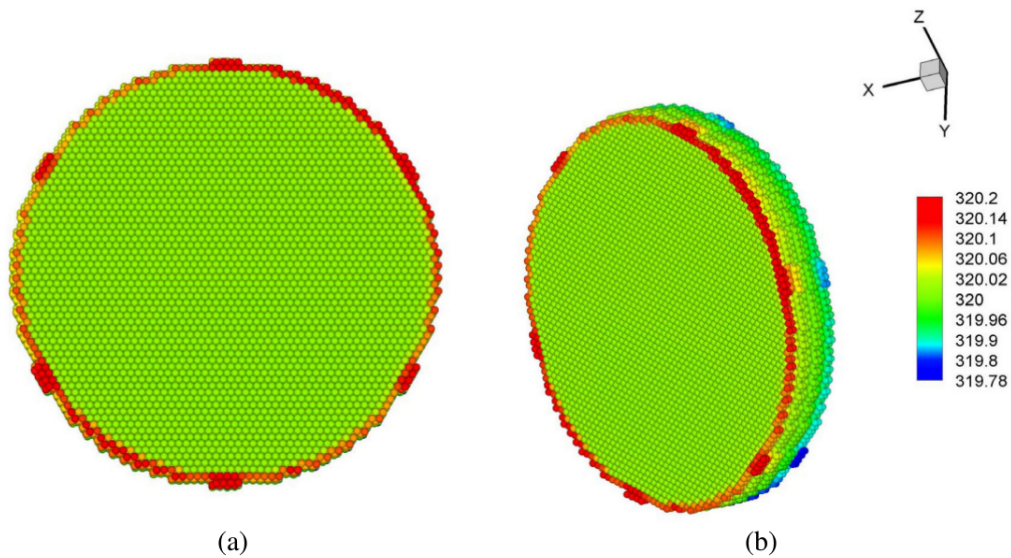


Figura 4.3. Solución del campo térmico para un nanohilo de diámetro  $D = 22 \text{ nm}$ .

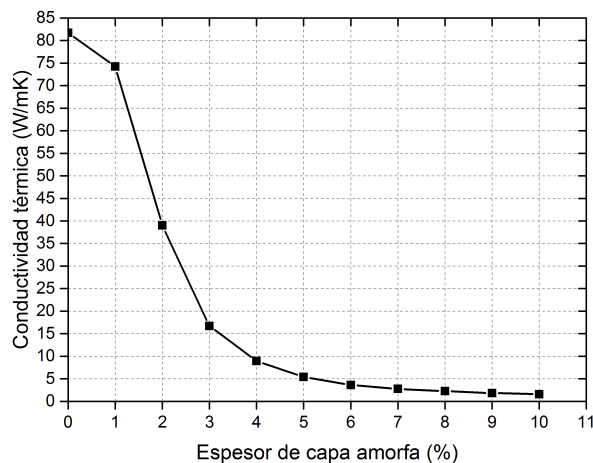


Figura 4.4. Variación de la conductividad térmica con el espesor de capa rugosa.

## 5. Métodos numéricos para la optimización de problemas no lineales

Los métodos numéricos se utilizan para aproximar la solución de una ecuación o conjunto de ecuaciones cuando dicha solución no puede obtenerse de manera algebraica. De forma general, estos métodos consisten en empezar por un punto arbitrario (lo más cercano a la solución posible) y realizar sucesivas iteraciones construyendo una aproximación de la solución en cada una, de modo que cuando se cumplan uno o varios criterios de parada escogidos la aproximación se da por buena. En la literatura se pueden encontrar multitud de métodos numéricos: métodos de Newton [28], gradiente conjugado [29], residuos mínimos generalizados [30], métodos de broyden [31]..., siendo necesario considerar dos criterios a la hora de la selección de uno u otro: convergencia del método y coste de cálculo del mismo.

En este caso concreto, el sistema de ecuaciones a resolver viene dado por la Ecuación 3.31. De forma general se puede escribir como

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0 \quad (5.1)$$

con  $\mathbf{F} : \mathcal{R}^{7N} \rightarrow \mathcal{R}^{7N}$  siendo la derivada del funcional  $\mathcal{F}$  que se quiere minimizar con respecto a las posiciones  $\{\bar{\mathbf{q}}\}$ , las velocidades  $\{\bar{\mathbf{p}}\}$  y las frecuencias  $\{\omega\}$  atómicas. Suponiendo que las velocidades atómicas con nulas  $\{\bar{\mathbf{p}}\} = \{\mathbf{0}\}$ , el sistema que habría que resolver resulta

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \bar{\mathbf{q}}_i} &= \frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{q}}_i} (k_B \{\beta\}^T \{\langle h \rangle_0\}) = 0 \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \omega_i} &= \frac{\partial}{\partial \omega_i} (k_B \{\beta\}^T \{\langle h \rangle_0\}) + \frac{3k_B}{\omega_i} = 0 \end{aligned} \quad (5.2)$$

Por simplicidad, se ha decidido resolver el sistema de forma desacoplada de forma iterativa, de modo que en cada iteración se minimiza primero  $\mathcal{F}$  con respecto a las posiciones  $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \bar{\mathbf{q}}_i} = 0$  y posteriormente respecto a las frecuencias  $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \omega_i} = 0$ , hasta que las diferencias entre una iteración y la anterior sean lo suficientemente pequeñas como para dar

por válido el resultado.

A continuación se describen los dos métodos que se han implementado para resolver este sistema de ecuaciones: el método del gradiente conjugado no lineal (NLGG) y el método de relajación dinámica adaptativa (ADR).

### 5.1. Gradiente conjugado no lineal

En el gradiente conjugado no lineal, NLGG por sus siglas en inglés, la solución a la Ecuación 5.2 se busca mediante pasos del tipo

$$\mathbf{q}_a^{i+1} = \mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i \quad (5.3)$$

donde  $\mathbf{d}^i$  es la dirección de búsqueda, dirección en la que la función disminuye, y  $\alpha^i$  es la magnitud del paso en dicha dirección.

Para obtener el valor del parámetro  $\alpha^i$  es necesario encontrar el cero de la expresión  $f'(\mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i)$ . Para ello se utilizará el método de la secante, que evita calcular la segunda derivada de  $f(\mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i)$  aproximándolo por el valor de la primera derivada en dos puntos  $\alpha^i = 0$  y  $\alpha^i = \sigma$ , donde  $\sigma$  tiene un valor pequeño arbitrario

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\alpha^i{}^2} f(\mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i) &\approx \frac{\left[ \frac{d}{d\alpha^i} f(\mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i) \right]_{\alpha^i=\sigma} - \left[ \frac{d}{d\alpha^i} f(\mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i) \right]_{\alpha^i=0}}{\sigma} \\ &= \frac{[f'(\mathbf{q}_a^i + \sigma \mathbf{d}^i)]^T \mathbf{d}^i - [f'(\mathbf{q}_a^i)]^T \mathbf{d}^i}{\sigma} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Entonces, utilizando un desarrollo de Taylor y la expresión presentada se puede aproximar  $f'(\mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i)$  como

$$\frac{d}{d\alpha^i} f(\mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i) \approx [f'(\mathbf{q}_a^i)]^T \mathbf{d}^i + \frac{\alpha^i}{\sigma} \{ [f'(\mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i)]^T \mathbf{d}^i - [f'(\mathbf{q}_a^i)]^T \mathbf{d}^i \} \quad (5.5)$$

Minimizando  $f'(\mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i)$  haciendo su derivada nula se obtiene

$$\alpha_i = -\sigma \frac{[f'(\mathbf{q}_a^i)]^T \mathbf{d}^i}{[f'(\mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i)]^T \mathbf{d}^i - [f'(\mathbf{q}_a^i)]^T \mathbf{d}^i} \quad (5.6)$$

El método de la secante aproxima  $f(\mathbf{q}_a^i + \alpha^i \mathbf{d}^i)$  con una parábola usando la derivada de la función en dos puntos. El valor del parámetro  $\sigma$  puede elegirse arbitrariamente en la primera iteración. En las siguientes, se elegirá como valor  $\sigma^{i+1} = -\alpha^i$ .

Para obtener la dirección  $\mathbf{d}^i$  se utiliza el método de ortogonalización de Gram-Schmidt. Denominando *residuo* a  $\mathbf{r}^i = -f'(\mathbf{q}_a^i)$ , se definen para el paso inicial la dirección como

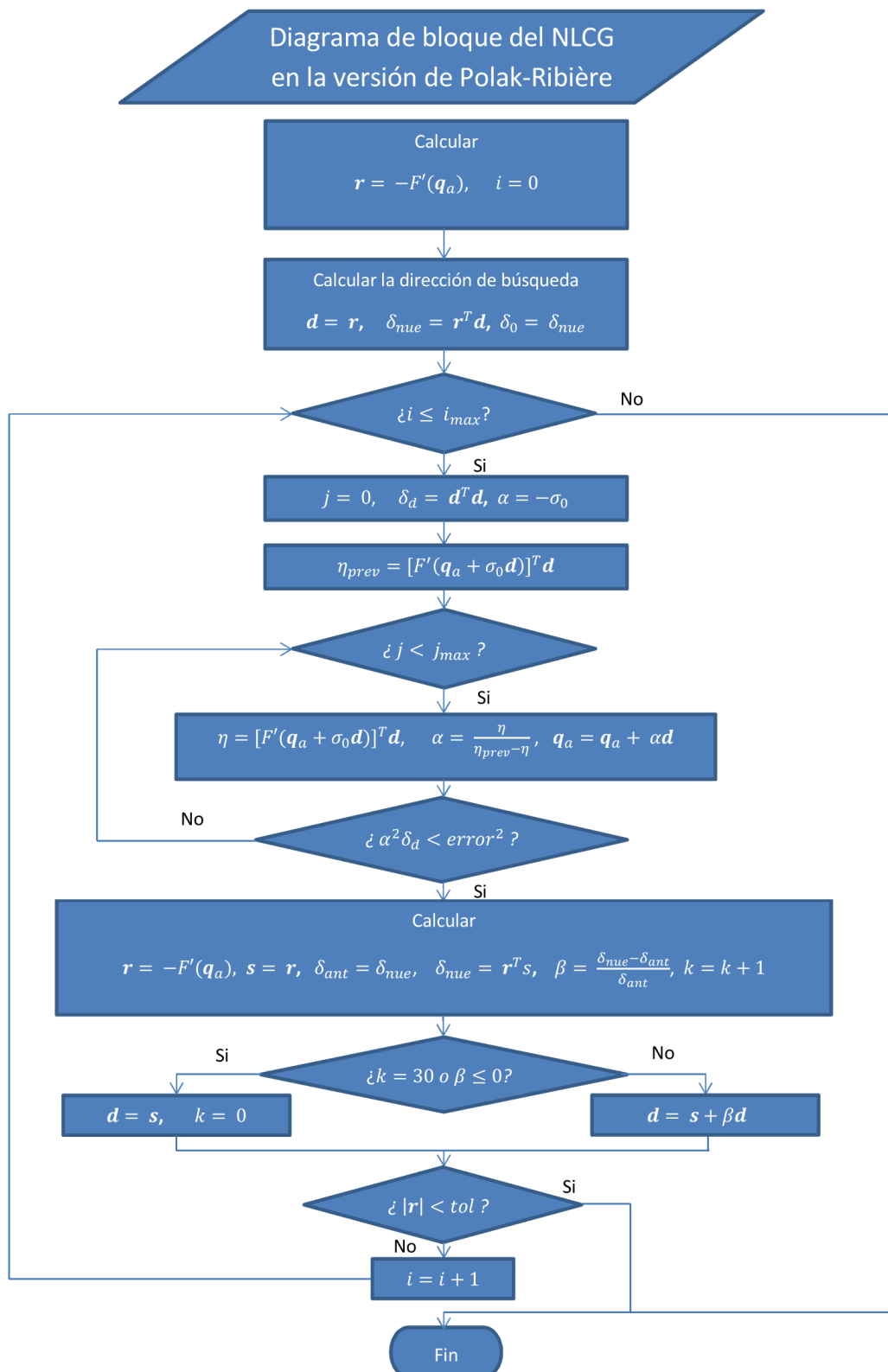


Figura 5.1. Diagrama de bloques del método del gradiente conjugado no lineal.

$$d^0 = r^0 = -f'(\mathbf{q}_a^0) \quad (5.7)$$

y en los siguientes pasos se obtiene una dirección ortogonal a la del paso previo mediante

$$d^{i+1} = r^{i+1} + \beta^{i+1} d^i \quad (5.8)$$

En el gradiente conjugado lineal, hay diferentes expresiones para el parámetro  $\beta$ , pero éstas no son válidas para el NLCG. Todavía se está investigando en busca de la mejor elección para la expresión de este parámetro, pero dos de las más usadas son la fórmula de Fletcher-Reeves y la de Polak-Ribière

$$\beta^{i+1}{}^{FR} = \frac{\mathbf{r}^{i+1T} \mathbf{r}^{i+1}}{\mathbf{r}^{iT} \mathbf{r}^i}, \quad \beta^{i+1}{}^{PR} = \frac{\mathbf{r}^{i+1T} (\mathbf{r}^{i+1} - \mathbf{r}^i)}{\mathbf{r}^{iT} \mathbf{r}^i} \quad (5.9)$$

El método de Fletcher-Reeves converge si el punto de inicio está lo suficientemente cercano al mínimo buscado, mientras que el método de Polak-Ribière puede no converger en casos raros. Sin embargo, Polak-Ribière converge más rápidamente normalmente, y es el método que se utilizará en este trabajo. En la Figura 5.1 se presenta un diagrama de bloques completo del método implementado.

## 5.2. Relajación dinámica adaptativa

Desde hace tres décadas, el método de Relajación Dinámica Adaptativa, ADR por sus siglas en inglés, se ha estado usando para resolver ecuaciones no lineales en el método de los elementos finitos con buenos resultados en aplicaciones como los problemas de hiperelasticidad. El método está basado en la siguiente idea: supóngase que se quieren encontrar los ceros de un vector de fuerza. Entonces, la idea es reemplazar por una ecuación diferencial de segundo orden de la forma

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{C}\dot{\mathbf{q}} + \mathbf{F}(\mathbf{q}_a) = \{0\} \quad (5.10)$$

La ecuación introduce unas matrices de pseudomasa y pseudoamortiguamiento,  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{C}$  respectivamente. Estas matrices son equivalentes a las de masa y amortiguamiento en el caso de un problema masa-muelle-amortiguador. Sin embargo, las matrices  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{C}$  no incluyen cantidades física del problema. Por lo tanto, cuando se alcanza la solución estacionaria del problema, ésta coincide con la solución de la ecuación original. Entonces, se puede usar un integrador temporal para resolver la ecuación y calcular las posiciones de equilibrio de los átomos. La principal ventaja de este método es que las matrices  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{C}$  pueden ser modificadas para asegurar la convergencia óptima del problema y que el tiempo necesario para la integración viene determinado por la rutina de evaluación de las fuerzas.

En este trabajo se utiliza un integrador temporal explícito con un esquema de diferencias finitas, por su simplicidad en la implementación y porque su gran estabilidad en la integración de ecuaciones de segundo orden. Específicamente, se utiliza un método de

diferencias centrales con estación intermedia. De este modo, las velocidades se definen en el punto medio del paso de tiempo y la aproximación para las derivadas temporales son

$$\dot{\mathbf{q}}_a^{n+\frac{1}{2}} = \frac{1}{h} (\mathbf{q}_a^{n+1} - \mathbf{q}_a^n) \quad (5.11)$$

$$\ddot{\mathbf{q}}_a^n = \frac{1}{h} (\dot{\mathbf{q}}_a^{n+\frac{1}{2}} - \dot{\mathbf{q}}_a^{n-\frac{1}{2}}) \quad (5.12)$$

donde  $h$  es el incremento de tiempo fijado. El vector de velocidad para computar la fuerza amortiguadora se puede estimar como

$$\dot{\mathbf{q}}_a^n = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{q}}_a^{n+\frac{1}{2}} - \dot{\mathbf{q}}_a^{n-\frac{1}{2}}) \quad (5.13)$$

Introduciendo las Ecuaciones 5.12 y 5.13 en 5.10 y reagrupando términos en la Ecuación 5.11, se llega a que la velocidad y el desplazamiento en el siguiente paso de tiempo son

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{q}}_a^{n+\frac{1}{2}} &= \left( \frac{2-ch}{2+ch} \right) \dot{\mathbf{q}}_a^{n-\frac{1}{2}} + \left( \frac{2h}{2+ch} \right) \mathbf{M}^{-1} (\mathbf{F}_{ext}^n - \mathbf{F}_{int}^n) \\ \mathbf{q}_a^{n+1} &= \mathbf{q}_a^n + h \dot{\mathbf{q}}_a^{n+\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5.14)$$

donde la inversa de la matriz  $\mathbf{M}$  se calcula de forma trivial al ser  $\mathbf{M}$  una matriz diagonal. La ecuación anterior nos da el proceso iterativo para calcular  $\mathbf{q}_a$ , pero el paso inicial no está determinado. Dado que  $\dot{\mathbf{q}}_a^0$  y  $\mathbf{q}_a^0$  son conocidos, se puede obtener la siguiente relación

$$\dot{\mathbf{q}}_a^{\frac{1}{2}} = \frac{h}{2} \mathbf{M}^{-1} (\mathbf{F}_{ext}^n - \mathbf{F}_{int}^n) + \frac{1}{2} (2-ch) \dot{\mathbf{q}}_a^0 \quad (5.15)$$

El algoritmo de integración queda así completo a falta de determinar los parámetros de integración, como  $\mathbf{M}$ ,  $c$  y  $h$ .

Para calcular cada componente diagonal de la matriz  $\mathbf{M}$  se utiliza la siguiente expresión

$$M_{ii} \geq \frac{h^2}{4} \sum_{j=1}^N |K_{ij}| \quad (5.16)$$

donde  $\mathbf{K}$  es la matriz global de rigidez, que en general es muy difícil de obtener para sistemas atómicos. En su lugar, se podría calcular la matriz cuasi-armónica de rigidez de cada nodo como en [32], pero en este trabajo se ha optado por utilizar  $M_{ii} = m$ , donde  $m$  es un parámetro que se estima con la ayuda de la matriz cuasi-armónica de rigidez. Por otro lado,  $h$  es el paso de tiempo y normalmente toma el valor  $h = 1,0$  y  $N$  es el número de filas de la matriz  $\mathbf{K}$ . El coeficiente de amortiguamiento se calcula como

$$c \approx 2\sqrt{\lambda_0} \quad (5.17)$$



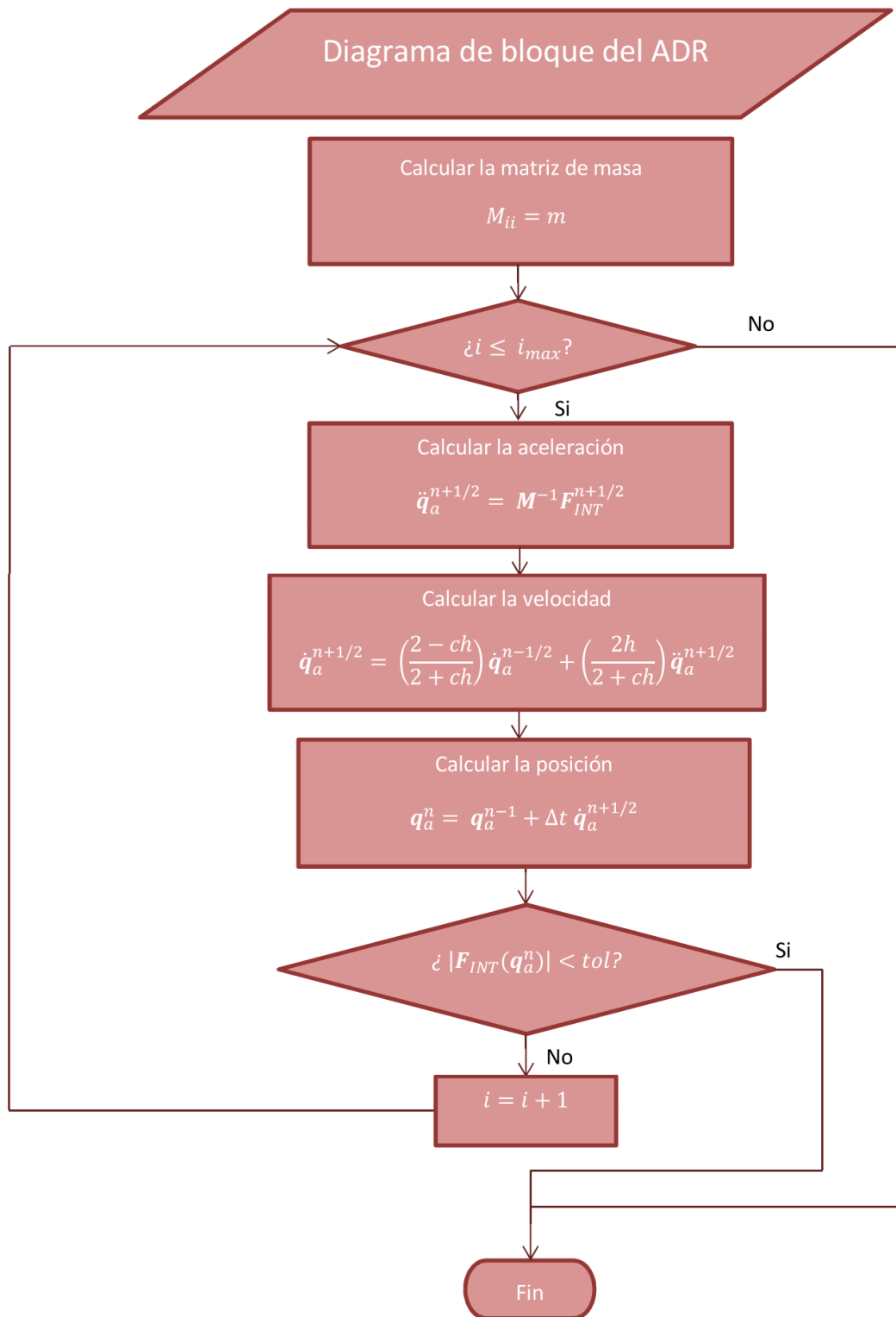


Figura 5.2. Diagrama de bloques del método del relajación dinámica adaptativa.

donde  $\lambda_0$  es el menor autovalor de la matriz de  $\mathbf{K}$  y se calcula como

$$\lambda_0 \approx \frac{\mathbf{W}_n^T \mathbf{S}^n \mathbf{W}_n}{\mathbf{W}_n^T \mathbf{M}^n \mathbf{W}_n} \quad (5.18)$$
$$S_{ii}^n = \frac{F_{int}^t - F_{int}^{t-1}}{h \dot{\mathbf{q}}_i^{t-\frac{1}{2}}}$$

donde  $\mathbf{W}$  es una matriz de peso elegida (en este caso la matriz identidad) y  $S_{ii}^n$  es el componente  $ii$  de la matriz de rigidez direccional.

En la Figura 5.2 se presenta un diagrama de bloques completo del método implementado.

# 6. Potenciales termodinámicos para el silicio

A la hora de estudiar las propiedades de un material a nivel atómico, los resultados más precisos se obtienen mediante cálculos ab initio, resolviendo la ecuación de Schrödinger, pero la complejidad es alta y el tamaño de la muestra que se puede analizar está muy limitado. Alternativamente, se realizan simulaciones atómicas con métodos como Monte Carlo o dinámica molecular. Estos métodos necesitan un modelo de fuerzas entre los átomos que forman la muestra, los denominados potenciales interatómicos.

Dada la importancia tecnológica del silicio, se han publicado y comparado [33, 34, 35] multitud de potenciales interatómicos para este material, con diferentes grados de sofisticación. A continuación se introducen dos de los más usados: el potencial Stillinger-Weber [36] y el potencial del método modificado del átomo embebido [37], MEAM por sus siglas en inglés. El primero tiene siete parámetros y la energía total de una configuración atómica viene dada por términos de interacción entre dos y tres átomos. El segundo incluye enlaces direccionales y puede aplicarse a sistemas covalentes.

Se presenta la formulación de ambos potenciales y los valores de los parámetros considerados en este estudio. Además, en los Apéndices A y B se recogen las expresiones de las fuerzas y del término de expansión por multipolos presentado anteriormente.

## 6.1. Potencial Stillinger-Weber

La energía potencial del sistema se aproxima como:

$$E = \frac{1}{2} \left[ \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} v_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} v_{jik}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}) \right] \quad (6.1)$$

donde el parámetro  $\epsilon$  se elige de forma que  $f_2$  toma como valor mínimo  $-1$ , y  $\sigma$  se elige para que el valor  $f_2(2^{\frac{1}{6}})$  sea nulo. Además,  $f_3$  posee simetría traslacional y rotacional.

El termino de interacción entre pares se escribe de la forma:

$$v_{ij}(r_{ij}) = \epsilon f_2(r_{ij}/\sigma) \quad (6.2)$$

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - 1)e^{(r-a)^{-1}}, & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (6.3)$$

donde los  $A$ ,  $B$ ,  $p$  y  $a$  toman valores positivos. Esta forma genérica corta la función para  $r = a$  sin discontinuidad en ninguna derivada, siendo esto una ventaja para las aplicaciones en dinámica molecular. A continuación, en la Figura 6.1 se representa el valor de  $f_2$  en función de  $r_{ij}/\sigma$ .

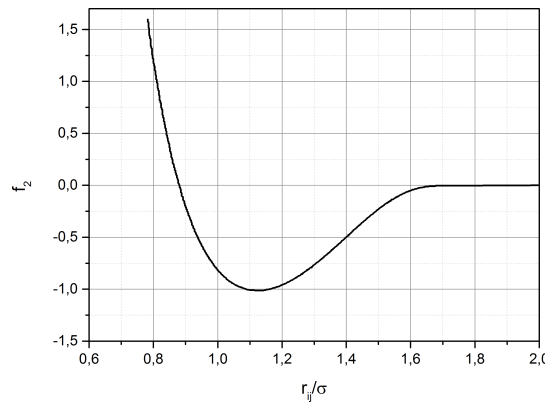


Figura 6.1. Evaluación de la función  $f_2(r_{ij}/\sigma)$ .

Por otro lado, el termino de interacción de tres cuerpos toma la forma

$$v_{jik}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}) = \epsilon f_3(\mathbf{r}_{ij}/\sigma, \mathbf{r}_{ik}/\sigma) \quad (6.4)$$

$$f_3(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (6.5)$$

donde  $\theta_{jik}$  es el ángulo entre  $\mathbf{r}_j$  y  $\mathbf{r}_k$  subtendido al vértice  $i$ . La función  $h$  depende de dos parámetros  $(\lambda, \gamma)$ , y tiene la forma:

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda e^{\gamma(r_{ij}-a)^{-1} + \gamma(r_{ik}-a)^{-1}} \left( \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (6.6)$$

El angulo tetrahédrico ideal  $\theta_t$  es tal que

$$\cos \theta_t = -\frac{1}{3} \quad (6.7)$$

de modo que la parte trigonométrica de la expresión discrimina a favor de pares de enlaces que salen del vértice  $i$  con la geometría deseada.

Los valores utilizados para los parámetros que aparecen en las expresiones anteriores se presentan en la Tabla 6.1, donde se han modificado los valores originales de acuerdo con [38].

A	7.526106281
B	0.6022245584
p	4
a	1.8
$\lambda$	22.4196
$\gamma$	1.20
$\sigma$	0.20951
$\epsilon$	2.1678

Tabla 6.1. Parámetros utilizados para el potencial Stillinger-Weber.

## 6.2. Potencial MEAM

En el formalismo MEAM, la energía total del sistema se aproxima como

$$E = \sum_i \left\{ F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \right\} \quad (6.8)$$

donde  $F_i$  es la función embebida,  $\bar{\rho}_i$  es la densidad electrónica de fondo en el sitio  $i$ , y  $\phi_{ij}(r_{ij})$  es el par de interacción entre átomos  $i$  y  $j$  separados una distancia  $r_{ij}$ , respectivamente.

De forma general, para calcular la energía tienen que ser dadas las expresiones de las funciones  $F_i$  y  $\phi_{ij}(r_{ij})$ . La densidad electrónica de fondo se calcula teniendo en consideración la direccionalidad del enlace. La función embebida  $F_i$  tiene una forma dada, pero no así el término entre pares. En su lugar, se define una estructura de referencia donde los átomos se encuentran en puntos exactos de la red y la energía total por átomo de dicha estructura se estima de la ecuación universal de estado a temperatura cero de Rose. Entonces, el término entre pares se evalúa a partir de valores conocidos de la energía total por átomo y la energía embebida, como una función de la distancia a sus vecinos.

La energía embebida tiene la forma

$$F_i(\bar{\rho}_i) = A_i E_i^0 \bar{\rho}_i \ln \bar{\rho}_i \quad (6.9)$$

donde la energía cohesiva  $E_i^0$  y el parámetro  $A_i$  dependen del tipo de átomo. La densidad electrónica de fondo,  $\bar{\rho}_i$  está compuesta por una parte esférica simétrica,  $\bar{\rho}_i^{(0)}$ , y otras partes angulares,  $\bar{\rho}_i^{(1)}$ ,  $\bar{\rho}_i^{(2)}$ ,  $\bar{\rho}_i^{(3)}$ . Su expresión se escribe como

$$\bar{\rho}_i = \frac{\bar{\rho}_i^{(0)}}{\rho^0} G_i(\Gamma_i) \quad (6.10)$$

donde

$$\Gamma_i = \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} \left( \frac{\bar{\rho}_i^{(k)}}{\bar{\rho}_i^{(0)}} \right)^2 \quad (6.11)$$

$$G(\Gamma) = \frac{2}{1 + e^{-\Gamma}}$$

Las densidades electrónicas parciales vienen dadas por

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_i^{(0)} &= \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) S_{ij} \\ \bar{\rho}_i^{(1)} &= \sum_{\alpha=1}^3 \left[ \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(1)}(r_{ij}) \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \right]^2 \\ \bar{\rho}_i^{(2)} &= \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \left[ \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \frac{r_{ij\alpha} r_{ij\beta}}{r_{ij}^2} S_{ij} \right]^2 - \frac{1}{3} \left[ \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) S_{ij} \right]^2 \\ \bar{\rho}_i^{(3)} &= \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \sum_{\gamma=1}^3 \left[ \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \frac{r_{ij\alpha} r_{ij\beta} r_{ij\gamma}}{r_{ij}^3} S_{ij} \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha=1}^3 \left[ \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \right]^2 \end{aligned} \quad (6.12)$$

donde

$$\bar{\rho}_i^{(k)}(r_{ij}) = \rho_0 e^{\left[ -\beta_i^{(k)} \left( \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right]} \quad (6.13)$$

siendo  $\rho_0$  un factor de escalado,  $\beta^{(h)}$  ajustables y  $r_{ij}^0$  la distancia al primer vecino en el equilibrio para la estructura de referencia.

Como se comentó anteriormente, la función  $\phi_{ij}(r_{ij})$  no se especifica directamente. En su lugar, viene dada por

$$\begin{aligned} \phi_{ij}(r_{ij}) &= \bar{\phi}_{ij}(r_{ij}) S_{ij} \\ \bar{\phi}_{ij}(r_{ij}) &= \frac{2}{Z_{ij0}} \left[ E_i^u(r_{ij}) - F_i(\bar{\rho}^0(r_{ij})) \right] \\ E_i^u(r_{ij}) &= -E_{ij}^0 (1 + a_{ij}^* + d a_{ij}^{*3}) e^{-a_{ij}^*} \\ a_{ij}^* &= \alpha \left( \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \end{aligned} \quad (6.14)$$

donde  $E_i^u(r_{ij})$  es la función universal para una expansión o contracción uniforme en la estructura de referencia.

En cuanto a la función de apantallamiento, está diseñada para que tome el valor  $S_{ij} = 1$  si los átomos  $i$  y  $j$  no están apantallados y dentro de un radio  $r_c$ , mientras que

toma el valor  $S_{ij} = 0$  si están completamente apantallados o fuera del radio de corte. La función es producto de una función de corte y una función de términos de tres cuerpos que considera el resto de átomos del sistema

$$\begin{aligned}
 S_{ij} &= \bar{S}_{ij} f_c \left( \frac{r_c - r_{ij}}{\Delta r} \right) \\
 \bar{S}_{ij} &= \prod_{k \neq i, j} S_{ikj} \\
 S_{ikj} &= f_c \left( \frac{C_{ikj} - C_{min,ikj}}{C_{max,ikj} - C_{min,ikj}} \right) \\
 C_{ikj} &= 1 + 2 \frac{r_{ij}^2 r_{ik}^2 + r_{ij}^2 r_{jk}^2 - r_{ij}^4}{r_{ij}^4 - (r_{ik}^2 - r_{jk}^2)^2} \\
 f_c(x) &= \begin{cases} 1, & x \geq 1 \\ [1 - (1 - x)^4], & 0 < x < 1 \\ 0, & x \leq 0 \end{cases}
 \end{aligned} \tag{6.15}$$

El parámetro  $\Delta r$  controla la distancia sobre la cual el radio de corte es suavizado desde 1 a 0 cerca de  $r_{ij} = r_c$ .

La versión del potencial MEAM utilizada en este trabajo considera hasta segundos vecinos y los valores de los parámetros utilizados vienen dados en la Tabla 6.2.

$E_c$	4.63	$\beta^{(2)}$	0.00
$r_e$	2.35	$\beta^{(3)}$	3.00
$\alpha$	4.90	$t^{(1)}$	1.45
d	0.03	$t^{(2)}$	7.61
A	0.53	$t^{(3)}$	-2.10
$\beta^{(0)}$	3.00	$C_{max}$	2.60
$\beta^{(1)}$	7.5	$C_{min}$	2.75

Tabla 6.2. Parámetros utilizados para el potencial MEAM.

### 6.3. Comparación entre la aproximación de multipolos y la cuadratura de Gauss para el potencial Stillinger-Weber

En este apartado se presenta una comparación entre las dos aproximaciones presentadas en el Capítulo 3 para evaluar las medias de fase de campo medio. En concreto, se compararán los resultados obtenidos a la hora de calcular distintas magnitudes con el potencial Stillinger-Weber, así como los tiempos de cálculo requeridos para ello.

En las Figuras 6.2 y 6.3 se representa la energía de formación, energía por átomo de la red perfecta, y el valor del parámetro de red de equilibrio para distintas temperaturas,

calculado minimizando el potencial  $\mathcal{F}$  respecto al valor del parámetro de red. Se comprueba que apenas hay diferencia entre ambas aproximaciones y, por tanto, ambas son válidas para evaluar el potencial.

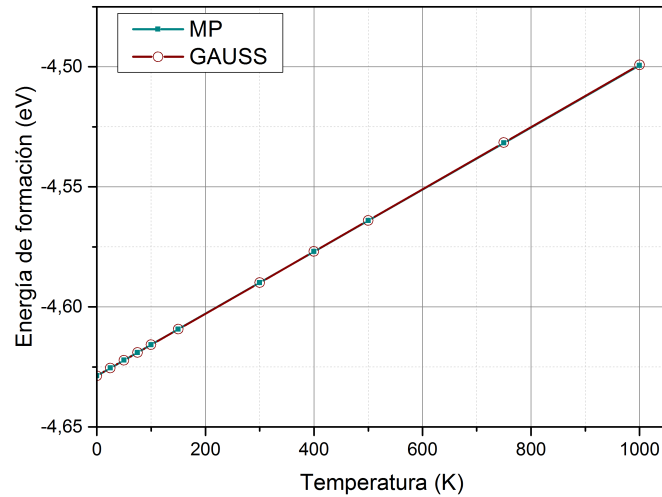


Figura 6.2. Comparación de la energía por átomo de la red perfecta para distintas temperaturas, calculada con el potencial Stillinger-Weber y las dos aproximaciones presentadas: multipolos (MP) y cuadratura de Gauss (GAUSS).

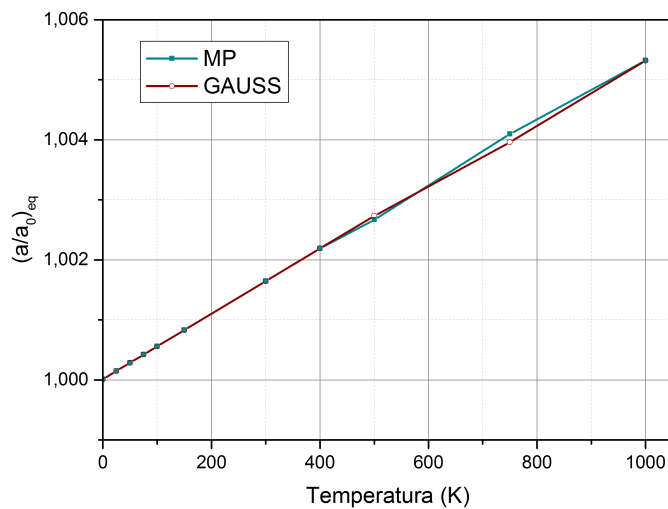


Figura 6.3. Comparación del parámetro de red de equilibrio para distintas temperaturas, calculado con el potencial Stillinger-Weber y las dos aproximaciones presentadas: multipolos (MP) y cuadratura de Gauss (GAUSS).



A continuación se presenta en la Tabla 6.3 la diferencia entre el valor de la energía de formación calculada con ambas aproximaciones para distintas temperaturas y valores del parámetro de red.

$a/a_0$	T = 0 K	T = 50 K	T = 100 K	T = 300 K	T = 500 K	T = 1000 K
0.85	0.0	$4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$
1.0	0.0	0.0	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$4,70 \cdot 10^{-5}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$
1.23	0.0	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$9,40 \cdot 10^{-5}$	$9,19 \cdot 10^{-4}$	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$

**Tabla 6.3.** Diferencia entre la energía de formación, calculada por ambas aproximaciones para distintas temperaturas.

De este modo, considerando que el valor proporcionado por la aproximación por multipolos es el real, el error máximo que se da para los distintos valores del cociente  $a/a_0$  y las distintas temperaturas ensayadas toma un valor de  $err_{max} = 0,696\%$ , un valor que resulta admisible.

En cuanto a las fuerzas, se ha utilizado un cubo con condiciones periódicas de contorno con el átomo que debe estar en el origen desplazado a la posición  $[d, d, d]$  a distintas temperaturas y se ha calculado el módulo de la fuerza del átomo desplazado. En las Tablas 6.4, 6.5 y 6.6 se recogen las fuerzas, dadas en  $eV/\text{\AA}$ , calculadas utilizando cada una de las aproximaciones presentadas (MP y Gauss) de forma analítica (A) y la diferencias entre ellas para distintos valores del desplazamiento  $d$ . Se observa como al aumentar el valor de  $d$  la diferencia entre las aproximaciones aumenta, así como al aumentar la temperatura para un valor de  $d$  fijo.

T	$ FA $ (MP)	$ FA $ (Gauss)	$ FA(MP) - FA(Gauss) $
0	1.808792	1.808792	$2,49 \cdot 10^{-8}$
100	1.808902	1.808895	$6,74 \cdot 10^{-6}$
500	1.809342	1.809174	$1,68 \cdot 10^{-4}$
1000	1.809891	1.809241	$6,5 \cdot 10^{-4}$

**Tabla 6.4.** Fuerza de un átomo calculada con las dos aproximaciones para distintas temperaturas y un valor de desplazamiento  $d = 0,01a$ .

T	$ FA $ (MP)	$ FA $ (Gauss)	$ FA(MP) - FA(Gauss) $
0	0.167930	0.167930	$1,16 \cdot 10^{-13}$
100	0.167891	0.167890	$6,00 \cdot 10^{-7}$
500	0.167735	0.167720	$1,54 \cdot 10^{-5}$
1000	0.167540	0.167478	$6,17 \cdot 10^{-5}$

**Tabla 6.5.** Fuerza de un átomo calculada con las dos aproximaciones para distintas temperaturas y un valor de desplazamiento  $d = 0,001a$ .

En cuanto a los tiempos de cálculo, en las Tablas 6.7-6.9 se presentan los tiempos de cálculo de la energía, la fuerza, donde  $FN_i$  es la fuerza calculada de forma numérica

T	FA  (MP)	FA  (Gauss)	FA(MP) - FA(Gauss)
0	64.98393	64.98393	$3,50 \cdot 10^{-11}$
100	65.05589	65.05599	$9,87 \cdot 10^{-5}$
500	65.34371	65.34617	$2,45 \cdot 10^{-3}$
1000	65.7035	65.71335	$9,85 \cdot 10^{-3}$

**Tabla 6.6.** Fuerza de un átomo calculada con las dos aproximaciones para distintas temperaturas y un valor de desplazamiento  $d = 0,1a$ .

utilizando diferencias centradas, y la frecuencia de equilibrio utilizando distinto número de núcleos

	$E_i$	$F_i$	$FN_i$	$\omega_i$
MP	$5,68 \cdot 10^{-3}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^{-2}$	$6,87 \cdot 10^{-3}$
Gauss	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$4,65 \cdot 10^{-4}$	$6,84 \cdot 10^{-3}$	$4,96 \cdot 10^{-2}$

**Tabla 6.7.** Comparación de los tiempos de cálculo, en segundos, de distintas magnitudes calculadas con el potencial Stillinger-Weber utilizando las dos aproximaciones presentadas, utilizando un solo núcleo.

	$E_i$	$F_i$	$FN_i$	$\omega_i$
MP	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$
Gauss	$3,21 \cdot 10^{-4}$	$5,16 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$

**Tabla 6.8.** Comparación de los tiempos de cálculo, en segundos, de distintas magnitudes calculadas con el potencial Stillinger-Weber utilizando las dos aproximaciones presentadas, utilizando un cuatro núcleos.

	$E_i$	$F_i$	$FN_i$	$\omega_i$
MP	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$3,96 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$
Gauss	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$6,14 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$

**Tabla 6.9.** Comparación de los tiempos de cálculo, en segundos, de distintas magnitudes calculadas con el potencial Stillinger-Weber utilizando las dos aproximaciones presentadas, utilizando ocho núcleos.

Se aprecia que la aproximación por cuadratura de Gauss requiere menor tiempo de cálculo para obtener la energía y la fuerza de un átomo pero tarda mucho más en obtener las frecuencias de equilibrio.

#### 6.4. Comparación entre potenciales en términos energéticos

A continuación, se realiza una comparación entre los dos potenciales presentados donde se calcula la energía y el valor del funcional  $\mathcal{F}$  para distintas temperaturas y distintos valores de la distancia a primer vecino con ambos potenciales. Además, también

se comparan los valores obtenidos para las frecuencias de equilibrio de un cubo  $a \times a \times a$  con condiciones periódicas de contorno, donde  $a$  es el parámetro de red y toma el valor comentado anteriormente, y se comparan también los tiempos de cálculo de energía, fuerzas y frecuencias de equilibrio para el caso del cubo comentado. Todos estos cálculos se llevan a cabo con la aproximación multipolos expuesta anteriormente, puesto que resulta más rápida a la hora de utilizar el potencial MEAM.

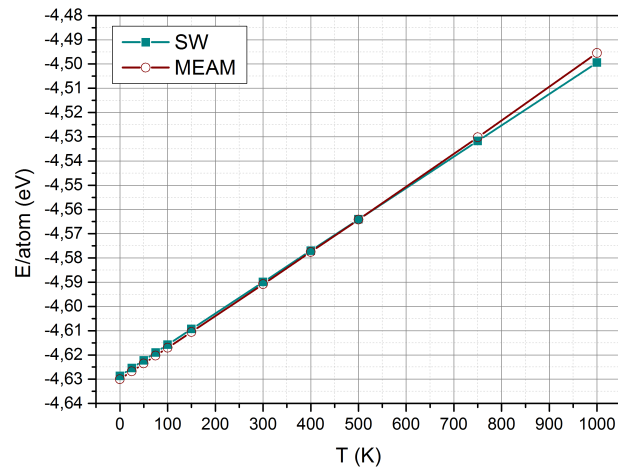


Figura 6.4. Energía por átomo de la red perfecta calculada con los potenciales SW y MEAM para distintas temperaturas usando la aproximación multipolos.

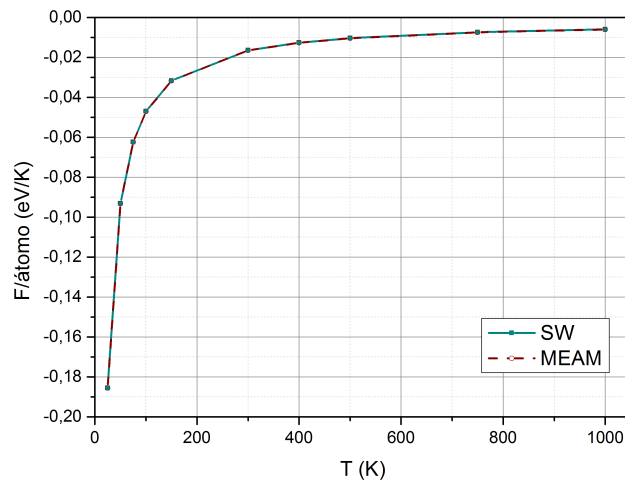


Figura 6.5. Valor del funcional  $\mathcal{F}$  por átomo de la red perfecta calculada con los potenciales SW y MEAM para distintas temperaturas usando la aproximación multipolos.

En primer lugar, en la Figura 6.4 se compara la energía por átomo de la red perfecta frente a la temperatura para ambos potenciales. Se puede observar como la evolución de la energía en ambos casos es la misma y la diferencia entre ambos potenciales es muy pequeña. En concreto, la diferencia entre ambos alcanza el valor de  $\Delta E = 0,004 \text{ eV}$  para la temperatura  $T = 1000 \text{ K}$ . Además, en la Figura 6.5 se compara el valor del funcional  $\mathcal{F}$  por átomo de la red perfecta frente a la temperatura para ambos potenciales.

Además, se presenta en la Figura 6.6 el valor de la energía por átomo de la red para distintos valores del parámetro de red y distintas temperaturas. Como se puede ver, para valores de la distancia a primer vecino ( $nnd$ ) de hasta  $nnd = 2,5 \text{ \AA}$  los potenciales prácticamente coinciden, aumentando la diferencia entre ambos con la temperatura, para luego empezar a diferenciarse. Así mismo, se observa como para valores pequeños de  $nnd$  aparecen también pequeñas diferencias. También se representa en la Figura 6.7 el valor del funcional  $\mathcal{F}$  de nuevo para distintos valores del parámetro de red y distintas temperaturas. En ambos casos se observa como lo señalado para la energía es válido también para el funcional  $\mathcal{F}$ .

En cuanto a las frecuencias de equilibrio, se han calculado con ambos potenciales a distintas temperaturas. En este caso, como ya se vió anteriormente, los resultados no varían al variar la temperatura, por lo que se presentan en la Tabla 6.10.

	SW	MEAM	Diferencia
$\omega_1$	0.080579	0.066766	0.013813
$\omega_2$	0.080579	0.066766	0.013813
$\omega_3$	0.080579	0.066766	0.013813
$\omega_4$	0.080579	0.066766	0.013813
$\omega_5$	0.080579	0.066766	0.013813
$\omega_6$	0.080579	0.066766	0.013813
$\omega_7$	0.080579	0.066766	0.013813
$\omega_8$	0.080579	0.066766	0.013813

**Tabla 6.10.** Valores de las frecuencias óptimas ( $1/fs$ ) de los átomos que componen la muestra, calculados con las potenciales SW y MEAM.

En este caso si se observa una diferencia considerable entre los valores que arrojan ambos potenciales.

En cuanto a los tiempos de cálculo, en las Tablas 6.11-6.13 se presentan los tiempos de cálculo de la energía, la fuerza y la frecuencia de equilibrio utilizando distinto número de núcleos. Se concluye que el potencial Stillinger-Weber requiere mucho menos tiempo de cálculo que el potencial MEAM, siendo la diferencia entre uno y otro de hasta tres órdenes de magnitud.

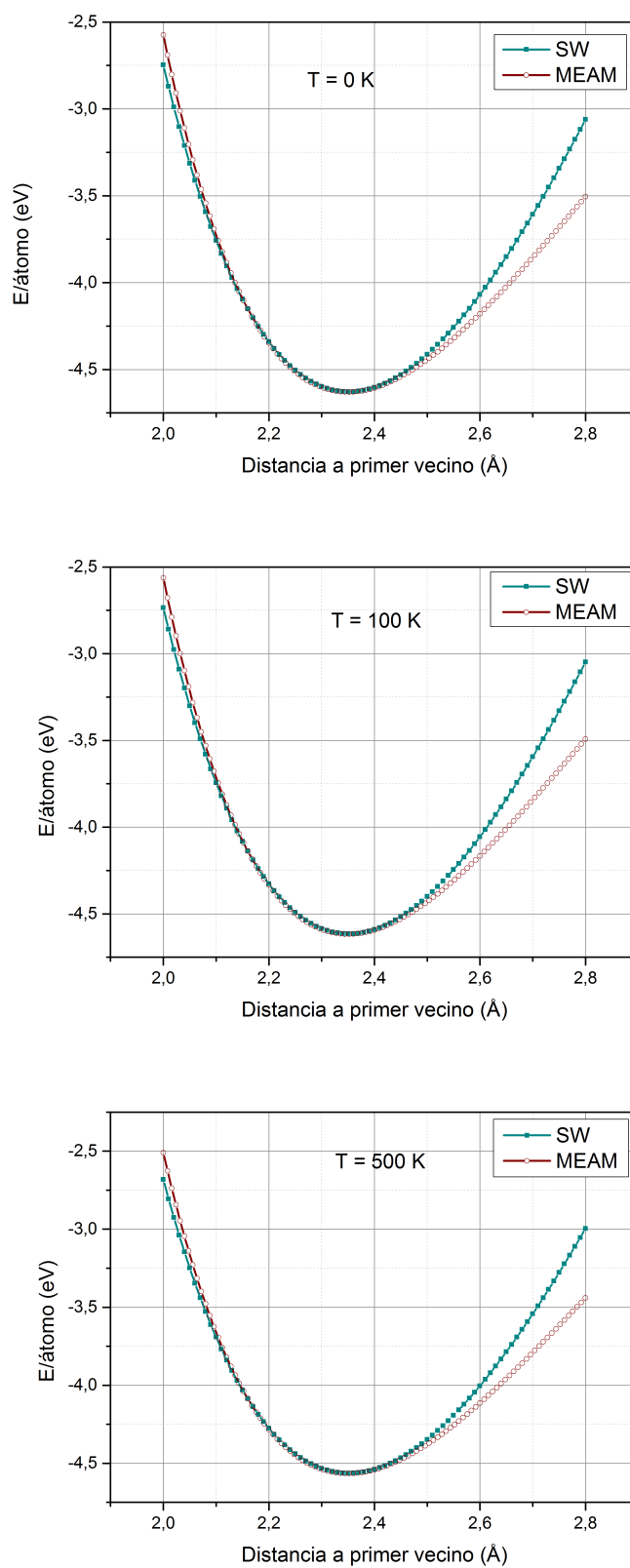


Figura 6.6. Energía por átomo de la red para distintos valores del parámetro de red y distintas temperaturas, calculada con los potenciales SW y MEAM utilizando la aproximación multipolos.

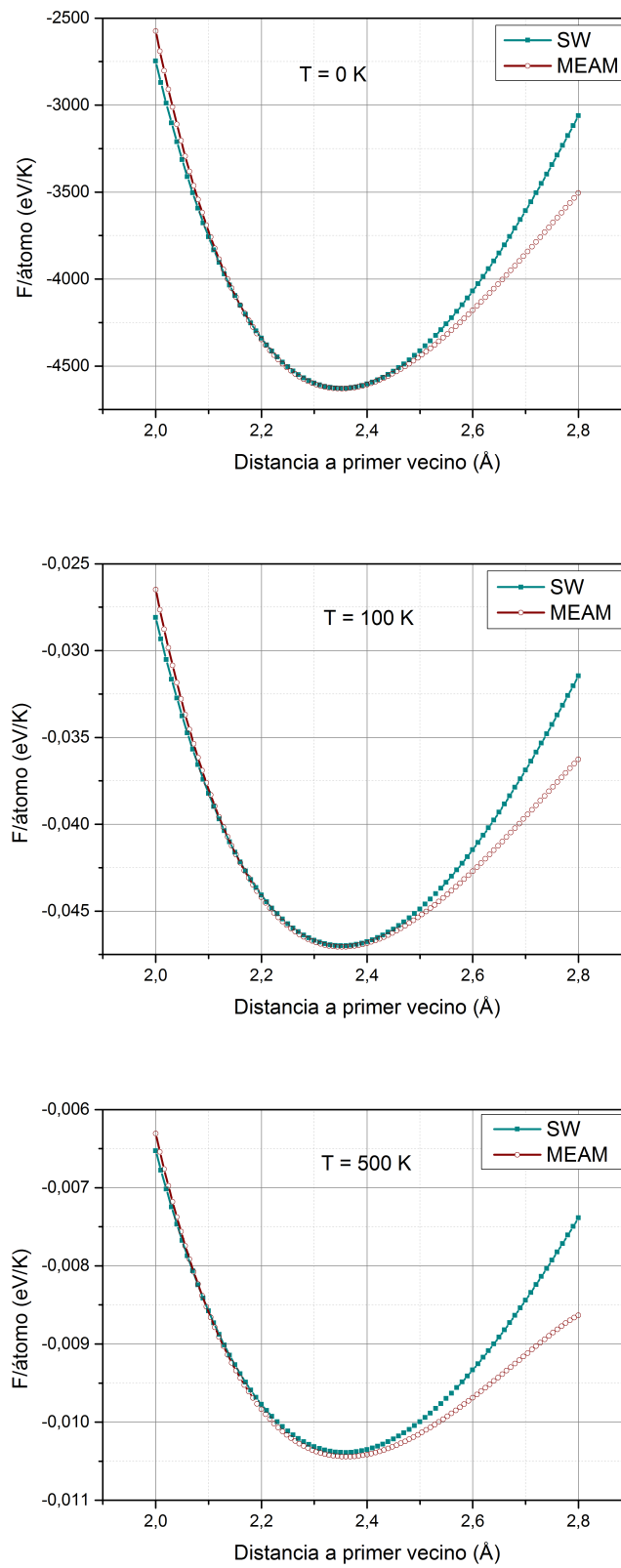


Figura 6.7. Valor del funcional  $\mathcal{F}$  por átomo de la red para distintos valores del parámetro de red y distintas temperaturas, calculada con los potenciales SW y MEAM utilizando la aproximación multipolos.

	$E_i$	$F_i$	$FN_i$	$\omega_i$
SW	$5,68 \cdot 10^{-3}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^{-2}$	$6,87 \cdot 10^{-3}$
MEAM	2,01	5,96	11,4	2,02

**Tabla 6.11.** Comparación de los tiempos de cálculo, en segundos, de distintas magnitudes calculadas con el potencial MEAM y el potencial SW utilizando la aproximación multipolos y un solo núcleo.

	$E_i$	$F_i$	$FN_i$	$\omega_i$
SW	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$
MEAM	$5,56 \cdot 10^{-1}$	6,04	3,24	$5,43 \cdot 10^{-1}$

**Tabla 6.12.** Comparación de los tiempos de cálculo, en segundos, de distintas magnitudes calculadas con el potencial MEAM y el potencial SW utilizando la aproximación multipolos y cuatro núcleos.

## 6.5. Validación de los potenciales para representar el comportamiento del silicio

En esta sección se calculan propiedades del silicio como la matriz de constantes de fuerza, las constantes elásticas y las curvas de dispersión de fonones utilizando ambos potenciales y se comparan estos resultados con otros resultados, tanto experimentales como numéricos, obtenidos por otros grupos de investigación.

### 6.5.1. Matriz de constantes de fuerza

Debido a la periodicidad de las redes cristalinas, la posición de un átomo cualquiera puede expresarse como

$$\mathbf{r} \begin{pmatrix} l \\ j \end{pmatrix} = \mathbf{R}(l) + \mathbf{r}_j \quad (6.16)$$

donde  $\mathbf{R}(l)$  es la posición de un átomo de referencia de la celda a la que pertenece el átomo en cuestión y  $\mathbf{r}_j$  es la posición relativa respecto a dicho átomo de referencia. Además, un pequeño desplazamiento del átomo  $\begin{pmatrix} l \\ j \end{pmatrix}$  se escribirá como  $\mathbf{u} \begin{pmatrix} l \\ j \end{pmatrix} = u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ j \end{pmatrix}$ .

	$E_i$	$F_i$	$FN_i$	$\omega_i$
SW	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$3,96 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$
MEAM	$3,44 \cdot 10^{-1}$	6,11	2,14	$3,79 \cdot 10^{-1}$

**Tabla 6.13.** Comparación de los tiempos de cálculo, en segundos, de distintas magnitudes calculadas con el potencial MEAM y el potencial SW utilizando la aproximación multipolos y ocho núcleos.

La energía potencial de la red  $\Phi$  se puede escribir utilizando un desarrollo de Taylor de la forma

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{l_j} \Phi_\alpha \binom{l}{j} u_\alpha \binom{l}{j} + \frac{1}{2} \sum_{l_j} \sum_{l'_j} \Phi_{\alpha\beta} \binom{l}{j} \binom{l'}{j'} u_\alpha \binom{l}{j} u_\beta \binom{l'}{j'} + O(|\mathbf{u}|^3) \quad (6.17)$$

donde

$$\begin{aligned} \Phi_\alpha \binom{l}{j} &= \left[ \frac{\partial \Phi}{\partial x_\alpha \binom{l}{j}} \right]_{\mathbf{u}=0} \\ \Phi_{\alpha\beta} \binom{l}{j} \binom{l'}{j'} &= \left[ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\alpha \binom{l}{j} \partial x_\beta \binom{l'}{j'}} \right]_{\mathbf{u}=0} \end{aligned} \quad (6.18)$$

La fuerza que actúa sobre el átomo  $\binom{l}{j}$  se puede calcular derivando  $\Phi$  con respecto a  $\mathbf{u}$

$$-\mathbf{F} \binom{l}{j} = \Phi_\alpha \binom{l}{j} + \sum_{l'_j} \Phi_{\alpha\beta} \binom{l}{j} \binom{l'}{j'} u_\beta \binom{l'}{j'} + O(|\mathbf{u}|^2) \quad (6.19)$$

Teniendo en cuenta que en la configuración de equilibrio se da que  $\mathbf{F} \binom{l}{j} = 0$ , la fuerza resulta

$$\mathbf{F} \binom{l}{j} = - \sum_{l'_j} \Phi_{\alpha\beta} \binom{l}{j} \binom{l'}{j'} u_\beta \binom{l'}{j'} \quad (6.20)$$

donde se han despreciado los términos de orden superior. Entonces, la matriz  $\Phi_{\alpha\beta} \binom{l}{j} \binom{l'}{j'}$  representa la fuerza cambiada de signo que aparece en el átomo  $\binom{l}{j}$  en la dirección  $\alpha$  cuando se aplica un desplazamiento unitario en el átomo  $\binom{l'}{j'}$  en la dirección  $\beta$ .

Imponiendo las distintas condiciones de simetría de la red es posible establecer relaciones entre las matrices de los átomos que se encuentran a la misma distancia del átomo de referencia conformando los distintos niveles de vecinos. En el caso de este trabajo se va a considerar hasta segundos vecinos. Las matrices de constantes de fuerza de primeros vecinos para la estructura cúbica de diamante tienen, de acuerdo con [39], la siguiente forma

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \alpha & -\beta & -\beta \\ -\beta & \alpha & \beta \\ -\beta & \beta & \alpha \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \alpha & -\beta & \beta \\ -\beta & \alpha & -\beta \\ \beta & -\beta & \alpha \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \alpha & \beta & -\beta \\ \beta & \alpha & -\beta \\ -\beta & -\beta & \alpha \end{bmatrix}$$

Por otro lado, las matrices correspondientes a segundos vecinos tienen la forma



$$\begin{bmatrix} \mu & \nu & \delta \\ \nu & \mu & \delta \\ \gamma & \gamma & \lambda \end{bmatrix} \quad
\begin{bmatrix} \mu & -\nu & \delta \\ -\nu & \mu & -\delta \\ \gamma & -\gamma & \lambda \end{bmatrix} \quad
\begin{bmatrix} \mu & -\nu & -\delta \\ -\nu & \mu & \delta \\ -\gamma & \gamma & \lambda \end{bmatrix} \quad
\begin{bmatrix} \mu & \nu & -\delta \\ \nu & \mu & -\delta \\ -\gamma & -\gamma & \lambda \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \mu & \delta & \nu \\ \gamma & \lambda & \gamma \\ \nu & \delta & \mu \end{bmatrix} \quad
\begin{bmatrix} \mu & \delta & -\nu \\ \gamma & \lambda & -\gamma \\ -\nu & -\delta & \mu \end{bmatrix} \quad
\begin{bmatrix} \mu & -\delta & -\nu \\ -\gamma & \lambda & \gamma \\ -\nu & \delta & \mu \end{bmatrix} \quad
\begin{bmatrix} \mu & -\delta & \nu \\ -\gamma & \lambda & -\gamma \\ \nu & -\delta & \mu \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \lambda & \gamma & \gamma \\ \delta & \mu & \nu \\ \delta & \nu & \mu \end{bmatrix} \quad
\begin{bmatrix} \lambda & \gamma & -\gamma \\ \delta & \mu & -\nu \\ -\delta & -\nu & \mu \end{bmatrix} \quad
\begin{bmatrix} \lambda & -\gamma & \gamma \\ -\delta & \mu & -\nu \\ \delta & -\nu & \mu \end{bmatrix} \quad
\begin{bmatrix} \lambda & -\gamma & -\gamma \\ -\delta & \mu & \nu \\ -\delta & \nu & \mu \end{bmatrix}$$

En este trabajo se han calculado las 7 constantes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  y  $\lambda$ ) utilizando los dos potenciales presentados. En la Tabla 6.14 se comparan los resultados obtenidos con los valores calculados mediante primeros principios [40].

Constante	SW	MEAM	Ab initio
$\alpha$	-7.8115	-5.4678	-5.47
$\beta$	-4.9131	-4.1257	-3.88
$\mu$	-0.1207	-0.368	-0.35
$\nu$	-0.1207	-0.3128	-0.29
$\delta$	0.2415	0.3776	0.68
$\gamma$	-0.2415	-0.3776	-0.68
$\lambda$	0.4831	0.0103	0.17

**Tabla 6.14.** Comparación de los valores de las constantes de fuerza para primeros y segundos vecinos del silicio calculadas con distintos métodos. Los valores están dados en  $10^4 \text{ dyn/cm}$ .

Se puede comprobar como el potencial MEAM es el que ofrece unos resultados más cercanos a los obtenidos mediante primeros principios. Además, se han calculado las constantes elásticas del silicio, utilizando las constantes de fuerza calculadas, para comparar también la validez de ambos potenciales. En concreto, las constantes elásticas se pueden calcular a partir de las constantes de fuerzas mediante las expresiones de la Ecuación 6.21

$$\begin{aligned}
c_{11} &= -(\alpha + 8\mu)/a \\
c_{12} &= (\alpha - 2\beta + 4\mu - 8\nu + 4\lambda)/a \\
c_{44} &= (-\alpha - 4\mu - 4\lambda + \beta^2/\alpha)/a
\end{aligned} \tag{6.21}$$

donde  $a$  es el parámetro de red y toma el valor ya mencionado. A continuación, se presenta en la Tabla 6.15 una comparación entre los valores de las constantes elásticas obtenidas con los potenciales presentados, con el método de primeros principios usado en la comparación anterior y con los valores experimentales [41]

Constante	SW	MEAM	Ab initio	Experimental
$c_{11}$	161.6	154.9	152.3	165.7
$c_{12}$	81.6	71.0	71.6	63.9
$c_{44}$	60.3	69.7	63.3	79.6

**Tabla 6.15.** Comparación de los valores de las constantes elásticas del silicio calculadas con distintos métodos. Los valores están dados en *GPa*.

Se observa como de nuevo el potencial MEAM presenta la mejor aproximación a los valores experimentales.

### 6.5.2. Matriz dinámica

Utilizando la matriz de constantes de fuerza definida en la sección la ecuación de movimiento del átomo ( $j$ ) se puede escribir como

$$m_j \ddot{u}_\alpha(j) + \sum_{l'j'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & -l' \\ j & j' \end{pmatrix} u_\beta(j') = 0 \quad (6.22)$$

donde  $m_j$  es la masa del átomo  $j$  en la celda.

Considerando la variable reducida

$$w_\alpha(j) = m_j^{1/2} u_\alpha(j) \quad (6.23)$$

la Ecuación 6.22 resulta

$$\ddot{w}_\alpha(j) + \sum_{l'j'} D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & -l' \\ j & j' \end{pmatrix} w_\beta(j') = 0 \quad (6.24)$$

donde

$$D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & -l' \\ j & j' \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_j m_{j'}}} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & -l' \\ j & j' \end{pmatrix} \quad (6.25)$$

es la matriz dinámica.

Ensayando una solución del tipo

$$w_\alpha \begin{pmatrix} l \\ j \end{pmatrix} = W_\alpha(j) e^{i\omega t} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}(j)} \quad (6.26)$$

se tiene

$$\omega^2 W_\alpha \begin{pmatrix} l \\ j \end{pmatrix} = \sum_{l'j'} D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & -l' \\ j & j' \end{pmatrix} W_\beta(j') e^{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(j) - \mathbf{r}(j')]} \quad (6.27)$$

resultando un problema de autovalores y autovectores.

En el silicio la red está compuesta por dos tipos de átomos, uno por cada una de las dos redes FCC que se entrecruzan, de modo que la matriz dinámica tiene la expresión

$$D(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} D_{AA}(\mathbf{k}) & D_{AB}(\mathbf{k}) \\ D_{BA}(\mathbf{k}) & D_{AA}(\mathbf{k}) \end{bmatrix}$$

Resolviendo el problema de autovalores y autovectores planteado en la Ecuación 6.27 se obtienen las frecuencias de vibración para distintos valores del vector de onda  $\mathbf{k}$  para cada uno de los 6 modos de vibración, 3 por cada tipo de átomo. En el caso del silicio, considerando que el átomo de referencia es de tipo *A*, todos los primeros vecinos serán del tipo *B* y todos los segundos vecinos serán del tipo *A*. De este modo, las submatrices que forman la matriz dinámica serán de la forma

$$\begin{aligned} D_{AA}(\mathbf{k}) &= \Phi_0 + \sum_{i \in \Omega_1} \Phi_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \\ D_{AB}(\mathbf{k}) &= D_{BA}(\mathbf{k}) = \sum_{i \in \Omega_2} \Phi_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad (6.28)$$

donde  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$  son los conjuntos de primeros y segundos vecinos respectivamente.

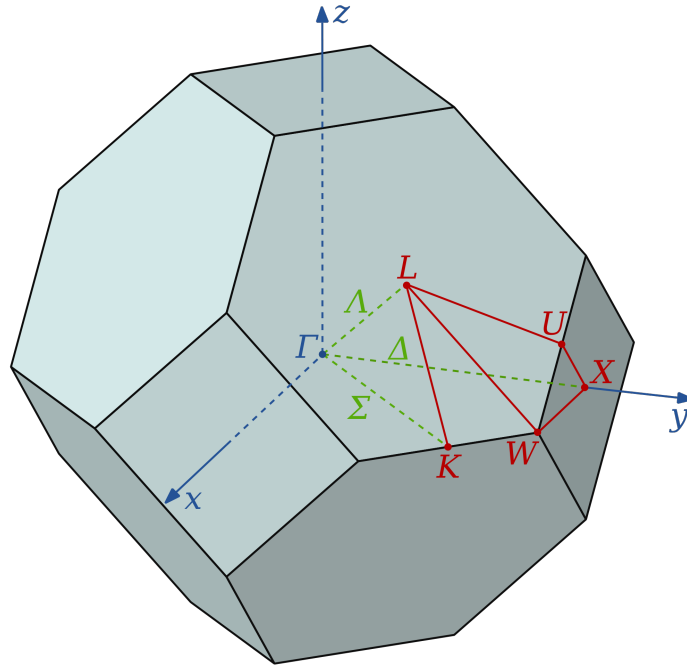
### 6.5.3. Dispersión de fonones

La relación  $\omega(\mathbf{k})$  se conoce como relación de dispersión y es muy útil a la hora de estudiar procesos de transporte puesto que contiene información de la forma en la que vibra la red. Debido a la periodicidad de la red, esta relación solo es necesaria calcularla dentro de una pequeña zona conocida como *Primera Zona de Brillouin*, de modo que los valores del vector de onda que se estudian son los contenidos en esta zona. Además, se estudian normalmente direcciones de alta simetría, que vienen definidas generalmente por una serie de puntos característicos.

La *Primera Zona de Brillouin* para el caso del silicio se muestra en la Figura 6.8. Las posiciones de los puntos de alta simetría señalados en la figura se presentan a continuación

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} X = \frac{2\pi}{a} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} L = \frac{2\pi}{a} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$W = \frac{2\pi}{a} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{bmatrix} K = \frac{2\pi}{a} \begin{bmatrix} \frac{3}{4} \\ \frac{3}{4} \\ 0 \end{bmatrix} U = \frac{2\pi}{a} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \end{bmatrix}$$



**Figura 6.8.** Primera zona de Brillouin en la estructura cúbica del diamante.

En esta estructura, las líneas de simetría a lo largo de las cuales se estudia la dispersión son estas tres

$$\begin{aligned} \Delta: \quad \mathbf{k} &= \frac{2\pi}{a}(\xi, 0, 0) & 0 < \xi < 1 \\ \Lambda: \quad \mathbf{k} &= \frac{2\pi}{a}(\xi, \xi, \xi) & 0 < \xi < \frac{1}{2} \\ \Sigma: \quad \mathbf{k} &= \frac{2\pi}{a}(\xi, \xi, 0) & 0 < \xi < 1 \end{aligned} \quad (6.29)$$

De esta forma se han obtenido las curvas de fonones para ambos potenciales. Además, para el caso del potencial Stillinger-Weber se han considerado dos modelos: uno hasta primeros vecinos y otro hasta segundos. En las Figuras 6.9, 6.10 y 6.11 se comparan los resultados obtenidos con resultados experimentales [42, 43]. Se observa como ambos potenciales captan bien la tendencia y las magnitudes observadas en los experimentos, aunque presentan mayor rigidez.

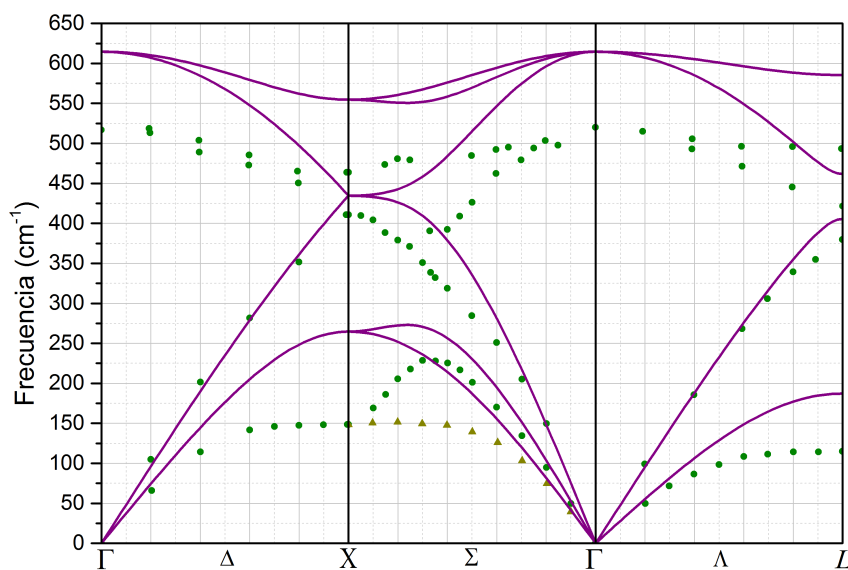


Figura 6.9. Curva de dispersión de fonones obtenida con un modelo hasta primeros vecinos del potencial Stillinger-Weber (línea continua) frente a resultados experimentales (círculos [43], triángulos [42]).

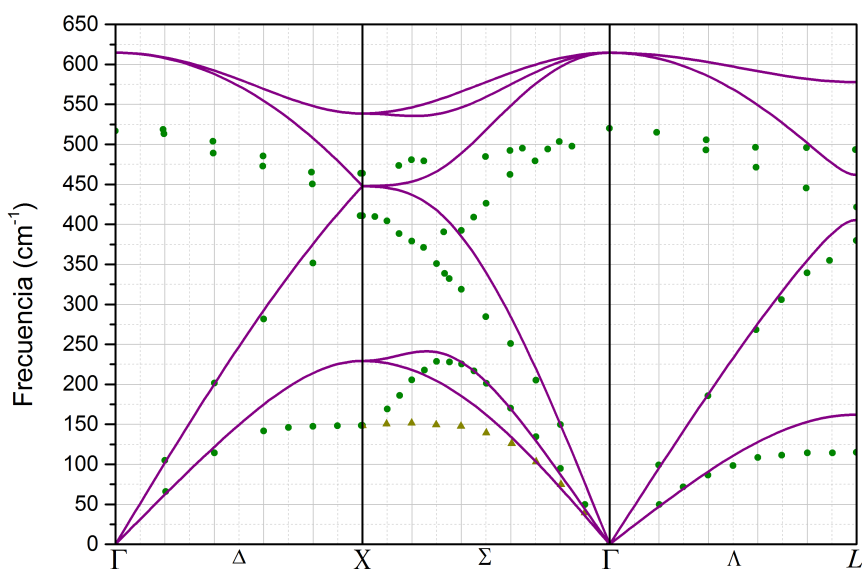


Figura 6.10. Curva de dispersión de fonones obtenida con un modelo hasta segundos vecinos del potencial Stillinger-Weber (línea continua) frente a resultados experimentales (círculos [43], triángulos [42]).

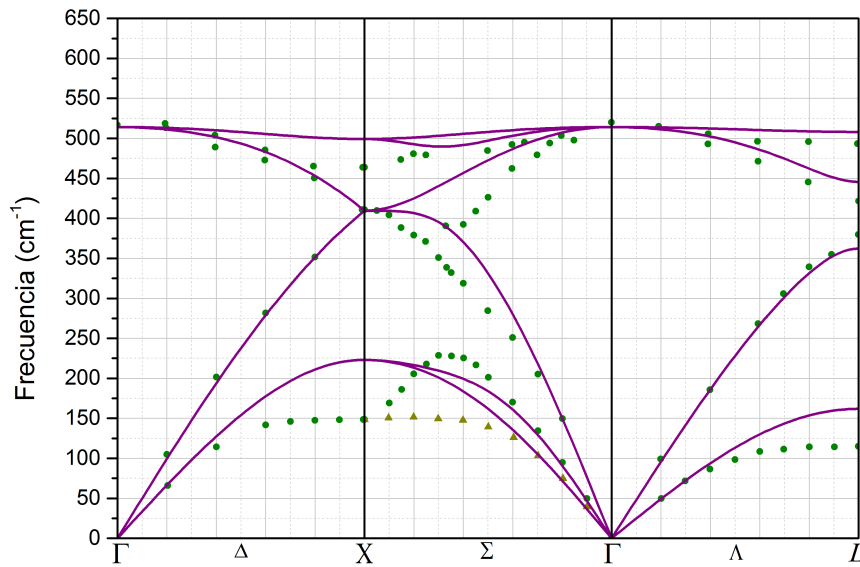


Figura 6.11. Curva de dispersión de fonones obtenida con un modelo hasta segundos vecinos del potencial MEAM (línea continua) frente a resultados experimentales (círculos [43], triángulos [42]).

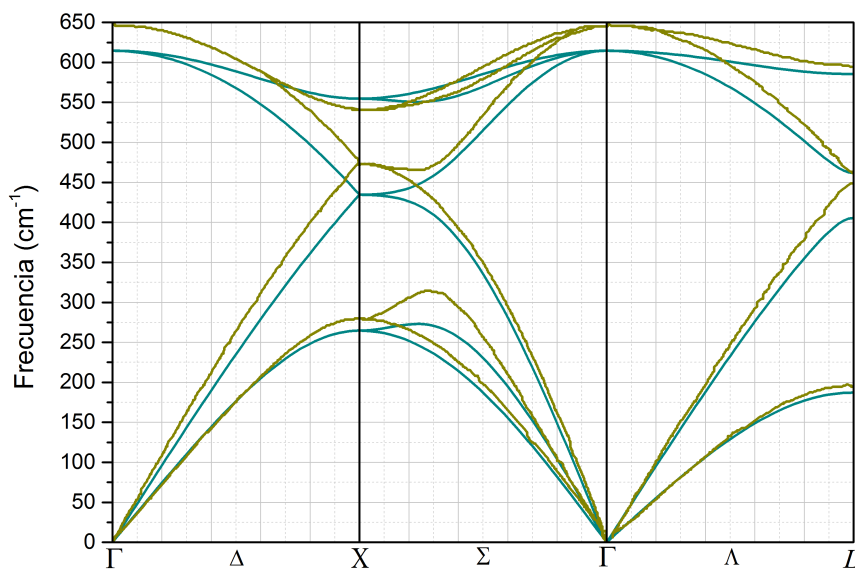
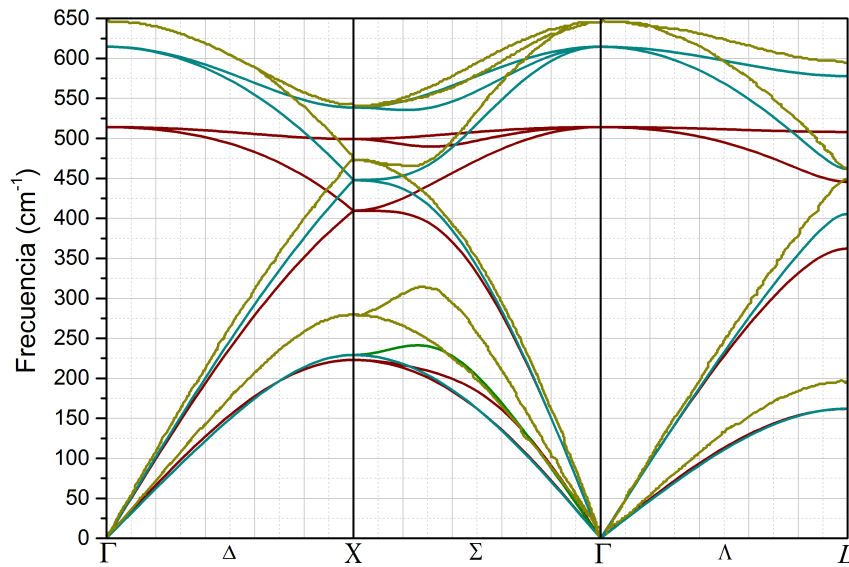


Figura 6.12. Curva de dispersión de fonones obtenida con un modelo hasta primeros vecinos del potencial Stillinger-Weber (azul) frente a resultados obtenidos en [33] (amarillo).



**Figura 6.13.** Curvas de dispersión de fonones obtenida con un modelo hasta segundos vecinos del potencial Stillinger-Weber (azul) y del potencial MEAM (rojo) frente a resultados obtenidos en [33] (amarillo).

Por último se comparan los resultados obtenidos en este estudio con otros resultados computacionales obtenidos con dinámica de red en [44], utilizando el potencial EDIP (Environment Dependent Interatomic Potential)[33]. En la Figura 6.12 se comparan los resultados obtenidos con el modelo hasta primeros vecinos del potencial Stillinger-Weber con los de la fuente citada, mientras que en la Figura 6.13 se comparan los resultados del modelo hasta segundos vecinos de los potenciales utilizados en este estudio con los de la fuente.

Se comprueba así que los resultados obtenidos con la misma metodología aquí empleada y distinto potencial presentan resultados similares a los presentados anteriormente.

## 7. Conclusiones y trabajos futuros

---

En este trabajo se ha aplicado una teoría termodinámica estadística de no equilibrio para el estudio de procesos termomecánicos en materiales a escala nanoscópica. Se ha presentado un modelo simple para calcular la conductividad térmica en nanohilos de silicio, se han ajustado los coeficientes empíricos de dicho modelo y se han comparado los resultados del mismo con otros resultados experimentales, quedando demostrada la capacidad del mismo para reproducir el comportamiento de este nanomaterial.

También se han presentado dos potenciales interatómicos de amplia utilización para el estudio termomecánico del silicio y dos métodos numéricos para la resolución de sistemas de ecuaciones no lineales que se utilizan para resolver los sistemas que aparecen en la teoría comentada.

Para la validación de la teoría y los potenciales presentados se ha obtenido distintas magnitudes físicas como la energía de formación, las constantes de fuerza, las constantes elásticas o las curvas de dispersión de fonones y se han comparado ambos potenciales entre sí y con otros resultados tanto experimentales como numéricos, poniéndose de manifiesto la idoneidad tanto de la teoría como de los potenciales para su utilización en procesos termomecánicos en silicio.

Los posibles trabajos futuros se centran principalmente en las siguientes líneas:

- Construcción de un modelo más complejo para el estudio de conductividad térmica en nanohilos de silicio que involucre la utilización de los potenciales presentados.
- Estudio de la influencia de defectos en las propiedades termomecánicas de nanohilos de silicio.
- Estudio del comportamiento de otras estructuras como las nanopartículas de silicio.
- Aplicación de la teoría presentada a otros materiales de interés tecnológico y actualidad como el grafeno.



# A. Apéndice A

## A.1. Derivadas del potencial Stillinger-Weber

Conociendo la expresión de la energía para el potencial Stillinger-Weber

$$E = \frac{1}{2} \left[ \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} v_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i,j} v_{jik}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}) \right] \quad (\text{A.1})$$

, la fuerza se puede escribir entonces como

$$\mathbf{f}_i = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{-1}{2} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{\partial v_{ij}(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{j \neq i} \frac{\partial v_{ij}(r_{ji})}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i,j} \frac{\partial v_{jik}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik})}{\partial \mathbf{r}_i} + 2 \cdot \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i,j} \frac{\partial v_{jik}(\mathbf{r}_{ji}, \mathbf{r}_{jk})}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \quad (\text{A.2})$$

### A.1.1. Derivadas del término $v_{ij}(r_{ij})$

$$\frac{\partial v_{ij}(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial v_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \mathbf{r}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = - \frac{\partial v_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial v_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = -\epsilon \frac{A}{\sigma} e^{\left(\frac{r_{ij}}{\sigma} - a\right)^{-1}} \left[ p \frac{B}{\sigma} \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{\sigma}\right)^{-p-1} + \left[ B \left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right)^{-p} - 1 \right] \left(\frac{1}{\frac{r_{ij}}{\sigma} - a}\right)^2 \right] \quad (\text{A.4})$$

A.1.2. Derivadas del término  $v_{ij}(r_{ji})$ 

$$\frac{\partial v_{ij}(r_{ji})}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial v_{ij}(r_{ji})}{\partial r_{ji}} \frac{\partial r_{ji}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial v_{ij}(r_{ji})}{\partial r_{ji}} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial v_{ij}(r_{ji})}{\partial r_{ji}} = \frac{\partial v_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (\text{A.6})$$

A.1.3. Derivadas del término  $v_{jik}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik})$ 

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_{jik}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik})}{\partial \mathbf{r}_i} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left[ e^{\gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] e^{\gamma \left( \frac{r_{ik}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \left[ \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right]^2 + \\ &+ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left[ e^{\gamma \left( \frac{r_{ik}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] e^{\gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \left[ \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right]^2 + \\ &+ e^{\gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1}} e^{\gamma \left( \frac{r_{ik}}{\sigma} - a \right)^{-1}} 2 \left[ \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right] \frac{\partial \cos \theta_{jik}}{\partial \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left[ e^{\gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] &= \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \left[ e^{\gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \\ &= \left[ \frac{\gamma}{\sigma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^2} e^{\gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left[ e^{\gamma \left( \frac{r_{ik}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] &= \frac{\partial}{\partial r_{ik}} \left[ e^{\gamma \left( \frac{r_{ik}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_i} = \\ &= \left[ \frac{\gamma}{\sigma \left( \frac{r_{ik}}{\sigma} - a \right)^2} e^{\gamma \left( \frac{r_{ik}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial \cos \theta_{jik}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{-1}{r_{ij} r_{ik}} \left[ \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{r}_{ik} \right] + \left[ \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} + \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}^2} \right] \cos \theta_{jik} \quad (\text{A.10})$$

A.1.4. Derivadas del término  $v_{jik}(r_{ji}, r_{jk})$ 

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_{jik}(r_{ji}, r_{jk})}{\partial \mathbf{r}_i} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left[ e^{\gamma \left( \frac{r_{ji}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] e^{\gamma \left( \frac{r_{jk}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \left[ \cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right]^2 + \\ &+ e^{\gamma \left( \frac{r_{ji}}{\sigma} - a \right)^{-1}} e^{\gamma \left( \frac{r_{jk}}{\sigma} - a \right)^{-1}} 2 \left[ \cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right] \frac{\partial \cos \theta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left[ e^{\gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] &= \frac{\partial}{\partial r_{ji}} \left[ e^{\gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] \frac{\partial r_{ji}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \mathbf{r}_{ji}}{\partial \mathbf{r}_i} = \\ &= \left[ \frac{-\gamma}{\sigma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^2} e^{\gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial \cos \theta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{ij} r_{ik}} - \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}^2} \cos \theta_{ijk} \quad (\text{A.13})$$

## A.2. Expresión del término $\Delta_j V_i(\mathbf{q})$ para el SW

$$\begin{aligned} \Delta_l V_i((\bar{\mathbf{q}})) &= \sum_{\alpha=1}^3 \partial_{q_{l\alpha}}^2 V_i((\bar{\mathbf{q}})) = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2 V_i}{\partial q_{l\alpha}^2} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{j \neq i} \frac{\partial^2 v_{ij}(r_{ij})}{\partial q_{l\alpha}^2} + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \frac{\partial^2 v_{jik}(\mathbf{r}_{ji}, \mathbf{r}_{jk})}{\partial q_{l\alpha}^2} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v_{ij}(r_{ij})}{\partial q_{l\alpha}^2} &= \frac{\partial^2 v_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial q_{l\alpha}^2} && l = i \\ \frac{\partial^2 v_{ij}(r_{ij})}{\partial q_{l\alpha}^2} &= \frac{\partial^2 v_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial q_{j\alpha}^2} && l = j \\ \frac{\partial^2 v_{ij}(r_{ij})}{\partial q_{l\alpha}^2} &= 0 && l \neq i, j \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} &= \frac{\epsilon A}{\sigma^2} e^{\frac{r_{ij}}{\sigma} - a} \left[ \left( \frac{1}{\frac{r_{ij}}{\sigma} - a} \right)^2 \left[ p B \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-p-1} + \left[ B \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-p} - 1 \right] \left( \frac{1}{\frac{r_{ij}}{\sigma} - a} \right)^2 \right] + \right. \\ &\quad \left. + p(p+1) B \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-p-2} + p B \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-p-1} \left( \frac{1}{\frac{r_{ij}}{\sigma} - a} \right)^2 + 2 \left[ B \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-p} - 1 \right] \left( \frac{1}{\frac{r_{ij}}{\sigma} - a} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial q_{i\alpha}^2} = \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial q_{j\alpha}^2} = \frac{r_{ij}^2 - r_{ij\alpha}^2}{r_{ij}^3} \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 v_{jik}(\mathbf{r}_{ji}, \mathbf{r}_{jk})}{\partial q_{l\alpha}^2} &= \left[ \frac{\partial^2 e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial q_{l\alpha}^2} \right] e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ik}}{\sigma-a}} \left[ \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right]^2 + e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}} \left[ \frac{\partial^2 e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ik}}{\sigma-a}}}{\partial q_{l\alpha}^2} \right] \left[ \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right]^2 + \\
&+ 2 \left[ \frac{\partial e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial q_{l\alpha}} \right] \left[ \frac{\partial e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ik}}{\sigma-a}}}{\partial q_{l\alpha}} \right] \left[ \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right]^2 + 4 \left[ \frac{\partial^2 e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial q_{l\alpha}^2} \right] e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ik}}{\sigma-a}} \left[ \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right] \frac{\partial \cos \theta_{jik}}{\partial q_{l\alpha}} + \\
&+ 4e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}} \left[ \frac{\partial^2 e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ik}}{\sigma-a}}}{\partial q_{l\alpha}^2} \right] \left[ \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right] \frac{\partial \cos \theta_{jik}}{\partial q_{l\alpha}} + 2e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}} e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ik}}{\sigma-a}} \left( \frac{\partial \cos \theta_{jik}}{\partial q_{l\alpha}} \right)^2 + \\
&+ 2e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}} e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ik}}{\sigma-a}} \left( \frac{\partial^2 \cos \theta_{jik}}{\partial q_{l\alpha}^2} \right)
\end{aligned} \tag{A.18}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial q_{i\alpha}} &= \frac{\partial e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial q_{i\alpha}} = -\frac{\partial e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} & l = i \\
\frac{\partial e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial q_{j\alpha}} &= \frac{\partial e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial q_{j\alpha}} = \frac{\partial e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} & l = j \\
\frac{\partial e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial q_{l\alpha}} &= 0 & l \neq i, j
\end{aligned} \tag{A.19}$$

$$\frac{\partial e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial r_{ij}} = - \left[ \frac{\gamma}{\sigma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^2} e^{\gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1}} \right] \tag{A.20}$$

$$\frac{\partial^2 e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}}}{\partial r_{ij}^2} = \left[ \frac{2\gamma}{\sigma^3 \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^3} + \left( \frac{\gamma}{\sigma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^2} \right)^2 \right] \left( \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} \right)^2 + \left[ \frac{\gamma}{\sigma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^2} e^{\frac{\gamma}{\sigma} \frac{r_{ij}}{\sigma-a}} \right] \left[ \frac{r_{ij}^2 - r_{ij\alpha}^2}{r_{ij}^3} \right] \tag{A.21}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \cos \theta_{jik}}{\partial q_{i\alpha}^2} &= \left[ \frac{2r_{ij\alpha}^2 - r_{ij}^2}{r_{ij}^4} + \frac{2r_{ika}^2 - r_{ik}^2}{r_{ik}^4} + \left[ \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}^2} + \frac{r_{ika}}{r_{ik}^2} \right] \right] \cos \theta_{jik} - \\
&- \left[ \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}^2} + \frac{r_{ika}}{r_{ik}^2} \right] \frac{r_{ij\alpha} + r_{ika}}{r_{ij} r_{ik}}
\end{aligned} \tag{A.22}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \cos \theta_{jik}}{\partial q_{j\alpha}^2} &= \left[ \frac{r_{ij}^2 - 2r_{ij\alpha}^2}{r_{ij}^4} + \left( \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}^2} \right)^2 \right] \cos \theta_{jik} - \\
&- \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}^3} - \left[ \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}^2} \right] \left[ \frac{r_{ika}}{r_{ij} r_{ik}} \right]
\end{aligned} \tag{A.23}$$

## B. Apéndice B

### B.1. Derivadas del potencial MEAM

Conociendo la expresión de la energía para el potencial MEAM

$$E = \sum_i \left\{ F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \right\} \quad (\text{B.1})$$

, la fuerza se puede escribir entonces como

$$\begin{aligned} f_{i\alpha} &= -\frac{\partial E}{\partial x_{i\alpha}} = -\sum_{j \neq i} \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial E}{\partial r_{ij\beta}} \frac{\partial r_{ij\beta}}{\partial x_{i\alpha}} \\ &= \sum_{j \neq i} \frac{\partial E}{\partial r_{ij\alpha}} \\ &= \sum_{j \neq i} f_{ij\alpha} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial r_{ij\alpha}} &= \frac{\partial E}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_{ij\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_l \sum_{m \neq l} \frac{\partial E}{\partial S_{lm}} \frac{\partial S_{lm}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_{ij\alpha}} + \frac{\partial E}{\partial r_{ij\alpha}} \\ &= \left[ \frac{\partial E}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial E}{\partial S_{ij}} \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{ij}} + \sum_{k \neq i, j} \left( \frac{\partial E}{\partial S_{ik}} \frac{\partial S_{ik}}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial E}{\partial S_{jk}} \frac{\partial S_{jk}}{\partial r_{ji}} \right) \right] \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} + \frac{\partial E}{\partial r_{ij\alpha}} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{\partial E}{\partial r_{ij}} = F'_i(\bar{\rho}_i) \partial \bar{\rho}_{ij}^{\text{I}} + F'_j(\bar{\rho}_j) \partial \bar{\rho}_{ji}^{\text{I}} + \bar{\phi}'_{ij} S_{ij} \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial E}{\partial S_{ij}} = F'_i(\bar{\rho}_i) \partial \bar{\rho}_{ij}^{\odot} + F'_j(\bar{\rho}_j) \partial \bar{\rho}_{ji}^{\odot} + \bar{\phi}'_{ij} S_{ij} \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{\partial E}{\partial r_{ij\alpha}} = F'_i(\bar{\rho}_i) \partial \bar{\rho}_{ij\alpha} + F'_j(\bar{\rho}_j) \partial \bar{\rho}_{j\alpha i} \quad (\text{B.6})$$

$$F'_i(\bar{\rho}_i) = A_i E_i^0 (\ln \bar{\rho}_i + 1) \quad (\text{B.7})$$

### B.1.1. Derivadas del término $S_{ij}$

$$\frac{\partial C_{ikj}}{\partial r_{ij}} = - \frac{4r_{ij} \left( 2r_{ij}^2 (r_{ik}^2 - r_{jk}^2)^2 + (r_{ij}^4 + (r_{ik}^2 - r_{jk}^2)^2) (r_{ik}^2 + r_{jk}^2) \right)}{\left( r_{ij}^4 - (r_{ij}^2 - r_{jk}^2)^2 \right)^2} \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{\partial C_{ikj}}{\partial r_{ik}} = \frac{4r_{ij}^2 r_{ik} (r_{ij}^4 + r_{ik}^4 + 2r_{ik}^2 r_{jk}^2 - 3r_{jk}^4 - 2r_{ij}^2 (r_{ik}^2 - r_{jk}^2))}{\left( r_{ij}^4 - (r_{ij}^2 - r_{jk}^2)^2 \right)^2} \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial C_{ikj}}{\partial r_{jk}} = \frac{4r_{ij}^2 r_{jk} (r_{ij}^4 + r_{jk}^4 + 2r_{jk}^2 r_{ik}^2 - 3r_{ik}^4 - 2r_{ij}^2 (r_{jk}^2 - r_{ik}^2))}{\left( r_{ij}^4 - (r_{ij}^2 - r_{jk}^2)^2 \right)^2} \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial S_{ikj}}{\partial r_{lm}} = \frac{1}{\Delta C_{ikj}} f'_{C_{ikj}} \frac{\partial C_{ikj}}{\partial r_{lm}} \quad (\text{B.11})$$

$$\Delta C_{ikj} = C_{max,ikj} - C_{min,ikj} \quad (\text{B.12})$$

$$f'_{C_{ikj}} = f'_c \left( \frac{C_{ikj} - C_{min,ikj}}{\Delta C_{ikj}} \right) \quad (\text{B.13})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{S}_{ij}}{\partial r_{lm}} &= \sum_{k \neq i, j} \left( \frac{\partial S_{ikj}}{\partial r_{lm}} \prod_{n \neq i, j, k} S_{inj} \right) \\ &\quad \sum_{k \neq i, j} \frac{\partial S_{ikj}}{\partial r_{lm}} \frac{1}{S_{ikj}} \prod_{n \neq i, j} S_{inj} \\ &\quad \bar{S}_{ij} \frac{\partial S_{ikj}}{\partial r_{lm}} \frac{1}{S_{ikj}} \\ &\quad \bar{S}_{ij} \sum_{k \neq i, j} \frac{1}{S_{ikj} \Delta C_{ikj}} f'_{C_{ikj}} \frac{\partial C_{ikj}}{\partial r_{lm}} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{ij}} = f_{r_{ij}} \bar{S}_{ij} \sum_{k \neq i, j} \frac{1}{\Delta C_{ikj} S_{ikj}} f'_{C_{ikj}} \frac{\partial C_{ikj}}{\partial r_{ij}} - \frac{1}{\Delta r} \bar{S}_{ij} f'_{r_{ij}} \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{ik}} = f_{r_{ij}} \bar{S}_{ij} \sum_{k \neq i, j} \frac{1}{\Delta C_{ikj} S_{ikj}} f'_{C_{ikj}} \frac{\partial C_{ikj}}{\partial r_{ik}} \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{jk}} = f_{r_{ij}} \bar{S}_{ij} \sum_{k \neq i, j} \frac{1}{\Delta C_{ikj} S_{ikj}} f'_{C_{ikj}} \frac{\partial C_{ikj}}{\partial r_{jk}} \quad (\text{B.17})$$

$$f_{r_{ij}} = f_c \left( \frac{r_c - r_{ij}}{\Delta r} \right) \quad (\text{B.18})$$

$$f'_{r_{ij}} = f'_c \left( \frac{r_c - r_{ij}}{\Delta r} \right) \quad (\text{B.19})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{lm}} &= \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_{lm}} + \sum_{k \neq i, j} \left( \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ik}}{\partial r_{lm}} + \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{jk}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial r_{lm}} \right) \\ &= \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{ij}} (\delta_{ij} \delta_{jm} + \delta_{im} \delta_{jl}) + \sum_{k \neq i, j} \left[ \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{ik}} (\delta_{ij} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl}) + \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{jk}} (\delta_{jl} \delta_{km} + \delta_{jm} \delta_{kl}) \right] \\ &= \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{ij}} (\delta_{ij} \delta_{jm} + \delta_{im} \delta_{jl}) + \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{im}} \delta_{il} + \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{il}} \delta_{im} + \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{im}} \delta_{jl} + \frac{\partial S_{ij}}{\partial r_{il}} \delta_{jm} \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

### B.1.2. Derivadas del término $\bar{\rho}_i^{(0)}$

$$\frac{\partial \bar{\rho}_i^{(0)}}{\partial r_{lm}} = \partial \bar{\rho}_{im}^{(0) \textcircled{\text{T}}} \delta_{il} + \partial \bar{\rho}_{il}^{(0) \textcircled{\text{T}}} \delta_{im} \quad (\text{B.21})$$

$$\frac{\partial \bar{\rho}_i^{(0)}}{\partial S_{lm}} = \partial \bar{\rho}_{im}^{(0) \textcircled{\text{S}}} \delta_{il} + \partial \bar{\rho}_{il}^{(0) \textcircled{\text{S}}} \delta_{im} \quad (\text{B.22})$$

$$\partial \bar{\rho}_{ij}^{(0) \textcircled{\text{T}}} = \rho_j^{a(0)'}(r_{ij}) S_{ij} \quad (\text{B.23})$$

$$\partial \bar{\rho}_{ij}^{(0) \textcircled{\text{S}}} = \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \quad (\text{B.24})$$

B.1.3. Derivadas del término  $\bar{\rho}_{ij}^{(k)}$ 

$$Y_{1i\sigma} = \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(1)} \frac{r_{ij\sigma}}{r_{ij}} S_{ij} \quad (\text{B.25})$$

$$Y_{2i\sigma\beta} = \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)} \frac{r_{ij\sigma} r_{ij\beta}}{r_{ij}^2} S_{ij} \quad (\text{B.26})$$

$$Y_{3i\sigma\beta\gamma} = \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(3)} \frac{r_{ij\sigma} r_{ij\beta} r_{ij\gamma}}{r_{ij}^3} S_{ij} \quad (\text{B.27})$$

$$W_{2i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)} S_{ij} \quad (\text{B.28})$$

$$W_{3i\sigma} = \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(3)} \frac{r_{ij\sigma}}{r_{ij}} S_{ij} \quad (\text{B.29})$$

$$\left(\bar{\rho}_i^{(1)}\right)^2 = \sum_{\sigma=1}^3 Y_{1i\sigma}^2 \quad (\text{B.30})$$

$$\left(\bar{\rho}_i^{(2)}\right)^2 = \sum_{\sigma=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 Y_{2i\sigma\beta}^2 - \frac{1}{3} W_{2i}^2 \quad (\text{B.31})$$

$$\left(\bar{\rho}_i^{(3)}\right)^2 = \sum_{\sigma=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \sum_{\gamma=1}^3 Y_{3i\sigma\beta\gamma}^2 - \frac{3}{5} \sum_{\sigma=1}^3 W_{3i\sigma}^2 \quad (\text{B.32})$$

$$\frac{\partial \left(\bar{\rho}_i^{(k)}\right)^2}{\partial r_{lm}} = \partial \bar{\rho}_{im}^{(k)\textcircled{F}} \delta_{il} + \partial \bar{\rho}_{il}^{(k)\textcircled{F}} \delta_{im} \quad (\text{B.33})$$

$$\frac{\partial \left(\bar{\rho}_i^{(k)}\right)^2}{\partial S_{lm}} = \partial \bar{\rho}_{im}^{(k)\textcircled{S}} \delta_{il} + \partial \bar{\rho}_{il}^{(k)\textcircled{S}} \delta_{im} \quad (\text{B.34})$$

$$\frac{\partial \left(\bar{\rho}_i^{(k)}\right)^2}{\partial r_{lm}} = \partial \bar{\rho}_{ima}^{(k)} \delta_{il} - \partial \bar{\rho}_{ila}^{(k)} \delta_{im} \quad (\text{B.35})$$

$$\partial \bar{\rho}_{ij}^{(1)\textcircled{F}} = \frac{2}{r_{ij}} S_{ij} \left( \rho_j^{a(1)'}(r_{ij}) - \frac{1}{r_{ij}} \rho_j^{a(1)}(r_{ij}) \right) \left( \sum_{\sigma} Y_{1i\sigma} r_{ij\sigma} \right) \quad (\text{B.36})$$



$$\partial \bar{\rho}_{ij}^{(1)\textcircled{S}} = \frac{2}{r_{ij}} \rho_j^{a(1)}(r_{ij}) \sum_{\sigma} Y_{1i\sigma} r_{ij\sigma} \quad (\text{B.37})$$

$$\partial \bar{\rho}_{ij\alpha}^{(1)} = \frac{2}{r_{ij}} S_{ij} Y_{1i\alpha} \rho_j^{a(1)}(r_{ij}) \quad (\text{B.38})$$

$$\partial \bar{\rho}_{ij}^{(2)\textcircled{F}} = \frac{2}{r_{ij}^2} S_{ij} \left( \rho_j^{a(2)'}(r_{ij}) - \frac{2}{r_{ij}} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right) \left( \sum_{\sigma} \sum_{\beta} Y_{2i\sigma\beta} r_{ij\sigma} r_{ij\beta} \right) - \frac{2}{3} W_{3i\sigma} \rho_j^{a(2)'}(r_{ij}) S_{ij} \quad (\text{B.39})$$

$$\partial \bar{\rho}_{ij}^{(2)\textcircled{S}} = \frac{2}{r_{ij}^2} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \left( \sum_{\sigma} \sum_{\beta} Y_{2i\sigma\beta} r_{ij\sigma} r_{ij\beta} \right) - \frac{2}{3} W_{3i\sigma} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) S_{ij} \quad (\text{B.40})$$

$$\partial \bar{\rho}_{ij\alpha}^{(2)} = \frac{4}{r_{ij}^2} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) S_{ij} \sum_{\sigma} Y_{2i\sigma\beta} r_{ij\sigma} \quad (\text{B.41})$$

$$\begin{aligned} \partial \bar{\rho}_{ij}^{(3)\textcircled{F}} &= \frac{2}{r_{ij}^3} S_{ij} \left( \rho_j^{a(3)'}(r_{ij}) - \frac{3}{r_{ij}} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right) \left( \sum_{\sigma} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} Y_{3i\sigma\beta\gamma} r_{ij\sigma} r_{ij\beta} r_{ij\gamma} \right) - \\ &- \frac{6}{5r_{ij}} S_{ij} \left( \rho_j^{a(3)'}(r_{ij}) - \frac{1}{r_{ij}} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right) \left( \sum_{\sigma} W_{3i\sigma} r_{ij\sigma} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

$$\begin{aligned} \partial \bar{\rho}_{ij}^{(3)\textcircled{S}} &= \frac{2}{r_{ij}^3} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \sum_{\sigma} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} Y_{3i\sigma\beta\gamma} r_{ij\sigma} r_{ij\beta} r_{ij\gamma} - \\ &- \frac{6}{5r_{ij}} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \sum_{\sigma} W_{3i\sigma} \end{aligned} \quad (\text{B.43})$$

$$\partial \bar{\rho}_{ij\alpha}^{(3)} = \frac{6}{r_{ij}^3} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) S_{ij} \sum_{\sigma} \sum_{\beta} Y_{3i\alpha\sigma\beta} r_{ij\sigma} r_{ij\beta} - \frac{6}{5r_{ij}} S_{ij} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) W_{3i\alpha} \quad (\text{B.44})$$

#### B.1.4. Derivadas del término $t_i^{(k)}$

$$\frac{\partial t_i^{(k)}}{\partial r_{lm}} = \partial t_{im}^{(k)\textcircled{F}} \delta_{il} + \partial t_{il}^{(k)\textcircled{F}} \delta_{im} \quad (\text{B.45})$$

$$\frac{\partial t_i^{(k)}}{\partial S_{ij}} = \partial t_{im}^{(k)\textcircled{S}} \delta_{il} + \partial t_{il}^{(k)\textcircled{S}} \delta_{im} \quad (\text{B.46})$$

$$\partial t_{ij}^{(k)\textcircled{F}} = \frac{1}{\bar{\rho}_i^{(0)}} \left( t_{0,j}^{(k)} - t_i^{(k)} \right) \rho_j^{a(0)'}(r_{ij}) S_{ij} \quad (\text{B.47})$$

$$\partial t_{ij}^{(k)\textcircled{S}} = \frac{1}{\bar{\rho}_i^{(0)}} \left( t_{0,j}^{(k)} - t_i^{(k)} \right) \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \quad (\text{B.48})$$

### B.1.5. Derivadas del término $\Gamma_i^{(k)}$

$$\frac{\partial \Gamma_i^{(k)}}{\partial r_{lm}} = \partial \Gamma_{im}^{\textcircled{F}} \delta_{il} + \partial \Gamma_{il}^{\textcircled{F}} \delta_{im} \quad (\text{B.49})$$

$$\frac{\partial \Gamma_i^{(k)}}{\partial S_{ij}} = \partial \Gamma_{im}^{\textcircled{S}} \delta_{il} + \partial \Gamma_{il}^{\textcircled{S}} \delta_{im} \quad (\text{B.50})$$

$$\frac{\partial \Gamma_i^{(k)}}{\partial r_{lm\alpha}} = \partial \Gamma_{im\alpha} \delta_{il} + \partial \Gamma_{il\alpha} \delta_{im} \quad (\text{B.51})$$

$$\begin{aligned} \partial \Gamma_{ij}^{\textcircled{F}} &= \frac{-2}{\bar{\rho}_i^{(0)}} \Gamma_i \partial \bar{\rho}_{ij}^{(0)\textcircled{F}} + \frac{\rho_j^{a(0)'}(r_{ij}) S_{ij}}{\left( \bar{\rho}_i^{(0)} \right)^3} \sum_{k=1}^3 \left( t_{0,j}^{(k)} - t_i^{(k)} \right) \left( \bar{\rho}_i^{(k)} \right)^2 + \\ &+ \frac{1}{\left( \bar{\rho}_{ij}^{(0)} \right)^2} \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} \partial \bar{\rho}_{ij}^{(k)\textcircled{S}} \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

$$\Gamma_{ij\alpha} = \frac{1}{\left( \bar{\rho}_{ij}^{(0)} \right)^2} \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} \partial \bar{\rho}_{ij}^{(k)} \quad (\text{B.53})$$

### B.1.6. Derivadas del término $\bar{\rho}_i$

$$\frac{\partial \bar{\rho}_i^{(k)}}{\partial r_{lm}} = \partial \bar{\rho}_{im}^{\textcircled{F}} \delta_{il} + \partial \bar{\rho}_{il}^{\textcircled{F}} \delta_{im} \quad (\text{B.54})$$

$$\frac{\partial \bar{\rho}_i^{(k)}}{\partial S_{ij}} = \partial \bar{\rho}_{im}^{\textcircled{S}} \delta_{il} + \partial \bar{\rho}_{il}^{\textcircled{S}} \delta_{im} \quad (\text{B.55})$$

$$\frac{\partial \bar{\rho}_i^{(k)}}{\partial r_{lm\alpha}} = \partial \bar{\rho}_{im\alpha} \delta_{il} + \partial \bar{\rho}_{il\alpha} \delta_{im} \quad (\text{B.56})$$

$$\begin{aligned}
\partial \bar{\rho}_{ij}^{\textcircled{R}} &= \frac{1}{\rho_i^{(0)}} \left[ (G_i(\Gamma_i) - 2G'_i(\Gamma_i)\Gamma_i) \partial \bar{\rho}_{ij}^{(0)\textcircled{R}} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\rho_i^{(0)}} G'_i(\Gamma_i) \sum_{k=1}^3 \left[ \partial t_{ij}^{(k)\textcircled{R}} (\bar{\rho}_i^{(k)})^2 + t_i^{(k)} \partial \bar{\rho}_{ij}^{(k)\textcircled{R}} \right] - \right. \\
&\quad \left. - \frac{\bar{\rho}_i \rho_{i0}}{Z_{i0}} G'_i(\Gamma_i^{ref}) \sum_{k=1}^3 s_i^{(k)} \partial t_{ij}^{(k)\textcircled{R}} \right] \quad (\text{B.57})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\partial \bar{\rho}_{ij}^{\textcircled{S}} &= \frac{1}{\rho_i^{(0)}} \left[ (G_i(\Gamma_i) - 2G'_i(\Gamma_i)\Gamma_i) \partial \bar{\rho}_{ij}^{(0)\textcircled{S}} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\rho_i^{(0)}} G'_i(\Gamma_i) \sum_{k=1}^3 \left[ \partial t_{ij}^{(k)\textcircled{S}} (\bar{\rho}_i^{(k)})^2 + t_i^{(k)} \partial \bar{\rho}_{ij}^{(k)\textcircled{S}} \right] - \right. \\
&\quad \left. - \frac{\bar{\rho}_i \rho_{i0}}{Z_{i0}} G'_i(\Gamma_i^{ref}) \sum_{k=1}^3 s_i^{(k)} \partial t_{ij}^{(k)\textcircled{S}} \right] \quad (\text{B.58})
\end{aligned}$$

$$\partial \bar{\rho}_{ij\alpha} = \frac{1}{\rho_i^{(0)} \rho_i} G'_i(\Gamma_i) \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} \partial \bar{\rho}_{ij\alpha}^{(k)} \quad (\text{B.59})$$

## B.2. Expresión del término $\Delta_l V_i(\mathbf{q})$ para el MEAM

En este caso, debido a la complejidad del potencial, el término se calculará de forma numérica, utilizando diferencias centrales de segundo orden

$$f''(x_0) \approx \frac{f(x_0 + h) - 2f(x_0) + f(x_0 - h)}{h^2} \quad (\text{B.60})$$

De este modo, el término se aproxima como

$$\begin{aligned}
\Delta_l V_i(\{\bar{\mathbf{q}}\}) &= \sum_{\alpha=1}^3 \partial_{\bar{q}_{l\alpha}}^2 V_i(\{\bar{\mathbf{q}}\}) = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2 V_i}{\partial \bar{q}_{l\alpha}^2} \\
&\approx \sum_{\alpha=1}^3 \frac{V_i(\bar{\mathbf{q}}_i, \bar{\mathbf{q}}_j, \dots, \bar{q}_{l\alpha} + h, \bar{\mathbf{q}}_N) - V_i(\{\bar{\mathbf{q}}\}) + V_i(\bar{\mathbf{q}}_i, \bar{\mathbf{q}}_j, \dots, \bar{q}_{l\alpha} - h, \bar{\mathbf{q}}_N)}{h^2} \quad (\text{B.61})
\end{aligned}$$

# Índice de figuras

2.1. Estructura cristalina cúbica de diamante, presente en el silicio. . . . .	5
2.2. Conductividad térmica del silicio macizo frente a la temperatura. . . . .	5
2.3. Conductividad térmica de distintos nanohilos de silicio frente a la temperatura. . . . .	6
5.1. Diagrama de bloques del método del gradiente conjugado no lineal. . . . .	23
5.2. Diagrama de bloques del método del relajación dinámica adaptativa. . . . .	26
6.1. Evaluación de la función $f_2(r_{ij}/\sigma)$ . . . . .	29
6.2. Comparación de la energía por átomo de la red perfecta para distintas temperaturas, calculada con el potencial Stillinger-Weber y las dos aproximaciones presentadas: multipolos (MP) y cuadratura de Gauss (GAUSS). . . . .	33
6.3. Comparación del parámetro de red de equilibrio para distintas temperaturas, calculado con el potencial Stillinger-Weber y las dos aproximaciones presentadas: multipolos (MP) y cuadratura de Gauss (GAUSS). . . . .	33
6.4. Energía por átomo de la red perfecta calculada con los potenciales SW y MEAM para distintas temperaturas usando la aproximación multipolos. . . . .	36
6.5. Valor del funcional $\mathcal{F}$ por átomo de la red perfecta calculada con los potenciales SW y MEAM para distintas temperaturas usando la aproximación multipolos. . . . .	36
6.6. Energía por átomo de la red para distintos valores del parámetro de red y distintas temperaturas, calculada con los potenciales SW y MEAM utilizando la aproximación multipolos. . . . .	38

---

6.7. Valor del funcional $\mathcal{F}$ por átomo de la red para distintos valores del parámetro de red y distintas temperaturas, calculada con los potenciales SW y MEAM utilizando la aproximación multipolos. . . . .	39
6.8. Primera zona de Brillouin en la estructura cúbica del diamante. . . . .	45
6.9. Curva de dispersión de fonones obtenida con un modelo hasta primeros vecinos del potencial Stillinger-Weber (línea continua) frente a resultados experimentales (círculos [43], triángulos [42]). . . . .	46
6.10. Curva de dispersión de fonones obtenida con un modelo hasta segundos vecinos del potencial Stillinger-Weber (línea continua) frente a resultados experimentales (círculos [43], triángulos [42]). . . . .	46
6.11. Curva de dispersión de fonones obtenida con un modelo hasta segundos vecinos del potencial MEAM (línea continua) frente a resultados experimentales (círculos [43], triángulos [42]). . . . .	47
6.12. Curva de dispersión de fonones obtenida con un modelo hasta primeros vecinos del potencial Stillinger-Weber (azul) frente a resultados obtenidos en [33] (amarillo). . . . .	47
6.13. Curvas de dispersión de fonones obtenida con un modelo hasta segundos vecinos del potencial Stillinger-Weber (azul) y del potencial MEAM (rojo) frente a resultados obtenidos en [33] (amarillo). . . . .	48

---

## Bibliografía

---

- [1] David Chandler. Introduction to modern statistical mechanics. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, by David Chandler, pp. 288. Foreword by David Chandler. Oxford University Press, Sep 1987. ISBN-10: 0195042778. ISBN-13: 9780195042771, 1, 1987.
- [2] John Hammersley. *Monte carlo methods*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [3] Wm G Hoover. Molecular dynamics. In *Molecular Dynamics*, volume 258, 1986.
- [4] G. Venturini, K. Wang, I. Romero, M.P. P Ariza, and M. Ortiz. Atomistic long-term simulation of heat and mass transport. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 73:242–268, 2014.
- [5] L Weber and E Gmelin. Transport properties of silicon. *Applied Physics A*, 53(2):136–140, 1991.
- [6] C. J. Glassbrenner and Glen A. Slack. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3??K to the melting point. *Physical Review*, 1964.
- [7] Glen A. Slack. Thermal conductivity of pure and impure silicon, silicon carbide, and diamond. *Journal of Applied Physics*, 1964.
- [8] Allon I Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar, and Peidong Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451(January):163–167, 2008.
- [9] Peidong Yang Peidong Yang. Semiconductor nanowires for energy conversion. *Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International*, pages 527–546, 2010.
- [10] Akram I Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A Goddard, and James R Heath. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 451(7175):168–71, 2008.
- [11] C Chiappini, E De Rosa, J O Martinez, X Liu, J Steele, M M Stevens, and E Tasciotti. Biodegradable silicon nanoneedles delivering nucleic acids intracellularly induce localized in vivo neovascularization. *Nature materials*, 14(March):6–13, 2015.

- [12] Elizabeth Buitrago, Montserrat Fernández Bolaños Badia, Yordan M. Georgiev, Ran Yu, Olan Lotty, Justin D. Holmes, Adrian M. Nightingale, Hoël M. Guerin, and Adrian M. Ionescu. Electrical characterization of high performance, liquid gated vertically stacked SiNW-based 3D FET biosensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 199:291–300, 2014.
- [13] Guo-Jun Zhang, Li Zhang, Min Joon Huang, Zhan Hong Henry Luo, Guang Kai Ignatius Tay, Eu-Jin Andy Lim, Tae Goo Kang, and Yu Chen. Silicon nanowire biosensor for highly sensitive and rapid detection of Dengue virus. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 146(1):138–144, 2010.
- [14] C K Chan, H Peng, G Liu, K McIlwrath, X F Zhang, R A Huggins, and Y Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat Nanotechnol*, 3(1):31–35, 2008.
- [15] John M Ziman. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. Oxford University Press, 1960.
- [16] Deyu Li, Yiyang Wu, Philip Kim, Li Shi, Peidong Yang, and Arun Majumdar. Thermal conductivity of individual silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 83(14):2934–2936, 2003.
- [17] L. Onsager. Irreversible processes. *Phys. Rev.*, 37:237–241, 1931.
- [18] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical Review*, 37(4):405–426, 1931.
- [19] Julia M Yeomans. *Statistical mechanics of phase transitions*. Clarendon Press, 1992.
- [20] Arthur H Stroud. Approximate calculation of multiple integrals. 1971.
- [21] Yong-Hee Park, Jungwon Kim, Hyoungjoon Kim, Ilsoo Kim, Ki-Young Lee, Dongjea Seo, Heon-Jin Choi, and Woochul Kim. Thermal conductivity of vls-grown rough si nanowires with various surface roughnesses and diameters. *Applied Physics A*, 104(1):7–14, 2011.
- [22] Etienne Blandre, Laurent Chaput, Samy Merabia, David Lacroix, and Konstantinos Termentzidis. Modeling the reduction of thermal conductivity in core/shell and diameter-modulated silicon nanowires. *Physical Review B*, 91(11):115404, 2015.
- [23] Li-Feng Cui, Riccardo Ruffo, Candace K Chan, Hailin Peng, and Yi Cui. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. *Nano Letters*, 9(1):491–495, 2008.
- [24] Pierre Martin, Zlatan Aksamija, Eric Pop, and Umberto Ravaioli. Impact of phonon-surface roughness scattering on thermal conductivity of thin si nanowires. *Physical review letters*, 102(12):125503, 2009.
- [25] Frederic Sansoz. Surface faceting dependence of thermal transport in silicon nanowires. *Nano letters*, 11(12):5378–5382, 2011.
- [26] FM Ross, J Tersoff, and MC Reuter. Sawtooth faceting in silicon nanowires. *Physical review letters*, 95(14):146104, 2005.

- 
- [27] David G Cahill, Henry E Fischer, Tom Klitsner, ET Swartz, and RO Pohl. Thermal conductivity of thin films: measurements and understanding. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 7(3):1259–1266, 1989.
- [28] Carl T Kelley. *Solving nonlinear equations with Newton's method*, volume 1. Siam, 2003.
- [29] Jonathan Richard Shewchuk. *An Introduction to the Conjugate Gradient Method Without the Agonizing Pain*. 1994.
- [30] Youcef Saad and Martin H Schultz. Gmres: A generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal on scientific and statistical computing*, 7(3):856–869, 1986.
- [31] Charles G Broyden. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations. *Mathematics of computation*, 19(92):577–593, 1965.
- [32] Yashashree Kulkarni. *Coarse-graining of atomistic description at finite temperature*. PhD thesis, California Institute of Technology, 2007.
- [33] Martin Z Bazant, Efthimios Kaxiras, and JF Justo. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. *Physical Review B*, 56(14):8542, 1997.
- [34] Stephen J Cook and Paulette Clancy. Comparison of semi-empirical potential functions for silicon and germanium. *Physical Review B*, 47(13):7686, 1993.
- [35] Carolina Abs da Cruz, Konstantinos Termentzidis, Patrice Chantrenne, and Xavier Kleber. Molecular dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires: Influence of interatomic potentials and boundary conditions. *Journal of Applied Physics*, 110(3):034309, 2011.
- [36] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B*, 1985.
- [37] Byeong-Joo Lee. A modified embedded atom method interatomic potential for silicon. *Calphad*, 31(1):95–104, 2007.
- [38] BJ Thijssse. Relationship between the modified embedded-atom method and stillinger-weber potentials in calculating the structure of silicon. *Physical Review B*, 65(19):195207, 2002.
- [39] Frank Herman. Lattice vibrational spectrum of germanium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 8:405–418, 1959.
- [40] Siqing Wei and MY Chou. Ab initio calculation of force constants and full phonon dispersions. *Physical review letters*, 69(19):2799, 1992.
- [41] Walter A Harrison. *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*. Courier Corporation, 2012.
- [42] G Nilsson and G Nelin. Study of the homology between silicon and germanium by thermal-neutron spectrometry. *Physical Review B*, 6(10):3777, 1972.
- [43] G Dolling. Lattice vibrations in crystals with the diamond structure. In *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. V. II. Proceedings of the Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, 1963.



- 
- [44] Asegun S Henry and Gang Chen. Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular dynamics simulations and lattice dynamics. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 5(2):141–152, 2008.