

Propiedades físicas de sistemas compuestos de alúmina y alótropos de carbono nanoestructurados

CURSO 2022-2023

Miriam Lazo Moreno

Doble Grado de Física e Ingeniería de Materiales

Facultad de Física

Universidad de Sevilla

Tutores:

Víctor Morales Flórez

Francisco Luis Cumbreira Hernández

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales

1.1.a. La alúmina: una breve introducción a sus propiedades

1.1.b. Alótropos de carbono nanoestructurados

1.1.c. Nanotubos de carbono funcionalizados

1.1.d. Compuestos de Matriz Cerámica (CMC)

1.2 Tenacidad a la fractura

1.2.a. Tenacidad a la fractura en materiales frágiles

1.2.b. Energía superficial: un enfoque termodinámico

2. METODOS

2.1. Análisis de modelos monoatómicos 1D y 2D

2.2. Simulaciones realistas en Materials Studio: energía superficial de alúmina pura

2.3. Simulaciones realistas en Materials Studio: energía superficial de alúmina y CNT

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis de sistemas de demostración

3.1.a. Un ejemplo sencillo: sólido monoatómico 1D

3.1.b. Sólido monoatómico 2D de celda cuadrada

3.2. Cálculo de la energía superficial de la alúmina pura

3.2.a. Determinación del tamaño mínimo de los sistemas

3.2.b. Determinación de la energía superficial de la alúmina pura

3.3. Cálculo de la energía superficial entre nanotubos de carbono en alúmina

3.3.a. Determinación del espesor adecuado de la matriz de alúmina para alojar un nanotubo

3.3.b. Estudio de diferentes sistemas CNT – Al₂O₃

3.3.b.1. Estudio de la influencia del diámetro del nanotubo

3.3.b.2. Estudio de sistemas de distinta quiralidad y sistemas con nanotubos funcionalizados

4. CONCLUSIONES

5. TRABAJOS FUTUROS

6. BIBLIOGRAFÍA

RESUMEN

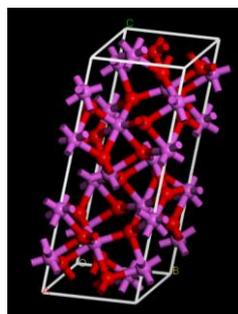
Con vistas a ganar comprensión sobre la eficiencia de los nanotubos de carbono como refuerzo de los materiales cerámicos, en este trabajo se estudiará la energía superficial tanto de la alúmina pura como la de la interfase entre la alúmina y los nanotubos de carbono de refuerzo. La energía superficial se estudiará debido a la relación que tiene esta propiedad con la tenacidad a la fractura en general, y con el *pull out*, uno de los mecanismos de refuerzo de los nanotubos de carbono, en particular. Para ello se empleará la simulación, a través del Software “Materials Studio” entre otras herramientas, trabajando a escala atómica para obtener así la influencia en la energía superficial de distintos parámetros como la orientación cristalina de la alúmina o las propiedades de los nanotubos de carbono, como por ejemplo el diámetro, la quiralidad o la funcionalización.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales

1.1.a. La alúmina: una breve introducción a sus propiedades

El material cerámico en el que se centrará este trabajo será la alúmina (Al_2O_3), un óxido metálico empleado en numerosas aplicaciones: desde estructurales a biomédicas, pasando por otras como la catálisis en reacciones químicas [Busca, 2014]. La alúmina es un material polimórfico, pero este trabajo se centrará en la $\alpha - Al_2O_3$, o corindón, una sustancia con estructura cristalina hexagonal compacta, perteneciente al grupo espacial $R\bar{3}c$ (Número 167). En la Figura 1, se muestra la celda unidad de la alúmina, así como sus parámetros de celda. El oxígeno ocupa las posiciones de la celda hexagonal compacta, mientras que el aluminio se distribuye en 2/3 de los huecos octaédricos.



a (Å)	4,759
b (Å)	4,759
c (Å)	12,991
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120

Figura 1. Celda hexagonal de la alúmina y parámetros de celda. Los átomos de oxígeno aparecen en color rojo y los de aluminio en morado.

Entre sus propiedades mecánicas destaca su gran dureza, así como su estabilidad térmica. Sin embargo, su alta fragilidad limita su uso en determinadas aplicaciones estructurales, al dar lugar a fallos catastróficos. En la Tabla 1 se recogen algunas de estas propiedades:

Propiedades mecánicas de la alúmina	
Densidad (g/cm^3)	3.98
Dureza Vickers (GPa)	20.1 - 21.8
Tenacidad a la fractura K_{IC} , ($MPa \cdot m^{1/2}$)	2.1 - 5
Módulo de Young, E (GPa)	416 - 425
Resistencia a flexión (GPa)	1.3
Resistencia a cizalladura (GPa)	184
Resistencia a compresión (GPa)	3.5

Tabla 1. Propiedades mecánicas de la alúmina [Morales-Flórez, 2022].

1.1.b. Alótropos de carbono nanoestructurados

El carbono es el cuarto elemento más común en el Universo, después del hidrógeno, el helio y el oxígeno. Este elemento presenta distintos alótropos, es decir, puede aparecer en distintas formas estables, según la hibridación de los átomos de carbono en las mismas [Ildusovich, 2019]. Dos de los alótropos más conocidos son el diamante y el grafito. En el primero de ellos, se da hibridación sp^3 , y se generan enlaces covalentes entre los átomos de carbono en la dirección de los vértices de un tetraedro. En cambio, en el grafito la hibridación es sp^2 . En esta hibridación, dos orbitales p se combinan con el orbital s dando lugar a tres enlaces trigonales planos, denominados enlaces σ . Se forman así láminas hexagonales, que se apilan entre sí unidas por fuerzas de van der Waals [Tjong, 2008]. El enlace sp^2 carbono-carbono es uno de los enlaces más fuertes que se da entre materiales sólidos [Tjong, 2008]. En la Figura 2, a la izquierda se ilustra la combinación de orbitales que dan lugar a la hibridación sp^2 . Los otros alótropos de carbono son formas intermedias entre estos dos compuestos. Por tanto, hay presentes átomos de carbono con distinta hibridación, tanto sp^3 como sp^2 e incluso sp . Se suele expresar la estructura de enlace de estos alótropos como sp^n , siendo n un número entre 1 y 3 distinto de 2. En la Figura 2, a la derecha, se ilustran algunos de estos alótropos.

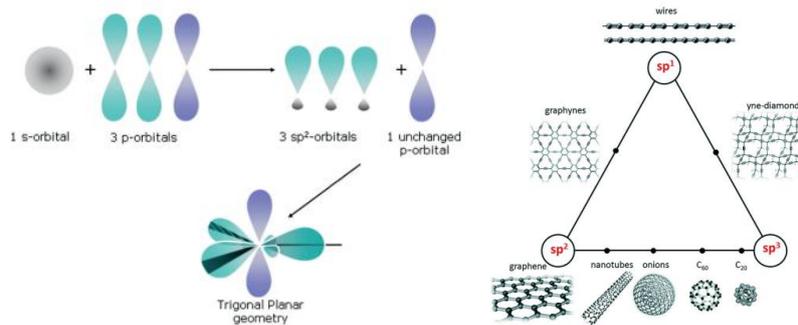


Figura 2. Se muestra, de forma esquemática, la hibridación sp^2 (izquierda) [Saxena, 2022]. Diagrama de distintos alótropos de carbono según su hibridación [Ildusovich, 2019] (derecha).

Si tomamos una única lámina de carbono con hibridación sp^2 , es decir, una capa monoatómica de grafito, obtendremos una lámina de grafeno. Al enrollarla, obtendremos uno de estos alótropos intermedios: un nanotubo de carbono, ilustrado en la Figura 3. En este caso, la hibridación de los átomos de carbono sigue siendo sp^2 . Los nanotubos de carbono tienen como una de sus características principales una longitud muy superior al resto de sus dimensiones, siendo típicamente su diámetro de entre 0.4 y 30 nm y su longitud entre cientos de nanómetros a milímetros. Entre sus características destacadas, encontramos un alto módulo de Young (alcanza valores teóricos de 5.5 TPa, aunque de forma experimental los valores medidos suelen rondar entre 0.4 y 3.70 TPa), gran tensión última de ruptura (100 - 150 GPa), conductividades eléctrica y térmica superiores a las del grafito y una alta superficie específica [Tjong, 2008].

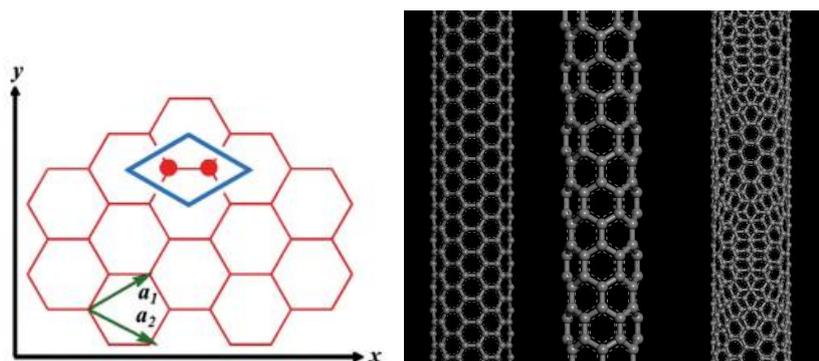


Figura 3. Representación de una lámina de grafeno, apareciendo señalados los vectores de la celda cristalina, y la celda elemental del grafeno (izquierda) [Saxena, 2022] y nanotubos de carbono con diferente quiralidad: armchair (6,6), zigzag (6,0) y quiral (8,6) (derecha).

Dependiendo del número de cilindros coaxiales que formen los nanotubos de carbono, se pueden distinguir dos tipos: “single walled carbon nanotubes”, (SWNT), formados por una sola lámina de grafeno, o “multi walled carbon nanotubes” (MWNT), compuestos por varias

láminas de grafeno enrolladas en cilindros coaxiales. Otra clasificación interesante es según la dirección en la que se ha enrollado la lámina de grafeno. Esta dirección es descrita mediante un vector quiral: $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, Siendo \vec{a}_1 y \vec{a}_2 los vectores unitarios de la red hexagonal bidimensional que describe al grafeno. Se pueden distinguir nanotubos armchair ($n = m$), zigzag (m o $n = 0$), o quirales si se da cualquier otra combinación de n y m .

Hay que tener en cuenta que todos los parámetros de un nanotubo de carbono afectarán a sus propiedades mecánicas. Así, en la Figura 4 se muestra la variación del módulo de Young al variar el diámetro del nanotubo para diferentes quiralidades [Pal, 2018].

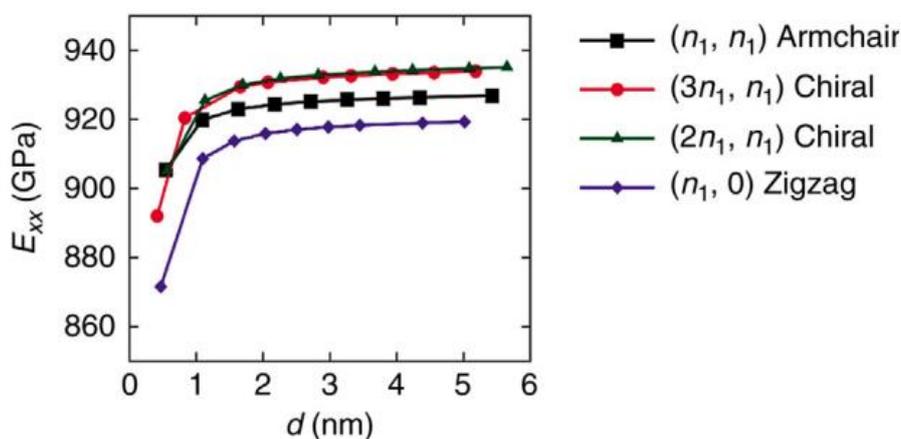
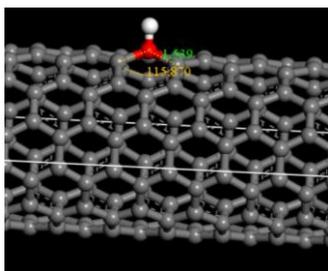


Figura 4. Módulo de Young según el diámetro de un nanotubo de carbono para distinto vector quiral. Datos obtenidos por simulación empleando "Tight Binding". [Pal, 2018].

1.1.c. Nanotubos de carbono funcionalizados

Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono los convierten en candidatos ideales para ser empleados como refuerzo en materiales compuestos. Sin embargo, en la práctica, en numerosas ocasiones no se obtiene el efecto de refuerzo esperado. Una de las causas puede ser una mala adhesión entre refuerzo y matriz, ya que a menudo están solo unidos por fuerzas de van der Waals. Para solucionar este problema, una técnica común es funcionalizar los nanotubos de carbono, de manera que se encuentren en su superficie compuestos que pueden formar enlaces covalentes con la matriz, o bien que tengan una interacción atractiva superior con la matriz [Zhang, 2008]. Además, la funcionalización puede disminuir la aglomeración de nanotubos de carbono en el proceso de síntesis de materiales compuestos, producida por las fuerzas de van der Waals entre los propios nanotubos y que disminuye el efecto de refuerzo [Zaman, 2012]. Esta consiste en introducir átomos (generalmente hidrógeno) o grupos funcionales (como grupos hidroxilo) que formen enlaces

covalentes con los átomos de carbono de los nanotubos. Sin embargo, el introducir estas impurezas puede tener un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas de los nanotubos, ya que afectan la estructura de los mismos. Esto se ilustra en la Figura 5, donde el átomo de carbono de una lámina de grafeno que forma un enlace con un átomo de hidrógeno, adquiriendo por tanto hibridación sp^3 , sale del plano de la lámina, modificando por tanto la distancia interatómica con sus vecinos. En la Figura 6 se compara la curva tensión-deformación para dos nanotubos de carbono de igual quiralidad, estando uno funcionalizado con hidrógeno. Ambos presentan un comportamiento similar, pero el nanotubo con hidrógeno presenta una menor resistencia a la deformación y rompen a tensiones más bajas [Zhang, 2008]. También se ha estudiado el comportamiento de los nanotubos de carbono funcionalizados con otros grupos como, por ejemplo, la etilen-di-amina [Singh, 2017].



	$C sp^2$	$C sp^3 con H$
Enlace $C - C$ (Å)	1.420	1.530
Enlace $C - H$ (Å)	—	1.105
Ángulo $C - C - C$ (°)	120.063	115.870

Figura 5. Nanotubo de carbono armchair (6,6) donde uno de sus átomos de carbono presenta un enlace covalente con un enlace de hidrógeno.

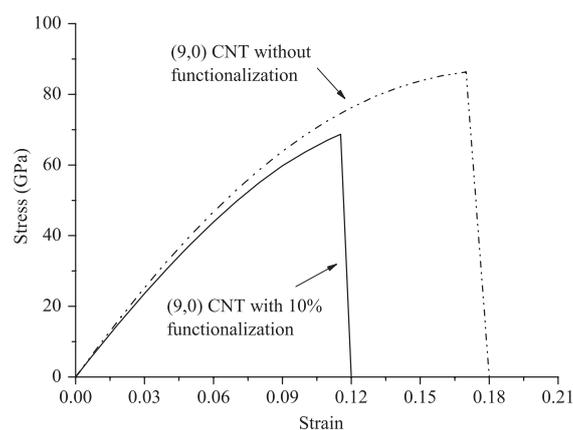


Figura 6. Curva de tensión-deformación para dos nanotubos (9,0), uno de ellos con una funcionalización del 10% de hidrógeno (un 10% de los átomos de carbono del nanotubo presenta enlaces covalentes con hidrógeno). Resultados obtenidos por métodos de elementos finitos a escala atómica [Zhang, 2008].

1.1.d. Compuestos de Matriz Cerámica (CMC)

Las cerámicas son materiales de naturaleza frágil, debido a que, cuando se someten a una tensión, la mayoría de la energía se disipa haciendo crecer grietas en el material, en contraste con los materiales dúctiles, como metales que pueden disipar energía deformándose. Esto ha limitado el uso los cerámicos como materiales estructurales. A fin de disminuir su fragilidad, una de las estrategias empleadas es la introducción de una fase de refuerzo, a menudo en forma de fibras, tales como *whiskers* de carburo de silicio o, posteriormente, nanotubos de carbono. Como se ha visto en la sección anterior, muchas de las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono son excelentes. Sin embargo, para obtener materiales compuestos con buenas propiedades es necesario que existan buenas propiedades de adhesión entre los nanotubos y la matriz, de manera que produzcan los mecanismos de refuerzo adecuados y se dé una adecuada transmisión de cargas [Morales-Flórez, 2022]. En la Figura 7 y en la Tabla 2 se muestra la tenacidad a la fractura de matrices de alúmina reforzadas con nanotubos de carbono, exhibiendo una gran dispersión en los resultados.

Al_2O_3 reforzada con MWCN			
% en peso de MWCN	Densidad relativa (%)	Dureza (GPa)	Tenacidad a la fractura ($MPa \cdot m^{1/2}$)
0.5	99.2	16.8	5.9
1	98.9	15.9	5.7
2	99.1	18	6.8

Tabla 2. Resultados experimentales de dureza y tenacidad de muestras de alúmina reforzadas con MWCN [Ahmad, 2015].

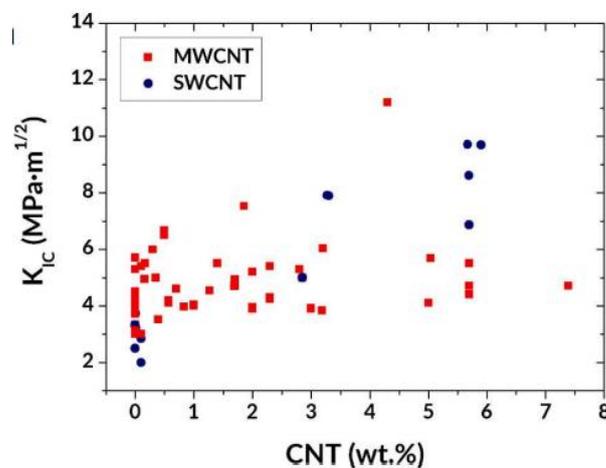


Figura 7. Tenacidad a la fractura de diversas muestras de alúmina reforzadas con nanotubos de carbono, tanto “single wall carbon nanotubes” (SWCNT), como “multiple wall carbon nanotube” (MWCNT). [V. Morales-Flórez, 2022].

Al añadir una segunda fase en forma de fibras con unas propiedades mecánicas adecuadas, se producen una serie de mecanismos de refuerzo que logran este objetivo [Tjong, 2008, Rivero-Antúnez, 2020]. Los mecanismos de refuerzo pueden dividirse en tres categorías. En la primera de ellas, el nanotubo se flexiona apareciendo en él defectos absorbiendo para ello energía de deformación. El segundo mecanismo consiste en que, debido a la interacción entre la matriz y el nanotubo, se cambia la dirección de propagación de la grieta o se inhibe la propagación de esta. Están entre estos mecanismos el *pull-out* o la deflexión de grietas (*crack deflection*). En el mecanismo de *pull-out*, la energía se invierte en romper los enlaces entre la matriz y el refuerzo y extraer el refuerzo de la matriz, de manera que la ruptura de los enlaces, la creación de interfase y la fricción entre el refuerzo y la matriz disipa parte de la energía de fractura. Que se manifieste un tipo de mecanismo u otro depende también del tipo de fractura que se da en el material. Por ejemplo, en casos de fractura intergranular se propicia la desviación de grietas, como ocurre en el caso de cerámicas con crecimiento de grano anisotrópico como el nitruro de silicio. [Steinbrech, 1992]. El tercer mecanismo consiste en la transferencia de cargas de la matriz a los nanotubos, produciendo entonces la ruptura de estos al propagarse la grieta (Figura 8). Dependiendo de la fuerza de enlace entre la matriz y el nanotubo se producirán unos mecanismos de refuerzo u otros. Si esta es débil, se favorecerán mecanismos como el *pull-out* de los nanotubos o la deflexión de grietas, mientras que, si son fuertes, el material se fracturará al fracturarse los nanotubos, que absorberán más energía antes de que el material se rompa.

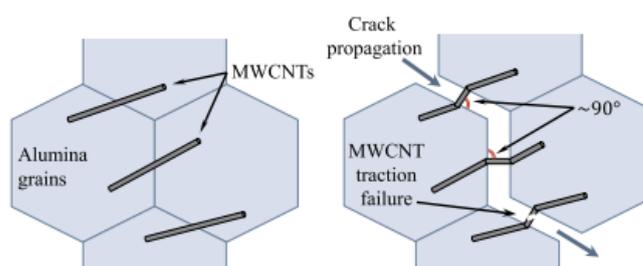


Figura 8. Ilustración mostrando el efecto de los nanotubos al situarse entre una grieta que se propaga de forma intergranular en la alúmina [Rivero-Antúnez, 2020].

A fin de obtener un mayor efecto de refuerzo, es necesario que los nanotubos se encuentren bien dispersos en la matriz y dispuestos en diferentes orientaciones. Esta buena dispersión de la fase de refuerzo es importante puesto que una aglomeración de los nanotubos de carbono en la matriz puede llevar a la formación de poros y defectos, a menudo el origen de

microgrietas, y, por tanto, se deben evitar. Además, es interesante que los nanotubos de carbono se sitúen perpendiculares a la dirección de propagación de la grieta, teniendo en cuenta que esta puede cambiar por mecanismos de deflexión. Estos nanotubos situados perpendiculares a la grieta son un refuerzo más efectivo, puesto que pueden actuar de puente entre las dos nuevas superficies creadas por la grieta, además de contribuir de forma más efectiva a la disipación de energía por fricción [Morales-Flórez, 2022].

1.2 Tenacidad a la fractura

1.2.a. Tenacidad a la fractura en materiales frágiles

Para caracterizar la fragilidad de los materiales cerámicos se emplea la propiedad mecánica de tenacidad a la fractura. Esta puede considerarse como la resistencia que un material presenta a la propagación de grietas. Cuando consideramos un sólido macroscópico donde hay grietas, podemos considerar que un sólido deformado por ciertas fuerzas superficiales se encontrará en equilibrio cuando la energía potencial del sistema se encuentre en un mínimo. Esta situación de equilibrio dependerá de la relación entre la variación de energía invertida en deformar el sólido y la energía invertida en crear nueva superficie en las grietas. Para la propagación de una grieta, es necesario realizar trabajo a fin de vencer las fuerzas cohesivas que mantienen unidos a los átomos del sólido, es decir, hay que aportar una determinada energía, U_{surf} , siendo γ la energía superficial del material y $2c$ la longitud total de la grieta [Griffith, 1920].

$$U_{surf} = 4\gamma c \quad (1.2.1)$$

Por otra parte, la energía elástica liberada debido al crecimiento de la grieta, dado a que las zonas adyacentes liberan tensiones deformándose, viene dada por la siguiente expresión:

$$U_{el} = \frac{\pi\sigma^2 c^2}{E} \quad (1.2.2)$$

Donde E representa el módulo de Young del material y σ la tensión aplicada. Para que la grieta se propague por el material, debe cumplirse que la variación de energía U_{surf} al aumentar la longitud de la grieta se vea compensado por la variación de la energía elástica:

$$\frac{\partial}{\partial c}(U_{surf} - U_{el}) = \frac{\partial}{\partial c}\left(4\gamma c - \frac{\pi\sigma^2 c^2}{E}\right) = 0 \quad (1.2.3)$$

$$4\gamma - 2\frac{\pi\sigma^2c}{E} = 0 \rightarrow 2\gamma = \frac{\pi\sigma^2c}{E} \rightarrow 2\gamma E = \pi\sigma^2c \quad (1.2.4)$$

Por tanto, para un determinado valor de la tensión externa aplicada σ , existe un valor de la longitud de grieta c tal que esta grieta se propaga espontáneamente. Se puede definir a partir de esta expresión la magnitud de tenacidad a la fractura K , que depende solo del material:

$$K = \sqrt{E2\gamma} \quad (1.2.4)$$

Hay que tener en cuenta que se está considerando que la fractura es completamente frágil, y que, en un material real, esto no ocurre, por lo que la energía superficial medida tendrá un valor más alto que la energía superficial que la termodinámica indicaría para el material. Esto es debido a fenómenos de plasticidad en la punta de la grieta. Sin embargo, estos fenómenos tienen un efecto muy pequeño en materiales frágiles.

Viendo que la energía superficial de la alúmina es un parámetro fundamental a la hora de estudiar la propagación de grietas, es interesante estudiarla desde el punto de vista de la termodinámica. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, a escala microscópica la propagación de grietas consiste en un fenómeno por el cuál, en un material perfectamente frágil, se rompen enlaces atómicos en la punta de la grieta. En un material semi frágil, también se puede producir nucleación de dislocaciones o fenómenos activados térmicamente que den cierta plasticidad a la punta de la grieta [Bitzek, 2015]. A esta escala atómica, el incremento de energía superficial puede verse como una función escalonada en lugar de lineal. Los efectos a esta escala son en gran parte responsables de la anisotropía en la propagación de grietas, también provocada por la dirección en la que pueden moverse las dislocaciones. Un ejemplo de esto es la observación experimental en un cristal de Si virtualmente libre de dislocaciones la propagación de grietas con dirección preferente $\langle 110 \rangle$ en planos $\{111\}$ y $\{110\}$ [Gumbsch, 2000].

1.2.b. Energía superficial: un enfoque termodinámico¹

A la hora de estudiar un sólido real, es importante poner atención a la superficie, puesto que es a través de esta con la que el sólido tiene contacto con el medio externo. La superficie

¹ Consultar el anexo I para ver los cálculos con mayor detalle

puede considerarse como el mayor defecto de un sólido pues su existencia supone una pérdida de la periodicidad traslacional que tendría el sólido ideal infinito. Por ello, hay muchos fenómenos que dependen de las propiedades y morfología de la superficie de un sólido. Por ejemplo, la forma que adaptará un sólido policristalino dependerá de la energía superficial de dicho sólido. Además, como se vio en el apartado anterior, la energía superficial es un parámetro íntimamente ligado a la tenacidad a la fractura.

La superficie de un sólido es un sistema con un gran número de átomos, del orden del número de Avogadro. Para tratar con este tipo de sistemas, un enfoque adecuado es el empleo de la termodinámica o de la termodinámica estadística. [Desjonqueres, 1996], [Bechstedt, 2003]. Abordaremos el problema considerando un sistema aislado de volumen total V , energía interna U , energía libre de Helmholtz, F :

$$F = U - ST. \quad (1.2.6)$$

y con entalpía libre de Gibbs, G , dada por:

$$G = G(T, p, N) = F + pV \quad (1.2.8)$$

cuya variación viene dada por:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (1.2.9)$$

Para un sistema en contacto con un reservorio externo de presión y temperatura, y de número de partículas constante, la entalpía libre de Gibbs es un mínimo en el estado de equilibrio estable.

Consideremos ahora que el sistema de N partículas se divide en dos subsistemas, 1 y 2, de manera que se cumpla que:

$$V = V_1 + V_2 \quad (1.2.10)$$

$$N = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (1.2.11)$$

Siendo n_1 y n_2 el número de partículas por unidad de volumen de los subsistemas 1 y 2. En esta ocasión, los subsistemas 1 y 2 pueden intercambiar también partículas entre sí, aunque el número total de partículas se conserve. Por tanto, ahora se puede considerar cada uno de

los dos subsistemas en contacto con un repositorio de partículas. Además, los subsistemas están también en contacto térmico entre sí y con el exterior.

Para estudiar este tipo de sistemas, se emplea el potencial de Kramers, K (Kramers Grand Potential) [Sekerka, 2015]:

$$K = F - \mu N \quad (1.2.12)$$

$$dK = -pdV - Nd\mu - SdT \quad (1.2.13)$$

Empleando la ecuación de Gibbs-Duhem e integrando, podemos escribir:

$$K = F - G \quad (1.2.18)$$

Que, comparándolo con nuestra definición inicial dada por (12), nos lleva a concluir que, bajo estas condiciones:

$$G = \mu N \quad (1.2.19)$$

A continuación, consideremos un caso ideal donde separaremos los subsistemas 1 y 2 por una superficie matemática (s), de área A , que no tiene ningún átomo de los sistemas 1 y 2 ($n_s = 0$ con n_s la densidad atómica por unidad de área). Esta superficie considerada puede considerarse una buena aproximación de la interfase real de dos materiales en contacto, teniendo en cuenta que, en el caso real, el número de átomos superficiales es muy inferior al número de átomos del volumen. El potencial de Kramers es ahora el resultado de sumar el potencial correspondiente a los subsistemas 1 y 2 y a la superficie, y toma entonces la forma:

$$K = -p(V_1 + V_2) + K_s = -p(V_1 + V_2) + \gamma A \quad (1.2.20)$$

Donde γ , la energía superficial, es también el exceso de potencial de Kramers en la superficie por unidad de área. Aplicando la ecuación (17) a la interfase, podemos escribir:

$$K_s = F_s - G_s; \gamma A = F_s - G_s \quad (1.2.21)$$

Según (19):

$$G_s = \mu n_s A = 0 \quad (1.2.22)$$

al ser $n_s = 0$. Entonces $F_s = \gamma A$. En el caso real, cuando $n_s \neq 0$ vamos a considerar válida esta aproximación, ya que $n_s \ll n_1, n_2$. A la vista de esto, γ corresponde también con la energía libre de la superficie por unidad de área. Por otra parte, el área de la superficie viene dada por $A = N_s a$, siendo N_s el número total de átomos en la superficie y a el área promedio que ocupa cada átomo.

Supongamos que queremos aumentar esta área una cantidad dA a temperatura constante y operando a presión atmosférica. Este proceso puede hacerse variando el número de átomos en la superficie o bien aumentando las distancias interatómicas, de manera que cada átomo ocupe un área mayor. Estos son los dos casos límites: deformación ideal plástica y elástica, respectivamente. La variación de energía libre será:

$$dF_s = \gamma dA + A d\gamma \quad (1.2.23)$$

En el caso de la deformación ideal plástica:

$$dF_s = \gamma dA = \gamma a dN \quad (1.2.24)$$

La deformación ideal plástica es la que suele ocurrir en los líquidos al aplicar tensión de cizalla. En un sólido, puede darse a altas temperaturas, ya que estas promueven la difusividad de los átomos y es posible que estos se desplacen hacia la superficie del sólido. La manera más habitual de producir en un sólido esta deformación plástica es rompiendo enlaces de átomos que estaban en el volumen: lo podemos visualizar separando un paralelepípedo en dos, creando una superficie antes inexistente (Figura 9):

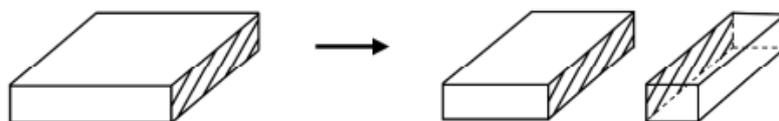


Figura 9. Incremento de área incrementando el número de átomos superficiales [Soustelle, 2016].

En un sólido cristalino, según la dirección cristalográfica en la que realicemos la separación, vamos a tener una densidad atómica superficial u otra, por lo que es intuitivo ver que la energía superficial depende de la orientación cristalográfica al crear superficie dividiendo el sólido. Cabe destacar que esta idea de energía superficial nace solo de conceptos de la termodinámica cuando hay dos sistemas en contacto, y, por tanto, es aplicable a sistemas en cualquier estado de agregación, aunque este concepto se introduce a menudo tratando

sistemas de un sólido y un líquido en contacto. Las diferencias se dan a la hora de considerar a través de qué mecanismo se aumenta la superficie.

2. METODOS

2.1. Análisis de modelos monoatómicos 1D y 2D.

En primer lugar, para ilustrar algunos conceptos relacionados con la energía superficial, se trabajará con modelos sencillos monoatómicos en una y dos dimensiones. Desde el punto de vista clásico, si entre los átomos de un cristal existe un potencial $\phi_{ij}(r_{ij})$, la energía de la red cristalina es el sumatorio extendido a todas las parejas de átomos del potencial que se establece entre ellas. Este potencial depende tanto de las distancias entre los átomos como del tipo de átomos.

$$U_{Lattice} = \sum_{\langle i,j \rangle} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.1.1)$$

Donde $\langle i,j \rangle$ indica que el término correspondiente a la pareja i,j es tenido en cuenta una única vez. Hay que tener en cuenta que este concepto de energía reticular solo tiene sentido si consideramos un cristal finito y no considera la dinámica de los átomos. Por lo tanto, corresponde a un modelo clásico a la temperatura 0, donde no hay vibraciones reticulares. Sin embargo, sabemos que la mecánica cuántica no permite esto. No obstante, este concepto sigue siendo útil ya que a menudo los efectos dinámicos son despreciables.

En este trabajo se ha utilizado el potencial de Lennard Jones [Lennard Jones, 1931] para modelar las interacciones entre átomos. Tiene la siguiente forma general (2.1.2), y sus términos se ilustran en la Figura 10.

$$\phi(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad (2.1.2)$$

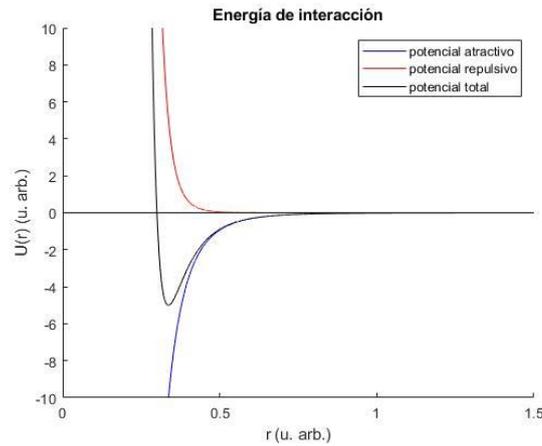


Figura 10. Potencial tipo Lennard Jones, con $\varepsilon = 5 \text{ u. arb.}$ y $\sigma = 0.3 \text{ u. arb.}$

Las constantes A y B dependen del tipo de átomos considerados y los coeficientes m y n suelen ajustarse empíricamente. Consideremos unos de los valores más empleados, adecuado para tratar el enlace covalente:

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = -4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (2.1.3)$$

Además, hemos sustituido las constantes A y B por $-4\varepsilon\sigma^6$ y $-4\varepsilon\sigma^{12}$.

El término repulsivo se ha determinado de forma empírica, aunque la repulsión está relacionada con el principio de Pauli, que dice que la función de onda asociada a un electrón, un fermión, debe ser antisimétrica, y esto en ocasiones implica promocionar electrones a niveles más altos cuando los átomos forman un compuesto.

Sin embargo, el término atractivo puede deducirse teóricamente a partir de un modelo sencillo donde cada átomo es considerado un oscilador lineal, donde los electrones vibran linealmente en torno al núcleo. Para este sistema, la ecuación de Schrödinger sería:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}kz^2 \right) \psi = 0 \quad (2.1.4)$$

Para un oscilador clásico, la frecuencia viene dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.1.5)$$

Esta está relacionada con la energía del oscilador cuántico, que puede calcularse analíticamente, resultando:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu; n = 0,1,2 \dots \quad (2.1.5)$$

Supongamos ahora que el oscilador está sujeto a un campo eléctrico uniforme, F , en cuyo caso el potencial se modifica, transformándose (29) en:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}kz^2 + eFz \right) \psi \\ = 0; \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}k \left(z - \frac{eF}{k} \right)^2 + \frac{(eF)^2}{2k} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Ahora, (32) se puede reescribir quedando de un modo similar a (29) empleando el siguiente cambio de coordenadas:

$$\xi = z - \frac{eF}{k} \quad (2.1.7)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2} \left(E + \frac{(eF)^2}{2k} - \frac{1}{2}k\xi^2 \right) \psi = 0 \quad (2.1.8)$$

En este caso, la energía de cada nivel vendrá dada por:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu - \frac{(eF)^2}{2k}; n = 0,1,2 \dots \quad (2.1.9)$$

Consideremos para mayor sencillez además un caso monoatómico, por lo que estas constantes tomarán el mismo valor para todas las parejas. Ahora, en la energía, tenemos un término que depende del cuadrado del valor de nuestro campo eléctrico. Si consideramos que este campo eléctrico procede de un dipolo a una distancia R , el potencial vendrá dado por:

$$eFz = \frac{-2\mu ez}{R^3} \quad (2.1.10)$$

Por tanto, la energía tendrá un término que varía según el inverso de R^6

En este trabajo se han considerado redes, o sistemas ordenados de partículas, tales como cadenas lineales y distribuciones bidimensionales de partículas formando una retícula cuadrada. Las interacciones entre los átomos se modelarán según el potencial de Lennard Jones (2.1.3), con $\varepsilon = \sigma = 1$ y $r_{ij} = a|i - j|$ con $a = 1.12$. La energía interna del sistema vendrá dada por la ecuación (2.1.11), donde i y j representan las posiciones del átomo i -ésimo y j -ésimo respectivamente, divididas por a .

$$E_{Red}(N, a) = \sum_{\langle i,j \rangle}^N -4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{a|i-j|} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{a|i-j|} \right)^{12} \right] \quad (2.1.11)$$

Y la energía superficial de los sistemas se calculará mediante la relación entre la variación de la energía de la red con respecto a la variación del área externa de la red, A :

$$\gamma = \frac{\Delta E_{red}}{\Delta A} \quad (2.1.12)$$

Para llevar a cabo esta variación de la energía superficial, se puede aumentar la superficie de dos maneras diferentes, siendo la primera de ellas modificando la distancia de equilibrio entre los átomos, que pasa de a a a' . En este caso, el aumento de energía superficial viene dado por la ecuación (2.1.13). La siguiente forma de incrementar la superficie es fragmentar el sistema de N átomos en dos sistemas más pequeños, de N_1 y N_2 átomos respectivamente. El aumento de energía superficial viene dado por la ecuación (2.1.14).

$$\gamma = \frac{\sum_{\langle i,j \rangle}^N -4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{a'|i-j|} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{a'|i-j|} \right)^{12} \right] - \sum_{\langle i,j \rangle}^N -4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{a|i-j|} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{a|i-j|} \right)^{12} \right]}{\Delta A} \quad (2.1.13)$$

$$\gamma = \frac{E_{Red}(N_1, a) + E_{Red}(N_2, a) - E_{Red}(N, a)}{\Delta A} \quad (2.1.14)$$

2.2. Simulaciones realistas con Materials Studio: energía superficial de alúmina pura

En el siguiente apartado, así como en el apartado 2.3, se empleará el software *Materials Studio*, una herramienta de simulación que permite trabajar a escala atómica y molecular, así como mesoscópica, empleando para ello distintos módulos, que se basan en diferentes técnicas de simulación, como el Método Monte Carlo, *DFT* o mecánica molecular². En este trabajo, se empleará el módulo “Forcite”, basado en la mecánica molecular, y que emplea para describir la energía del sistema una serie de parámetros basados en datos experimentales o en cálculos de mecánica cuántica.

Para realizar el cálculo de la energía superficial de la alúmina pura, se partirá de α -alúmina pura disponible en la librería del propio software. Para la construcción del sistema de análisis se procede de la siguiente forma: se crearán distintos bloques de alúmina de N átomos, según una determinada dirección, de un espesor determinado, y que contenga átomos de

² Consultar Anexo II para ver estos conceptos en detalle

aluminio y oxígeno en proporción estequiométrica. Este bloque será periódico en dos direcciones perpendiculares a la dirección de la superficie elegida. Por lo tanto, en el bloque creado, realmente solo las bases en las direcciones de interés “están en la superficie”. Posteriormente, se relajará el sistema y se calculará su energía. Para el cálculo de la energía superficial se construirán sistemas de otros tamaños, pero crecidos en la misma dirección, con $2N$ átomos. La energía superficial puede calcularse según la ecuación (2.2.3), donde E' corresponde a la energía del bloque de N átomos y E , a la energía del bloque que tiene $2N$ átomos. ΔA se refiere a la variación del área externa. Este método para calcular la energía de la alúmina pretende imitar un experimento donde un bloque de alúmina de $2N$ se fractura en dos mitades y, debido a la creación de dos nuevas superficies, aumenta la energía del sistema. Este concepto se ilustra en la Figura 11.

$$\gamma_{Al_2O_3[ijk]} = \frac{2E' - E}{2A} \quad (2.2.1)$$

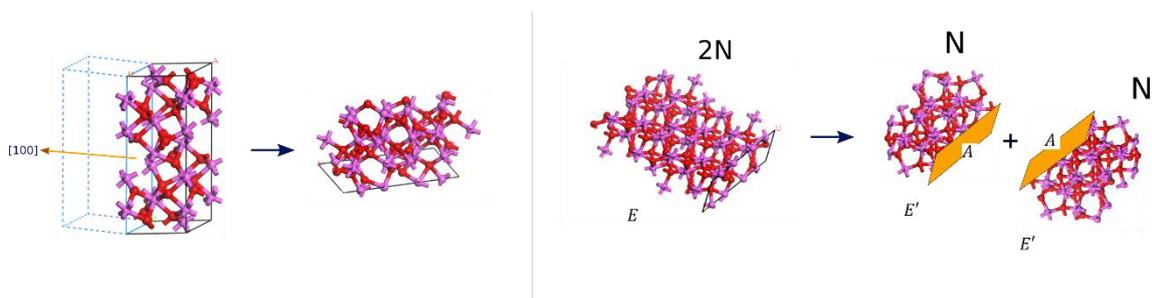


Figura 11. Creación de bloque en la dirección de una determinada superficie (izquierda) y separación de un bloque de $2N$ átomos en dos bloques de N átomos.

Cabe comentar que, en la bibliografía, a menudo se menciona otro método de cálculo de la energía superficial, donde se compara la energía de un bloque de alúmina de N átomos construido según el procedimiento anterior con la energía que tendrían ese mismo número de átomos en la alúmina cristalina ideal. La energía superficial viene dada por la fórmula (2.2.2), donde E_{bulk} es la energía ideal de una celda de alúmina cristalina que contiene n átomos.

$$\gamma_{Al_2O_3[ijk]} = \frac{2E'_{[ijk]} - \frac{N}{n} E_{bulk}}{2A} \quad (2.2.2)$$

En este trabajo, se optó por no emplear este método, debido a que, en él, quien realiza el experimento está obligado a “elegir” el espesor de una superficie, es decir, por cuántas capas atómicas está formada. En cambio, en el método inicialmente descrito, si se emplean

bloques lo suficientemente espesos de manera que los átomos de su interior no sientan los efectos de la superficie y se eviten los efectos de tamaño finito, se tienen en cuenta todos los efectos que la superficie tiene sobre el sistema. Por tanto, según nuestra metodología propuesta, el primer paso a realizar será determinar con qué espesor se debe trabajar para obtener resultados fiables. Esta determinación del tamaño mínimo representativo se hará construyendo varios sistemas en la dirección [100], aumentando el espesor de los bloques creados hasta que se obtengan resultados consistentes. Se considerará entonces que se puede trabajar con espesores similares para el resto de direcciones.

Los cálculos de optimización geométrica para relajar el sistema, así como el cálculo de energía, se realizaron con el módulo "Forcite" y el *forcefield* "COMPASS II". La ventaja de emplear este módulo es que permite trabajar con un elevado número de átomos, a diferencia de a otros módulos que emplean DFT, como CASTEP, que pueden trabajar como máximo con un número aproximado de 100 átomos, o incluso menos dependiendo del equipo empleado. Esta limitación puede ser problemática a la hora de estudiar la energía superficial de una sustancia, puesto que los efectos de la superficie pueden afectar a varias capas atómicas, y estas deben quedar adecuadamente representadas en el sistema de estudio.

2.3. Simulaciones realistas en Materials Studio: energía superficial de alúmina y CNT

2.3.a. Diseño del sistema

El objetivo de esta sección es obtener valores de la energía de la superficie de interfase entre los nanotubos de carbono que se encuentran en una matriz de alúmina en posición intragranular y la propia matriz. Para ello se construirá en el software "Materials Studio" un sistema formado por una matriz de alúmina crecida según la dirección [110] atravesada transversalmente por un nanotubo de carbono, se relajará el sistema y se calculará su energía. Se construirán también los sistemas por separado del nanotubo de carbono y de la matriz de alúmina y se relajarán y se calcularán sus energías, E_{CNT} y E_{matriz} , respectivamente. Estos cálculos se realizarán empleando el módulo "Forcite" y el *forcefield* "COMPASS II". Se obtendrá de esta manera la energía de superficie empleando la fórmula (2.2.3). La Figura 12 presenta de manera esquemática el procedimiento a seguir.

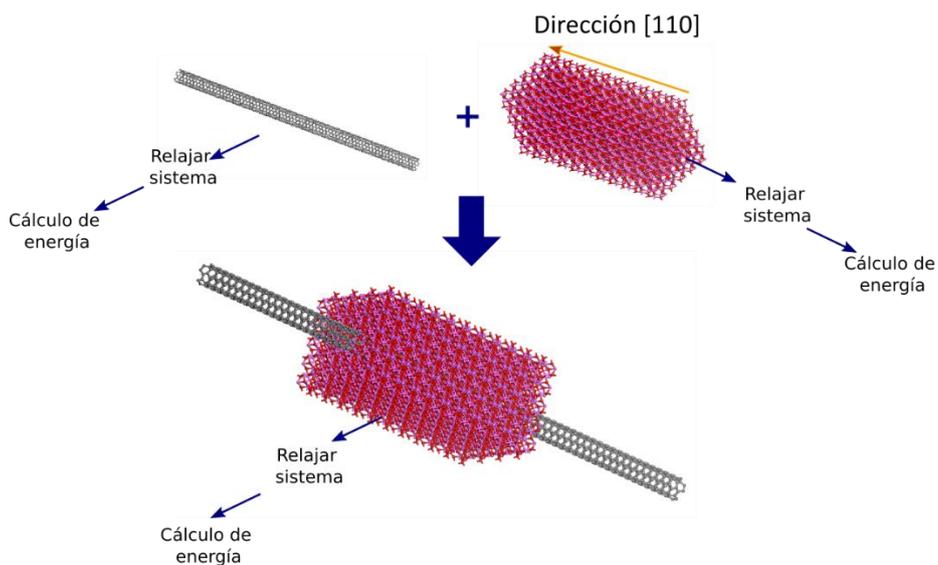


Figura 12. Esquema que ilustra el procedimiento a seguir y los sistemas a estudiar para obtener la energía superficial de un nanotubo de carbono situado en posición intragranular en una matriz de alúmina.

$$\gamma_{interfacial} = \frac{E_{CNT+matriz} - E_{matriz} - E_{CNT}}{A_{interfase}} \quad (2.2.3)$$

Hay que señalar que la sección transversal del bloque de alúmina debe ser significativamente mayor que el diámetro del nanotubo que se estudia. Materials Studio da la opción de crear una supercelda (“supercell”), repitiendo la estructura en las direcciones donde hay condiciones periódicas. Esto permitirá obtener un bloque de las dimensiones adecuadas.

Con respecto a la construcción del CNT, “Materials Studio” también tiene disponible una opción para crear nanotubos de carbono. Permite controlar la quiralidad (e implícitamente el diámetro). Para la construcción del sistema compuesto es importante notar también que, una vez se incorpore el nanotubo de carbono a la matriz, se deben eliminar los átomos pertenecientes a la alúmina que se solapen con los átomos de carbono. Igualmente, los átomos de oxígeno y aluminio que se localicen demasiado cerca de los átomos de carbono, deben ser eliminados. De esta manera, se logra un sistema donde hay interacción entre la alúmina y el nanotubo sin que distancias demasiado estrechas entre estos puedan provocar que los cálculos fallen. Se optó también por evitar la opción del “nanotubo relleno”, es decir, eliminar los átomos de oxígeno y aluminio que quedan en el interior del nanotubo de carbono, en primer lugar, porque en la fabricación de alúmina reforzada con nanotubos de carbono no es realista pensar que la alúmina pueda crecer en el interior de un nanotubo, y en segundo lugar porque a menudo se trata de átomos aislados o de un conjunto de átomos poco representativos de la estructura de la alúmina. En la Figura 13 se muestra la sección del

sistema creado antes y después de eliminar estos átomos “problemáticos”. Finalmente, se obtiene una matriz de alúmina con un agujero aproximadamente cilíndrico, en cuyo interior se introduce el nanotubo de carbono.

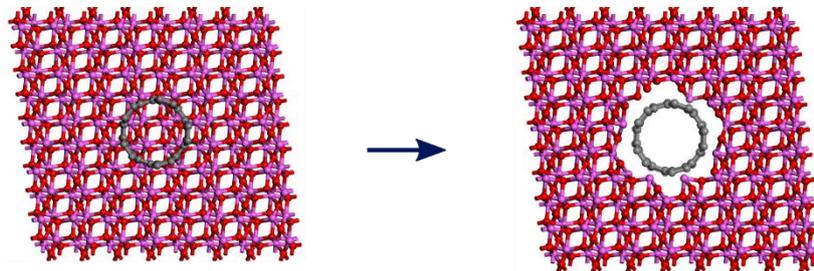


Figura 13. Imagen del sistema compuesto de matriz de alúmina [110] y nanotubo (5,5) antes (izquierda) y después (derecha) de eliminar los átomos de oxígeno y aluminio que pueden afectar a los cálculos.

2.3.b. Corrección en la energía de la matriz

Uno de los pasos mencionados en la sección anterior para crear el sistema a estudiar consiste en retirar átomos de la matriz de alúmina para crear un espacio donde acomodar el nanotubo de carbono. Al realizar este proceso, es evidente que se está modificando la energía de la matriz de alúmina que se había calculado anteriormente. Esto ocurre por dos motivos: el primero de ellos es que, al eliminar átomos del interior de la matriz, estamos reduciendo el volumen de alúmina del sistema, y esto representa un cambio en la energía; el segundo de ello es que los átomos de las paredes del agujero creado son átomos superficiales, con enlaces insatisfechos y que no están rodeados de otros átomos de aluminio y oxígeno tal y como antes. Esto produce un aumento de energía de la matriz. Sin embargo, es importante notar que la superficie lateral del cilindro no es equiparable a las superficies planas de alúmina que se han estudiado anteriormente. Esto es debido a que, debido a los diámetros del cilindro con los que se trabajan, los átomos de un punto del cilindro sentirán la interacción con los átomos en otros puntos de la superficie del mismo. Mientras menor sea el diámetro del cilindro, la situación se alejará más a la de una superficie plana y aislada. Para tener en cuenta estos dos factores, se deben realizar correcciones en la energía obtenida para la matriz.

Por un lado, para corregir el hecho de que el volumen de la matriz disminuye, se estudió la energía de bloques de alúmina en una misma dirección de crecimiento y de un mismo espesor, pero con distinta sección transversal. Recordando que en las direcciones perpendiculares a esta sección se establecen condiciones periódicas, en estos sistemas la

superficie aumenta de forma proporcional al volumen. De esta forma, se puede conocer cómo cambia la energía de la matriz al cambiar su volumen para un espesor constante. Se observó que las variaciones en la energía por unidad de volumen (Tabla 3) son prácticamente despreciables.

Por tanto, se considera que la energía de la matriz con el agujero cilíndrico consta de dos términos. El primero de ellos, al que se llamará E_{vol} guardará la misma relación con su volumen (V' ; $V' = V - V_{cilindro}$) que la energía inicial calculada para la matriz, E_{matriz}^0 con el volumen de la matriz sin el agujero (V). El término E_{vol} también tiene en cuenta el cambio en la energía superficial producido por las bases del cilindro, puesto que al cambiar el volumen del bloque de alúmina manteniendo su espesor se está cambiando la superficie del mismo en la misma proporción.

<i>Sección</i> ($10^{-19} m^2$)	<i>Volumen</i> ($10^{-19} m^3$)	<i>Energía</i> ($10^{-27} J$)	<i>Energía /Volumen</i> ($10^{11} J/m^3$)
3.569	1.895	-1.304	-6.881
14.278	7.578	-5.214	-6.880
32.125	17.051	-11.732	-6.881
57.111	30.313	-20.857	-6.881
89.236	47.364	-32.590	-6.881

Tabla 3. Comparación de la energía por unidad de volumen obtenida para bloques de alúmina tomados en la dirección [110] de espesor 53.077 Å y diferente sección.

El segundo término es debido a la creación de la superficie del cilindro, $E_{sup\ cilindro}$. Entonces, se tiene que:

$$E_{matriz} = E_{vol} + E_{sup\ cilindro} = \frac{V'}{V} E_{matriz}^0 + E_{sup\ cilindro}. \quad (2.2.4)$$

El siguiente paso consiste en calcular el término correspondiente a $E_{sup\ cilindro}$. Este término se puede definir como $e_{sup\ cilindro} \times A_{cilindro}$, donde $A_{cilindro}$ es el área lateral del cilindro y $e_{sup\ cilindro}$ es la energía por unidad de área lateral de los átomos en el borde del agujero cilíndrico. Nótese que $e_{sup\ cilindro}$, aunque tenga dimensiones de energía por unidad de superficie, no es una energía superficial del material, sino la energía por unidad de superficie de un agujero de geometría determinada creado en el material. Por ello, se ha denotado con la letra "e" y no "γ". Para calcular $e_{sup\ cilindro}$, se debe considerar, tal y como se mencionó

anteriormente, que los átomos en el borde del agujero cilíndrico, no actúan como átomos en una superficie aislada, sino que se ven influenciados por los átomos de otros puntos del cilindro, por tanto, la energía se verá afectada por el diámetro del cilindro y será mayor a mayor diámetro. Debido a esto, se realizará una corrección diferente para cada nanotubo de carbono con el que se trabaje, en lugar de emplear un valor promedio de la energía superficial de la alúmina, que no tendría en cuenta estas interacciones entre los átomos superficiales del cilindro. El valor de $e_{sup\ cilindro}$ se calculará comparando la energía de un bloque macizo de alúmina y otro idéntico a este pero que tiene en su interior el hueco cilíndrico, de manera que se obtenga el parámetro buscado mediante la ecuación (2.2.5). Para este paso, se puede emplear un espesor de la matriz relativamente pequeño, de entre 15 Å y 20 Å, reduciendo el tiempo de cálculo. La Figura 14 ilustra los sistemas estudiados. Cabe destacar que el agujero creado en la matriz no tiene una forma exactamente cilíndrica, tomar su volumen y su superficie como los de un cilindro perfecto es una aproximación.

$$e_{sup\ cilindro} = \frac{E_{matriz} - \frac{V'}{V} E_{matriz}^0}{A_{cilindro}} \quad (2.2.5)$$

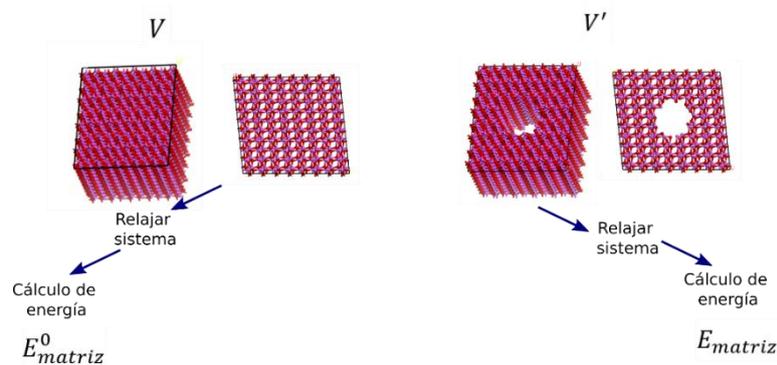


Figura 14. Esquema que muestra los sistemas empleados para averiguar la corrección de energía de la matriz.

2.3.c. Parámetros que afectan al sistema compuesto

En el diseño del sistema estudiado, hay numerosos parámetros a elegir, que son susceptibles de afectar los cálculos realizados, al tiempo de computación o a la posibilidad de ejecutarlos desde los ordenadores disponibles. Muchos de ellos se han elegido de manera arbitraria, tratando de emplear criterios razonables, pero todos merecen ser estudiados para comprobar la influencia que pueden tener.

Entre estos parámetros, están las dimensiones de la matriz de alúmina. Es necesario que estas sean lo suficientemente grandes como para que no se den efectos de tamaño finito. Por ejemplo, la sección debe ser lo bastante grande como para aislar en nanotubo del exterior, y que los átomos de alúmina de la parte más externa de la sección no se vean afectados por la presencia del nanotubo. De esta manera, se obtendrá seguridad de que se están teniendo en cuenta todos los efectos que se producen en la matriz al introducir el nanotubo. En este trabajo el criterio empleado fue que los lados de la sección de la matriz fuesen aproximadamente de tres veces el diámetro del nanotubo.

También es importante escoger adecuadamente el espesor de la matriz de alúmina. Aumentar el espesor del bloque de alúmina creado introduce en el sistema un número de átomos relativamente grande respecto a aumentar la longitud del nanotubo de carbono, al ser este una estructura hueca y tener una sección menor que la del bloque de alúmina. Es interesante que la longitud del nanotubo sea relativamente grande y, por ello, se ha optado por construir un nanotubo lo suficientemente largo para que tenga una relación de aspecto (longitud/diámetro) de en torno a 15. Al ser el nanotubo una estructura hueca y de diámetro del orden de los 10 \AA , el incrementar el tamaño del mismo no aumenta excesivamente el tiempo de cálculo. Teniendo en cuenta el tiempo y la capacidad de cálculo disponibles, crear una matriz de alúmina de un espesor equiparable a la longitud del nanotubo no es posible. Ante esto, se optó por construir sistemas donde el nanotubo sobresalga de la matriz de alúmina donde se encuentra introducido.

Un último parámetro importante a estudiar es la distancia mínima que debe existir entre los átomos pertenecientes a la matriz y los del nanotubo de carbono. El criterio empleado en este trabajo fue eliminar los átomos que se encontrasen a menos de 1.5 \AA de los átomos de carbono. El origen de esta decisión fue que la distancia de los enlaces entre átomos de carbono del nanotubo era de 1.42 \AA . Respecto a este criterio, cabe mencionar que en la bibliografía se encontró una variedad de distancias empleadas: por ejemplo, Liu S et al. empleó una distancia entre matriz y refuerzo de 3.4 \AA [Liu et al., 2011], mientras que en otros estudios similares de nanotubos de carbono en matrices epoxi, como el de Zhu et al., se empleó una distancia de 4 \AA [Zhu et al., 2007]. En ningún caso se menciona el motivo para tomar una determinada distancia y no otra. Esto pone de manifiesto la necesidad de estudiar este aspecto, con la aspiración de establecer un criterio más sistemático.

2.3.d. Estudio de la influencia del espesor de la matriz

De todos los parámetros mencionados en la sección anterior, en este trabajo se estudiará el efecto que tiene el espesor de la matriz de alúmina, a fin de determinar en qué rango de valores se debe trabajar para obtener unos resultados fiables. Aumentar el espesor de la matriz no solo permite evitar efectos de tamaño finito, sino que aumenta la superficie de contacto entre el nanotubo y la alúmina. Esto se traduce en que el entorno atómico que rodea el nanotubo será lo más representativo posible de la alúmina en la dirección seleccionada.

Cuando se trabaja en un rango de espesores adecuados, se debe obtener el mismo valor de la energía superficial entre la alúmina y el nanotubo de carbono al variar el espesor de la matriz en ese rango. Sin embargo, como se discutió en la sección anterior, al hacer mayor el espesor de la matriz, aumenta mucho el tiempo de cálculo. Por tanto, el objetivo será trabajar en torno a los espesores más pequeños dentro del rango adecuado.

Para determinar cuáles son estos valores, se realizarán una serie de cálculos de energía superficial, aumentando en cada uno el espesor de la matriz, hasta que se obtenga un valor aproximadamente constante. Se trabajará con un nanotubo de quiralidad (5,5), cuyo diámetro es 6.78 Å, y longitud 177.98 Å. La matriz de alúmina se tomará en la dirección [110]. Su sección tiene área igual a 713,889 Å². Su espesor será del orden de los 10 Å, tomando inicialmente 12,343 Å. El espesor se aumentará progresivamente en un valor en torno a los 10 Å. Hay que tener en cuenta que al relajar la matriz el espesor puede variar respecto al inicialmente creado, por lo que, para calcular los resultados, se tomará el valor final de este espesor. En la Figura 15 se muestran los detalles de la sección de la matriz de alúmina empleada:

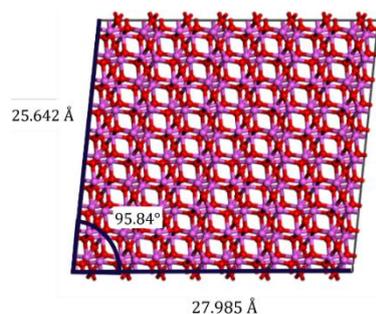


Figura 15. algunos datos de la sección empleada para la matriz de alúmina utilizada para realizar simulaciones en la dirección [110].

En cada sistema diseñado, la situación de cada nanotubo de carbono respecto a los átomos de alúmina del borde del agujero creado no será exactamente la misma, es decir, para cada átomo de carbono del nanotubo, el entorno atómico puede ser ligeramente diferente. Por ejemplo, en un sistema, el átomo perteneciente a la alúmina más cercano a un átomo de carbono dado puede ser de oxígeno, y en otro sistema, de aluminio. También ocurre que se han eliminado los átomos de oxígeno y aluminio a una distancia menor a 1.5 \AA de los átomos de carbono, pero puede existir una ligera dispersión respecto a la distancia entre los átomos de aluminio y de carbono. Esto último es consecuencia de trabajar a nivel atómico, con elementos discretos, en lugar de trabajar con medios continuos que pretenden abarcar problemas a escala macroscópica. Estos dos factores mencionados introducen una cierta dispersión en los resultados obtenidos, por lo que se considera que se trabaja con un espesor adecuado cuando esta dispersión es pequeña respecto a los valores obtenidos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis de sistemas de demostración

3.1.a. Un ejemplo sencillo: sólido monoatómico 1D

En primer lugar, se calculó la energía de los átomos de tres cadenas monoatómicas 1D, con 3, 15 y 31 átomos respectivamente, representada en la parte superior de la Figura 16. Se puede ver que en todos los casos la energía de los dos átomos en los extremos es mucho más alta que la del átomo central. Además, en los casos de 15 y 31 átomos se puede observar también a simple vista que la energía los átomos segundo y penúltimo de la cadena es superior respecto al central. Sin embargo, entre el resto de átomos no hay diferencias apreciables de energía.

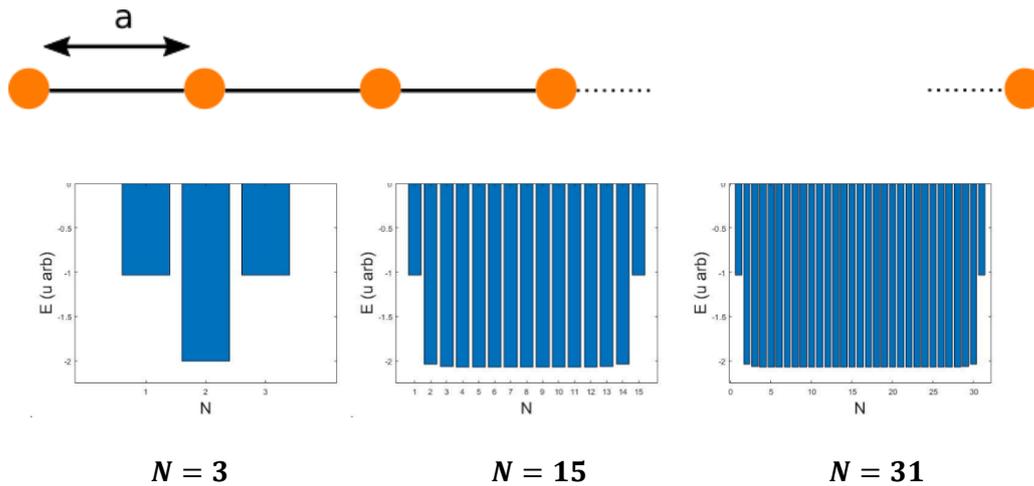


Figura 16. Representación gráfica de un sólido monoatómico en una dimensión (arriba) y energía de los átomos sometidos a un potencial de Lennard Jones en una cadena monoatómica formada por 3, 15 y 31 átomos con una separación 1.12 (abajo).

En la Figura 17 (izquierda) se puede ver cómo para las cadenas más cortas, la energía promedio por número de átomo es superior a la de las cadenas más largas. Esto se puede justificar pensando que, para estas, la relación entre átomos superficiales y átomos totales es mayor, teniendo los primeros más energía. Se aprecia también cómo, en la cadena de tres átomos, la diferencia de energía entre cualesquiera de los átomos más externos y el central es mucho más pronunciada que en las cadenas de 15 y 31 átomos. Sin embargo, para las cadenas de 15 y 31 átomos se obtienen valores muy similares para esta diferencia, debido a que el potencial de Lennard Jones decrece rápidamente al incrementar la distancia entre los átomos, por lo que la influencia de los átomos no vecinos no tiene una influencia muy pronunciada.

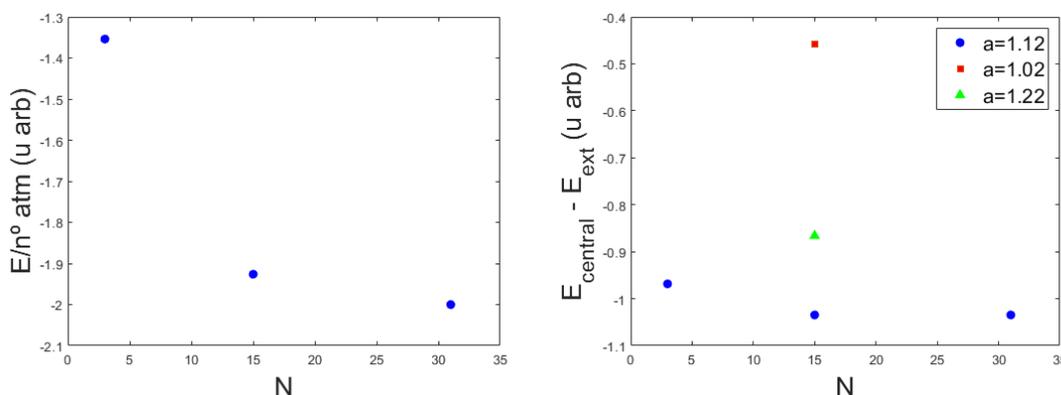


Figura 17. A la izquierda, la energía promedio de los átomos de cadenas monodimensionales de N átomos para las tres cadenas con $a = 1.12$ y a la derecha, se representa para las tres cadenas con $a = 1.12$ y para dos cadenas de $N = 15$ y distintos valores de a la diferencia de energías entre el átomo del extremo de la cadena y el átomo central.

Para observar cómo cambia la energía si se modifica la distancia entre los átomos, se empleará una cadena de 15 átomos donde se cambia $a = 1.12$, la distancia de equilibrio, por $a = 1.02$ y por $a = 1.22$. En la Figura 17 (derecha) se puede ver que la diferencia de energía entre los átomos de los extremos y los centrales de la cadena es mayor en los casos con $a = 1.22$ y $a = 1.02$, efecto provocado por la asimetría del potencial utilizado.

Consideremos a continuación una cadena monoatómica de distancia interatómica $a = 1.12$ formada por $N = 16$ átomos. Probemos a comprobar cómo cambia su energía si la fracturamos en dos segmentos de diferente longitud, conteniendo cada uno N_1 y N_2 átomos respectivamente, de manera que $N_1 + N_2 = 16$. Para ello calcularemos la variación de energía, $\Delta E = E(N_1) + E(N_2) - E(N)$, tal y como se ilustra en la Tabla 4 y en la Figura 18.

N_1	N_2	N_2/N_1	$E(N_1)$	$E(N_2)$	$E(N)$	ΔE
1	15	15	0	-28.89	-30.96	2.07
2	14	7	-2.00	-26.82	-30.96	2.14
4	12	3	-6.13	-22.68	-30.96	2.15
6	10	1.67	-10.27	-18.55	-30.96	2.15
8	8	1	-14.41	-14.41	-30.96	2.15

Tabla 4. Diferencia de energía producida al romper una cadena monoatómica regida por un potencial Lennard Jones en dos cadenas de diferentes longitudes. La energía aparece en unidades arbitrarias.

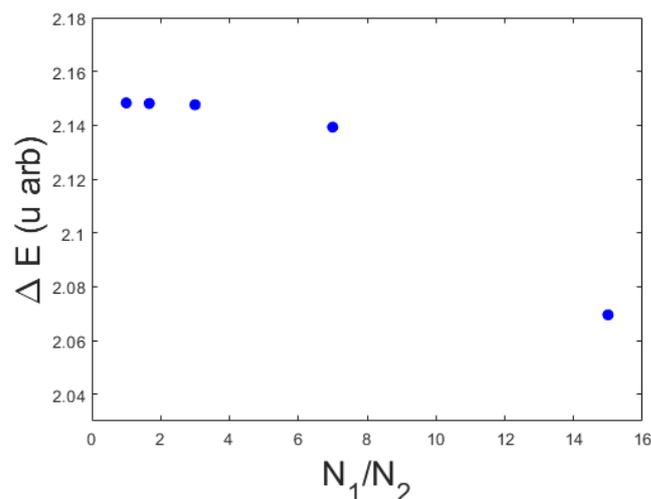


Figura 18. Representación gráfica de la diferencia de energía producida al romper una cadena monoatómica regida por un potencial Lennard Jones en dos cadenas de diferentes longitudes frente a la relación del número de átomos de las cadenas resultantes.

En la Figura 18 podemos comprobar que, a mayor relación entre la longitud de las cadenas, la variación de la energía será menor y más sencillo será separarlas. Por tanto, es más fácil extraer un átomo del extremo que romper la cadena en dos.

Se considera de nuevo el caso de la cadena monodimensional de 16 átomos, y se comprueba cómo cambia la energía al aumentar progresivamente la distancia interatómica, como se ilustra en la Tabla 5. Podemos calcular en este caso la energía superficial según (2.1.13), donde $\Delta A = N\Delta a$. Se obtuvo el valor aproximado de $\gamma = 4.35$. Sin embargo, en la Tabla 5 se puede observar cómo este valor tiende a aumentar ligeramente al incrementar el valor de a . Esto se puede explicar teniendo en cuenta que esta forma de aumentar superficie incrementando la distancia entre los átomos es equivalente a una deformación elástica, y por tanto reversible, donde no se están rompiendo enlaces, pero sí modificando la distancia interatómica. Para el potencial Lennard Jones empleado, donde la distancia de equilibrio es $a = 1.12$, en esta operación se está trabajando para distancias superiores a esta. Y, como se puede ver en la Figura 10, esto aumenta el valor del potencial entre los átomos, lo cual explica este ligero aumento del valor de γ calculado.

$a_1 \rightarrow a_2$	$\Delta E (10^{-3})$	$\Delta a (10^{-4})$	γ
1.2000 \rightarrow 1.2001	6.95558	1	4.34723822
1.2001 \rightarrow 1.2002	6.95825	1	4.34890399
1.2002 \rightarrow 1.2003	6.9609	1	4.3505641
1.2003 \rightarrow 1.2004	6.96355	1	4.35221857
1.2004 \rightarrow 1.2005	6.96619	1	4.3538674

Tabla 5. Tensión superficial efectiva al modificar la distancia interatómica en una cadena monoatómica rígida por un potencial Lennard Jones.

3.1.b. Sólido monoatómico 2D de celda cuadrada

A continuación, se analizará un ejemplo similar, formado por una red bidimensional de celda unidad cuadrada de lado a . En la Figura 19 se ilustra la energía de cada átomo en redes que tienen en cada lado 4, 5 y 25 átomos. En todos los casos se observa la misma tendencia: los átomos más energéticos son los situados en los vértices, seguidos de aquellos que ocupan los laterales, mientras que los átomos interiores tienen energías más bajas, que no presentan mucha variación entre sí.

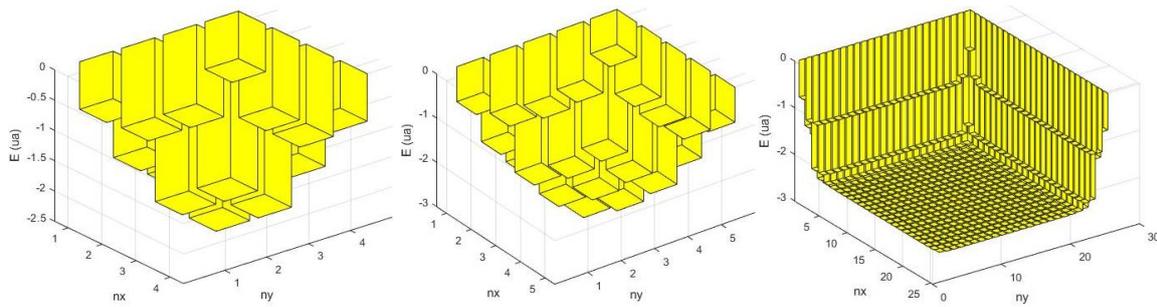


Figura 19. Representación de los átomos de una red bidimensional rígida por un potencial de Lennard Jones con 16, 25 y 625 átomos.

Con este modelo bidimensional, se puede jugar a convertir un sistema cuadrado en un sistema rectangular con el mismo número de átomos, hasta llegar al caso de una cadena atómica, de manera que al aumentar la relación entre los lados l_2 y l_1 , se obtengan cada vez más átomos en el perímetro del rectángulo (nuestra “superficie externa”) y menos en el interior. Un esquema de este proceso y algunas de las configuraciones empleadas aparecen en la Figura 20. En la Tabla 6 aparece la energía calculada para cada uno de estos sistemas. Se debe tener en cuenta que se han considerado átomos superficiales aquellos que están en el perímetro del rectángulo y no importa solo que se encuentren en dicho perímetro, sino cómo se dispongan en torno a este, puesto que, en las dos primeras configuraciones, donde tenemos una cadena lineal y un rectángulo formado por dos filas de átomos, todos los átomos son superficiales, pero al enfrentar la mitad de ellos, se logra disminuir la energía de la configuración. Como se observa en la Figura 21, a mayor relación perímetro-área, mayor es la energía total de la estructura.

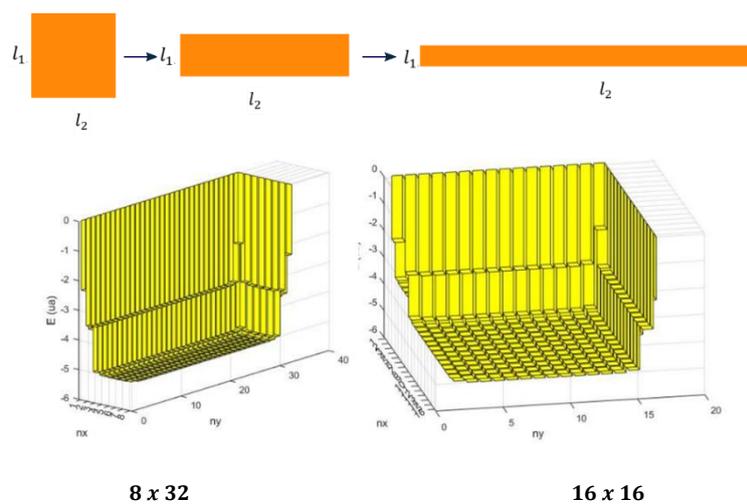


Figura 20. Ilustración del cambio de configuración de la celda (arriba) y energía de los átomos para dos de las configuraciones estudiadas (abajo).

$\frac{l_1}{l_2}$	l_1	l_2	Átomos superficiales	E_{Total}
256	256	1	256	-527.63
64	128	2	256	-911.42
16	64	4	132	-1118.43
4	32	8	76	-1213.73
1	16	16	60	-1241.03

Tabla 6. Energía de una red bidimensional de 256 átomos al cambiar la distribución de los mismos.

Los resultados ilustrados en la Figura 21 (izquierda) ponen de manifiesto cómo aumentar la superficie de un sistema aumenta a su energía. Trasladando esta conclusión a un material real, podemos observar cómo el abrir una grieta es un proceso desfavorable, pues los átomos del material tendrán más energía al pasar a situarse en el borde de la grieta respecto a la que tenían cuando estaban en el interior del material. En la Figura 21 a la derecha, se puede observar también cómo, al distribuir los átomos de manera que quede más superficie expuesta, se produce un gran cambio respecto a la energía promedio de los átomos del material y la energía de los átomos situados en un vértice del sistema. Esto refleja la mayor inestabilidad de estos átomos superficiales respecto al promedio.

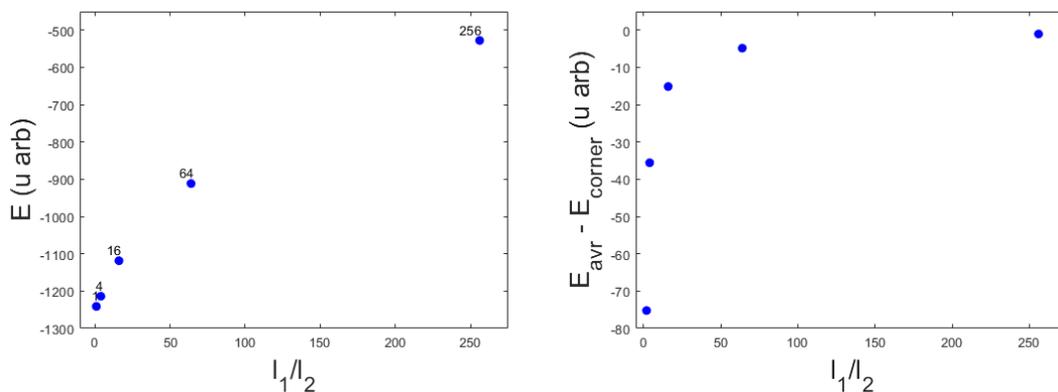


Figura 21. Representación de la energía, E_{Total} , de sistemas bidimensionales rectangulares de 256 átomos frente a la relación entre sus lados (derecha) y representación de la diferencia de energía entre el átomo en una esquina y la energía promedio por átomo en las redes bidimensionales rectangulares de 256 átomos frente a la relación entre sus lados.

Este sencillo modelo también sirve para ilustrar cómo la energía superficial depende de la dirección cristalográfica considerada. Para ello, se considerará sistema cuadrado y se separará en dos. La energía superficial se calcula según (2.1.14), con $\Delta A = 2ad$ donde d hace referencia a la longitud de la intercara creada (en este caso, se tomaron unidades la

distancia interatómica a). Se consideraron dos casos, en los que rompemos una pieza de energía E con 10 átomos de lado en dos mitades, de energía E_1 y E_2 , en las direcciones $[1\ 0]$ (paralelo a un lado) y $[1\ 1]$ (a lo largo de la diagonal). La energía superficial para cada uno de los sistemas aparece en la Tabla 7. Se puede ver cómo, en este caso, entre las direcciones consideradas, la ruptura se realizará de manera preferente en la dirección $[1\ 1]$ al ser un proceso menos energético. Al romper el material según la dirección $[1\ 1]$, los átomos expuestos a la superficie tienen una distancia interatómica de $\sqrt{2}a$, siendo el número total de átomos expuestos 19, mientras que en la dirección $[1\ 0]$, los átomos tienen entre sí una distancia a y el número de átomos expuesto es 20. Por lo tanto, en la dirección $[1\ 1]$ se expone un menor número de átomos por unidad de longitud. En la Figura 22, se muestra la energía de cada átomo para el material original, para la ruptura en la dirección $[1\ 0]$ y para la ruptura en la dirección $[1\ 1]$.

Dirección	E_1	E_2	E	γ
[1 0]	-213,72	-213,72	-1241,03	40,68
[1 1]	-228,60	-182,16	-1241,03	29,35

Tabla 7. Energía superficial de los átomos de una red bidimensional regida por un potencial de Lennard Jones con 10×10 átomos al fracturarla en distintas direcciones.

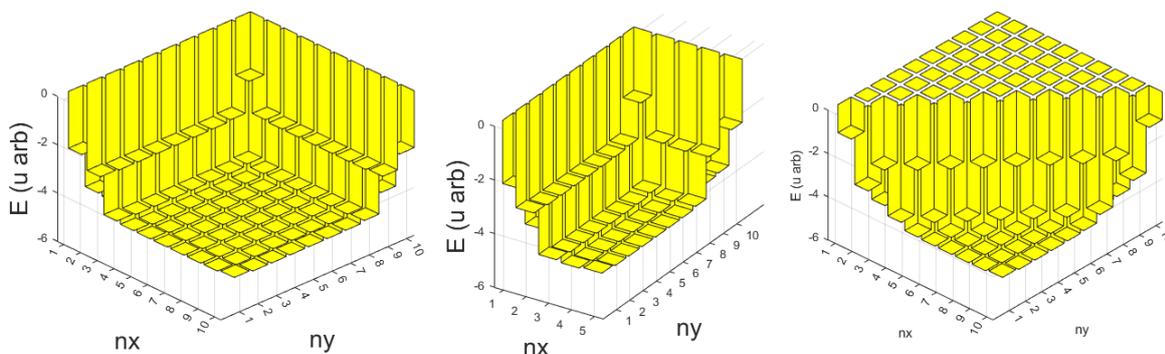


Figura 22. Izquierda: energía de los átomos de una red bidimensional regida por un potencial de Lennard Jones con 10×10 átomos. Centro: energía de los átomos de una red con 10×5 átomos, equivalente a romper la red de la izquierda en la dirección $[10]$. Derecha: energía de los átomos de la red que quedan sobre la diagonal al romper el sistema según la dirección $[11]$.

3.2. Cálculo de la energía superficial de la alúmina pura

3.2.a. Determinación del tamaño mínimo de los sistemas.

En esta parte del trabajo se utilizarán técnicas de simulación más realistas, empleando el software “Materials Studio”, en concreto, el módulo “Forcite”. Inicialmente se estudiará la energía superficial de la alúmina pura. Con el fin de averiguar el espesor adecuado de los

sistemas con los que trabajar, se calculó la energía superficial en la dirección [100]. Para ello, se emplean bloques de distinto espesor para comprobar a partir de qué valor del mismo se obtiene el mismo resultado y, por lo tanto, es adecuado trabajar evitando artefactos debido al tamaño finito del sistema. Todos los bloques tendrán la misma sección, en este caso de $185,472 \text{ \AA}^2$. En la Tabla 8 se recogen los resultados obtenidos, que también se representan gráficamente en la Figura 23.

Dirección [100] $A = 185,472 \text{ \AA}^2$						
Bloque de N átomos			Bloque de $2N$ átomos			
N	Espesor (\AA)	Energía ($10^{-16}J$)	$2N$	Espesor (\AA)	Energía ($10^{-16}J$)	γ (J/m^2)
60	2.748	-2.525	120	5.459	-6.527	39.828
90	4.121	-4.541	180	8.243	-10.744	44.790
150	5.495	-7.255	300	10.990	-15.024	13.875
240	10.990	-11.878	480	21.981	-24.462	19.023
300	13.738	-15.024	600	27.476	-30.753	19.029
600	27.476	-30.753	1200	54.952	-62.212	19.023
1200	54.952	-62.212	2400	109.904	-125.131	19.028

Tabla 8. Energía superficial de la alúmina en la dirección [100] calculada empleando bloques con distinto espesor.

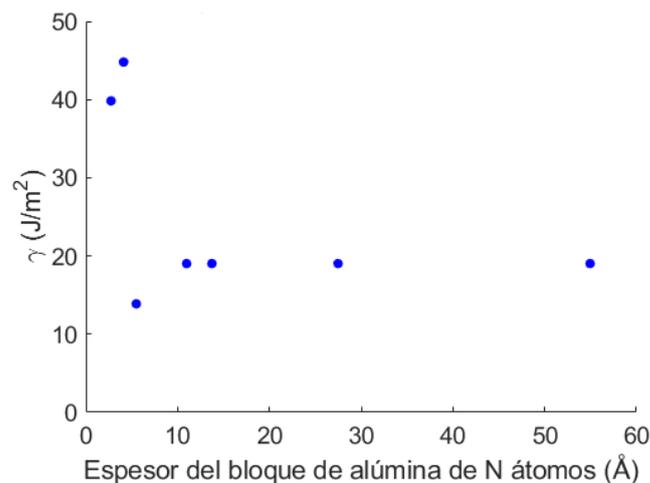


Figura 23. Energía superficial para la alúmina pura en la dirección [110] calculada para bloques de distintos espesores.

En vista de estos resultados, se puede concluir que lo más adecuado es emplear un espesor mínimo cercano a 10 \AA . Al trabajar con espesores inferiores a este, se obtienen resultados

muy inconsistentes, al no tener en cuenta todos los efectos debido a la creación de esta nueva superficie.

3.2.b. Determinación de la energía superficial de la alúmina pura

Una vez se ha determinado el tamaño mínimo con el que se debe trabajar, se puede proceder al cálculo de la energía superficial de las distintas direcciones de la alúmina. En la Figura 24 se pueden observar algunas de las superficies estudiadas antes y después de relajar el sistema. A menudo se puede observar que, cerca de la superficie, se produce una disminución de las distancias interatómicas. Esto se puede observar de forma más clara en las direcciones [100], [110] y [001]. En la dirección [120] este efecto es mucho más sutil y los cambios entre las posiciones relativas de los átomos son mucho menos evidentes.

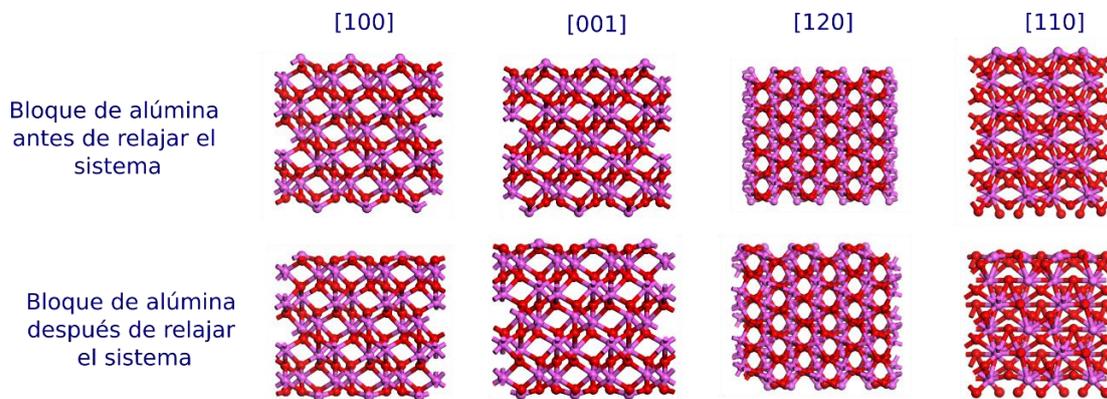


Figura 24. Imágenes de algunas de las superficies de alúmina pura estudiadas antes y después de relajar el sistema.

En la Tabla 9 y en la Figura 25 se puede observar la energía superficial de la alúmina calculada mediante simulación. Se puede observar una gran variación, de hasta un 100%, en la energía superficial correspondiente a distintas direcciones. En las simulaciones realizadas se observó que los mayores desplazamientos atómicos al relajar el sistema ocurrieron en los átomos que se encontraban aproximadamente a una distancia de 1 \AA de la superficie. Si se calcula el número de átomos en este espesor por unidad de superficie en algunas de las direcciones estudiadas, se obtiene una densidad de $0,129 \text{ atm \AA}^{-2}$ para la dirección [100], de $0,163 \text{ atm \AA}^{-2}$ para la dirección [102] y de $0,280 \text{ atm \AA}^{-2}$ para la dirección [110], aumentando esta densidad atómica al hacerlo la energía superficial. Esto está de acuerdo con las conclusiones que se obtuvieron en la sección 3.1 empleando un modelo sencillo.

Dirección	A (Å ²)	N	Bloque de N átomos		Bloque de 2N átomos		γ (J/m ²)
			Espesor (Å)	Energía (10 ⁻¹⁶ J)	Espesor (Å)	Energía (10 ⁻¹⁶ J)	
[100]	185.473	300	13.738	-15.024	27.476	-30.753	19.028
[001]	176.524	270	13.023	-13.271	26.554	-27.543	28.341
[110]	142.778	240	14.277	-12.867	28.554	-26.842	38.820
[101]	86.481	120	12.005	-5.888	23.791	-12.231	26.302
[111]	110.186	120	9.406	-5.910	18.768	-12.266	20.233
[120]	151.106	240	12.462	-12.047	24.926	-24.784	22.817
[102]	219.623	360	13.920	-17.880	27.840	-36.909	26.180
[201]	751.157	720	8.179	-34.161	16.320	-72.215	25.909

Tabla 9. Valores de energía superficial de la alúmina para distintas direcciones.

Los valores de la energía superficial de la alúmina han sido estudiados de forma experimental, a partir de la propagación de grietas en placas delgadas al aplicar una carga [Wiederhorn, 1969] obteniendo valores entre los 6 J/m² y los 32 J/m². Si bien estos valores son entre un 32% y un 19% inferiores a los obtenidos mediante la simulación, dan una idea de que los valores obtenidos están en un orden de magnitud adecuado.

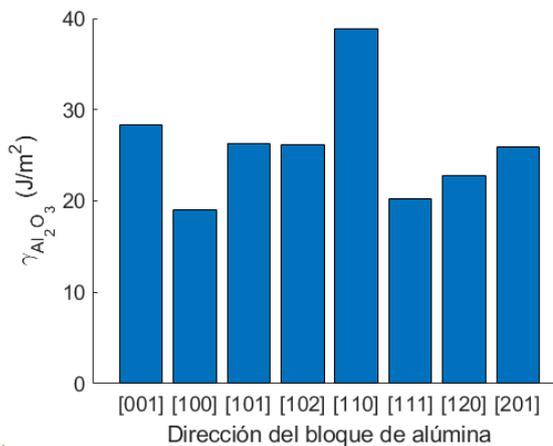


Figura 25. Representación de la energía superficial de la alúmina en diferentes direcciones.

3.3. Cálculo de la energía superficial entre nanotubos de carbono en alúmina

3.3.a. Determinación del espesor adecuado de la matriz de alúmina para alojar un nanotubo

En la Tabla 10 se recogen los parámetros de los sistemas diseñados y resultados de la energía superficial para sistemas de alúmina en la dirección [110] de distinto espesor d y un

nanotubo de quiralidad (5,5). El valor del área superficial del sistema compuesto, $A_{interfase}$, ha sido tomada como el área del cilindro de diámetro intermedio entre el diámetro del nanotubo de carbono y el hueco creado en la matriz de alúmina para situar el nanotubo. D denota el diámetro del nanotubo y L su longitud.

CNT				
Quiralidad	D (Å)	L (Å)	E_{CNT} (10^{-16} J)	
(5,5)	6.78	177.08	5.051	
Al_2O_3 [110]		Al_2O_3 [110] + CNT		
d (Å)	E_{matriz} (10^{-15} J)	$A_{interfase}$ 10^{-18} (m^2)	$E_{CNT+matriz}$ (10^{-15} J)	$\gamma_{superficial}$ J/ m^2
12.343	-5.173	3.211	-4.558	34.203
24.270	-10.199	6.313	-9.421	43.286
34.020	-14.218	8.849	-13.428	32.204
43.890	-18.236	11.417	-17.231	43.781
52.690	-22.263	13.706	-21.166	43.213
66.711	-26.247	18.349	-24.916	45.002

Tabla 10. Parámetros y valor de la energía superficial para sistemas compuestos formados por una matriz de alúmina y un nanotubo de carbono variando en cada sistema el espesor de la matriz de alúmina.

Tal y como se puede ver en la Figura 26, en torno a un espesor de la matriz de 45 Å, la variación en la energía superficial obtenida con el espesor d es lo suficientemente pequeña para poder trabajar dentro de ese rango de valores.

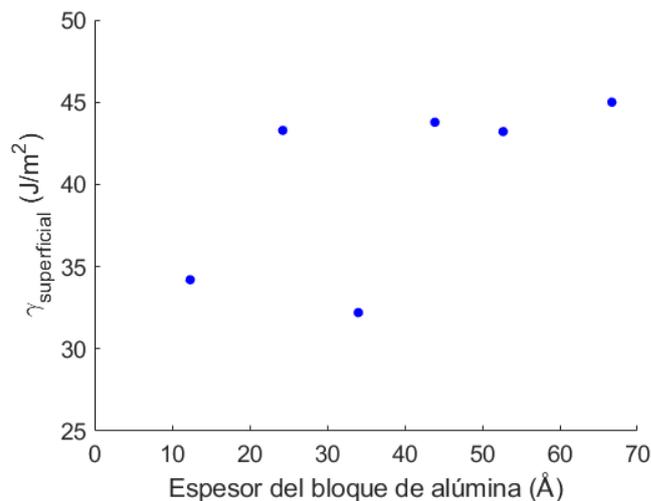


Figura 26. Representación de la energía superficial calculada para un sistema compuesto de alúmina y un nanotubo de carbono (5,5) intragranular situado a lo largo de la dirección [110] para distintos espesores de la matriz de alúmina.

3.3.b. Estudio de diferentes sistemas CNT – Al₂O₃

Una vez se ha determinado el valor adecuado de la matriz de alúmina con la que se debe trabajar, se procedió a estudiar el valor de la energía superficial de distintos sistemas compuestos de alúmina y nanotubos de carbono, variando distintos parámetros, tales como el diámetro o la quiralidad. Los datos referentes al diseño del sistema y los resultados de los cálculos realizados se recogen en la Tabla 11. Cada sistema se identifica mediante un número del 1 al 8.

Sistema	CNT				Al ₂ O ₃		
	Quiralidad	D (Å)	L (Å)	E _{CNT} (10 ⁻¹⁶ J)	Dirección	d (Å)	E _{matriz} (10 ⁻¹⁴ J)
1	(3,3)	4.07	177.08	3.131	[110]	58.968	-2.453
2	(4,4)	5.42	177.08	4.081	[110]	58.968	-2.378
3	(5,5)	6.78	177.08	5.052	[110]	52.690	-2.226
4	(6,6)	8.14	177.08	6.029	[110]	58.968	-2.178
5	(3,5)	5.48	178.92	4.166	[110]	58.968	-2.365
6	(5,5)+-OH	6.78	177.08	0.991	[110]	55.480	-2.101
7	(8,0)	6.26	178.92	4.197	[110]	55.480	-2.208
8	(5,5)	6.78	177.08	5.052	[001]	44.360	-1.339
<i>Al₂O₃ + CNT</i>							
Sistema	A _{interfase} (10 ⁻¹⁸ m ²)		E _{CNT+matriz} (10 ⁻¹⁴ J)		γ _{interfacial} (J/m ²)		
1	10.319		-2.255		161.601		
2	12.819		-2.260		60.478		
3	13.706		-2.117		43.213		
4	17.858		-2.076		23.696		
5	12.931		-2.306		13.066		
6	17.064		-2.037		31.801		
7	16140		-2.059		66.241		
8	11.539		-1.277		9.478		

Tabla 11. Parámetros de diseño y resultados de los cálculos de energía superficial para distintos sistemas de alúmina con nanotubos de carbono en posición intragranular.

3.3.b.1. Estudio de la influencia del diámetro del nanotubo

En primer lugar, se estudió cómo la variación del diámetro de un mismo tipo de nanotubo de carbono afecta a la energía superficial. Para ello, se emplearon los sistemas 1, 2, 3 y 4 recogidos en la Tabla 11. Estos están compuestos por un bloque de alúmina tomados según la dirección [110] y nanotubos de longitud 177.08 Å de tipo armchair, con distintos valores de su diámetro. En la Figura 27 se puede observar una imagen frontal del sistema compuesto

creado una vez relajado, así como una imagen de la parte del nanotubo que se situaba dentro de la matriz de alúmina una vez relajado el sistema.

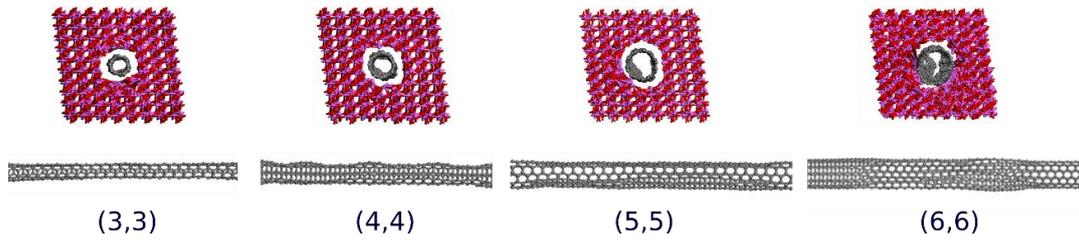


Figura 27. Representación del sistema compuesto por alúmina en la dirección [110] y nanotubos de carbono de tipo armchair (arriba) y del fragmento de nanotubo que queda dentro de la matriz (abajo) para sistemas con nanotubos de distinto diámetro.

Se puede apreciar cómo los nanotubos de carbono han visto su estructura afectada por la presencia de la matriz de alúmina y han sufrido deformaciones evidentes. Estas parecen a simple vista más notorias en el caso de los nanotubos de mayor diámetro, como es en el caso del (6,6), de diámetro de 8.14 Å, que en los de diámetro menor, como el nanotubo (3,3), de 4.07 Å. En la Figura 28 se representa la energía superficial en función del diámetro para estos sistemas. Se puede observar una tendencia decreciente, donde destaca el valor de la energía superficial del nanotubo (3,3), mucho más alta que el resto. En vista de lo observado en la Figura 27, una posible hipótesis puede ser que los nanotubos de menor diámetro tengan una mayor rigidez, y sea más difícil que se deformen y se disipe energía mediante esta deformación. Esta mayor rigidez podría deberse a que, al tener un menor diámetro, la distancia promedio entre los átomos de la sección circular del nanotubo sea menor y, por tanto, exista una mayor interacción entre ellos.

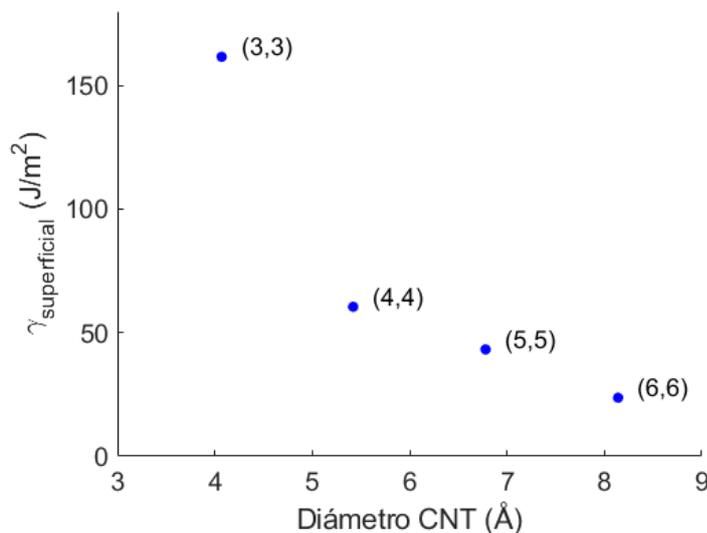


Figura 28. Energía superficial para sistemas compuestos por alúmina en la dirección [110] y nanotubos de carbono de tipo armchair de distinto diámetro.

En la bibliografía se pueden encontrar expresiones de las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono basadas en modelos a escala atómica que predicen una variación en los módulos de Young y el cociente de Poisson relativamente grande para diámetros pequeños [Lei, 2010], como queda ilustrado en la **Figura 29**. Esto puede justificar que la energía superficial aumente para nanotubos con menor diámetro, pues es más difícil que la interacción entre los nanotubos de carbono y la alúmina se traduzca en deformaciones de los nanotubos de carbono que llevarían al sistema a una menor energía en el caso de nanotubos menos rígidos. En las simulaciones realizadas, se ha trabajado con radios de los nanotubos entre 0,2 nm y 0,4 nm, presentando estos una variación de en torno al 1,9% en el módulo de Young y del 12% en el módulo de Poisson según este artículo.

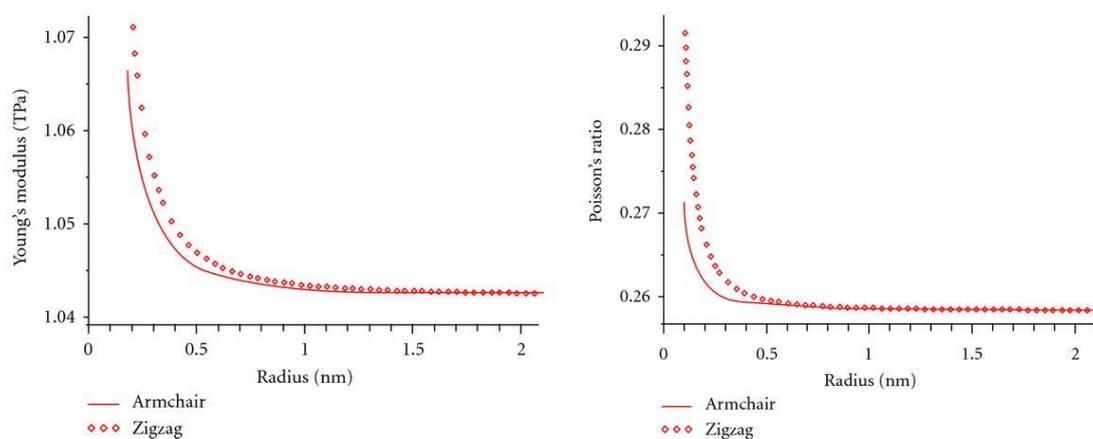


Figura 29. Variación del módulo de Young (izquierda) y el cociente de Poisson (izquierda) para nanotubos de tipo armchair y zigzag según su radio [Lei, 2010].

3.3.b.2. Estudio de sistemas de distinta quiralidad y sistemas con nanotubos funcionalizados

En el estudio de energía superficial entre alúmina y nanotubos de carbono, existen otros parámetros a explorar, como, por ejemplo, la quiralidad de los nanotubos o su funcionalización superficial. En la Tabla 11 se ha recogido información sobre sistemas (5, 6, 7 y 8) que pretenden arrojar una idea sobre el efecto de estos parámetros. En la Figura 30 se representan los valores de energía superficial en función de estos parámetros. Así, por ejemplo, se puede comparar la energía superficial de un sistema con un nanotubo tipo quiral, de vector (3,5), con otro tipo armchair de diámetro similar, pero de vector quiral (4,4). En el caso del nanotubo quiral, la energía superficial experimenta una gran disminución. Por el contrario, la energía superficial del nanotubo zigzag (8,0) aumentó comparada con la de uno armchair (5,5). Esto pone de manifiesto la gran influencia que la quiralidad puede tener en

este valor, produciendo variaciones de hasta el 53%. En la Figura 29 incluida en la sección 3.3.b.1 se puede observar que, para el rango de radios de los nanotubos estudiados, los nanotubos zigzag presentan una mayor rigidez que los nanotubos tipo armchair, y, de nuevo, cabe plantear la hipótesis de que esto se podría traducir en una mayor energía superficial al no poder el sistema liberar energía deformando el nanotubo con tanta facilidad.

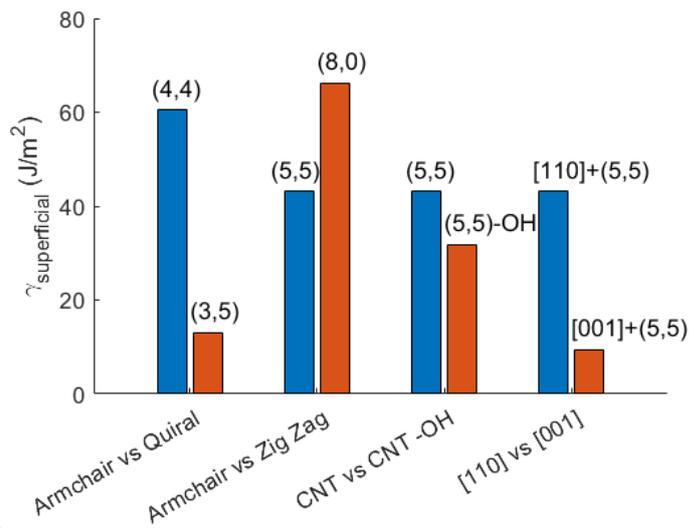


Figura 30. Representación de la energía superficial para varios pares de sistemas de alúmina con nanotubos de carbono en posición intragranular.

Se realizó también una comparación de la energía superficial obtenida para un nanotubo (5,5) y un nanotubo de estas mismas características funcionalizado con grupos -OH (en un 6,6 % en peso). Este último sistema se muestra en la Figura 31. Se observa una reducción en la energía superficial al funcionalizar el nanotubo de carbono. Esto nos indica una mayor afinidad entre la matriz y los nanotubos funcionalizados. Por tanto, la reducción de esta energía superficial puede suponer una desventaja en cuanto al refuerzo mecánico que ese nanotubo individual proporciona, pero al existir una menor energía superficial entre el nanotubo y la matriz, también se podría favorecer la dispersión de estos a la hora de fabricar el material compuesto, eliminando problemas relacionados con la aglomeración de los nanotubos.

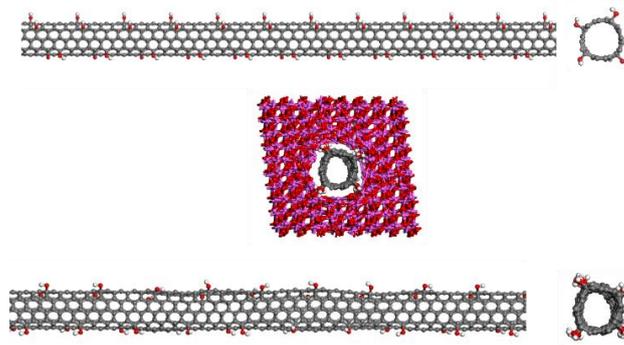


Figura 31. Visión lateral y frontal del nanotubo de carbono funcionalizado con grupos hidroxilo, una vez relajado fuera de la matriz de alúmina (arriba), visión frontal del sistema alúmina – nanotubo de carbono funcionalizado (central) y visión lateral y frontal del nanotubo de carbono funcionalizado con grupos hidroxilo, una vez relajado dentro de la matriz de alúmina (abajo).

Por último, se estudió la influencia de la dirección en la que se tomó el bloque de alúmina en la energía superficial, comparando para ello las direcciones [110] y [001]. En ambas se introdujo un nanotubo de carbono de las mismas características, pero el resultado obtenido para la energía fue notablemente diferente, siendo la energía mucho más baja en el caso de la dirección [001]. En la Figura 32 se puede observar que el nanotubo se deformó de manera mucho más pronunciada en esta dirección de lo que lo había hecho en la dirección [110] (Figura 27). En vistas de este resultado, puede ser interesante el estudio de esta energía superficial en más direcciones diferentes a fin de poder obtener algunos valores promedios.

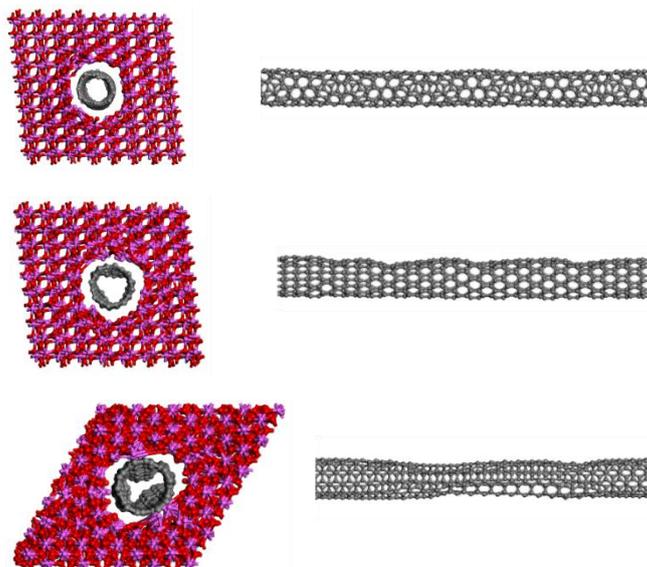


Figura 32. Visión frontal del sistema compuesto por alúmina y nanotubos de carbono y visión lateral del nanotubo de carbono una vez relajado el sistema para una matriz en la dirección [110] y un nanotubo quiral (3,5) (arriba) para una matriz en la dirección [110] y un nanotubo zigzag (8,0) (central) y para una matriz en la dirección [001] y un nanotubo armchair (5,5) (abajo).

4. CONCLUSIONES

En la primera parte de este trabajo, se ha observado cómo los átomos situados en la superficie presentan energías superiores respecto a los situados en el interior del material, y cómo la configuración de estos sistemas sencillos afecta a su energía. Esto se debe a que, al cambiar esta configuración, estamos dejando más o menos átomos expuestos a la superficie. También se ha comprobado que la energía superficial de un material depende de la dirección en la que se cree esta nueva superficie, puesto que no todas las direcciones tienen el mismo número de átomos por unidad de superficie.

Para abordar el problema de la relación que existe entre energía superficial y tenacidad a la fractura, en la segunda parte del trabajo se ha abordado el estudio de la energía superficial en sistemas realistas, tanto de alúmina pura como de alúmina reforzada con nanotubos de carbono. Para ello se han empleado herramientas de simulación que presentan la ventaja de permitir explorar estos sistemas a escala atómica, la más adecuada para abordar el uso de los nanotubos de carbono como refuerzo debido a sus dimensiones. Se han determinado también cuáles son las condiciones de tamaño mínimo de los sistemas para evitar artefactos debido al tamaño finito, un espesor de 10 Å en el caso de alúmina pura y un espesor de 45 Å en el caso de alúmina reforzada con nanotubos de carbono.

En primer lugar, el empleo de una herramienta de simulación de estas características ha permitido también trabajar con distintas orientaciones de la alúmina, poniendo de manifiesto la diferencia entre la energía superficial que se da en cada una. Se ha observado la dependencia de la energía superficial con el número de átomos por unidad de superficie y se han obtenido valores, entre 19.028 y 38.82 J/m^2 del mismo orden de magnitud que los encontrados en la bibliografía, entre 6 y 32 J/m^2 .

Por otra parte, durante el estudio de los sistemas compuestos de nanotubos de carbono y alúmina, se han comenzado a explorar y estudiar los distintos parámetros de las simulaciones que afectan al sistema, un primer paso importante para generar resultados fiables y reproducibles. De entrada, se ha observado cómo la presencia de la matriz de alúmina afecta a la morfología de los nanotubos de carbono. Los resultados de energía superficial obtenidos para los distintos compuestos estudiados han permitido comprobar cómo variar ciertos aspectos referentes a los nanotubos de carbono, como el diámetro o la

quiralidad, afectan a la energía superficial. Debido a que esta energía superficial afecta a los mecanismos de refuerzo, como el *pull out*, este estudio es útil a la hora de determinar qué tipo de nanotubos puede producir un mejor efecto de refuerzo. Según los resultados de este trabajo, son más adecuados los nanotubos tipo armchair de menor diámetro, puesto que es necesario aportar más energía para que se de este mecanismo de *pull out*. Así se logró obtener un valor de 161.601 J/m^2 para un nanotubo armchair (3,3), valor elevado frente a la energía superficial de 60.478 J/m^2 de un nanotubo del mismo tipo, armchair, pero de vector quiral (4,4) y por tanto menor diámetro. Este último presenta una energía superficial muy superior la de un nanotubo quiral (3,5), de 13.066 J/m^2 .

También se ha comprobado el efecto que tiene la funcionalización, en concreto con grupos -OH, en la energía superficial, resultando en una reducción de la misma. Así, se observó que la energía superficial de un sistema reforzado con un nanotubo con esta funcionalización se reduce en un 26% respecto a la de un sistema reforzado por un nanotubo de las mismas características sin funcionalizar. Otro resultado de otro trabajo es el cambio en la energía superficial que se produce al cambiar la orientación de la matriz de alúmina. Se observó que, para sistemas reforzados con un nanotubo de las mismas características, el situar el nanotubo a lo largo de la dirección [001] reduce la energía superficial en un 78%. Esta información puede ser útil a la hora de predecir cómo se dispondrán preferentemente los nanotubos de carbono al fabricar un material de estas características, y en qué orientaciones supondrán un mejor refuerzo.

En definitiva, en este trabajo se ha tratado con un sistema que presenta un gran número de posibilidades de diseño afectando tanto a las características del refuerzo, los nanotubos de carbono, como a su distribución en la matriz de alúmina: La comprensión de cómo estos afectan a la tenacidad a la fractura, a través de la energía superficial, puede suponer un avance a la hora de diseñar materiales cerámicos más tenaces. Por último, se puede concluir que este trabajo ha supuesto la puesta en marcha de una herramienta de análisis que permitirá un potente y riguroso análisis del comportamiento de materiales compuestos, que además es muy novedoso en el campo de cerámicos con nanotubos de carbono.

5. TRABAJOS FUTUROS

La realización de este trabajo ha dejado la puerta abierta a varias investigaciones futuras, siendo uno de los posibles temas el estudio de cómo el cambio en la morfología de los nanotubos de carbono debido a estar inmersos en una matriz de alúmina afecta a sus propiedades mecánicas.

En trabajos futuros, resultaría interesante estudiar en mayor profundidad el efecto que tiene la funcionalización de los nanotubos de carbono en la energía superficial. Para ello, se puede estudiar una distinta distribución espacial de los grupos funcionales en el nanotubo de carbono, cómo la funcionalización afecta a las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono o cómo afecta el porcentaje, de funcionalización.

Desde el punto de vista experimental, si en la síntesis de estos materiales compuestos de alúmina y nanotubos de carbono estos últimos están funcionalizados con grupos -OH; sería interesante estudiar la posibilidad de que estos grupos formaran enlaces con el aluminio, logrando de esta manera una mejor unión entre matriz y refuerzo. Otra posible vía de estudio es emplear herramientas de simulación para estudiar la posibilidad de que se produjeran este tipo de enlaces y cómo estos afectarían al sistema.

Otra posibilidad es el estudio de sistemas donde el nanotubo de carbono se sitúe en la frontera de grano de la alúmina, en lugar de en posición intragranular, para comprobar en qué medida la energía superficial obtenida en cada uno de los casos puede explicar el mayor efecto de refuerzo que tiene que los nanotubos de carbono se localicen en posición intragranular. También cabría la posibilidad de estudiar sistemas formados por una matriz de alúmina y varios nanotubos de carbono con varias posiciones relativas, a fin de estudiar cómo estos se distribuirían preferentemente en la matriz. Esta información resultaría relevante a la hora de estudiar cómo el hecho de tener los nanotubos de carbono aglomerados afectaría al sistema.

6. BIBLIOGRAFÍA

Ahmad, I; Yazdani, B; Zhu, Y. Recent Advances on Carbon Nanotubes and Graphene Reinforced Ceramics Nanocomposites. *Nanomaterials*, 5(1), 2015, 90-114.

Bechstedt, F. Thermodynamics. En: *Principles of Surface Physics*, Springer, 2003, 45-80.

Bitzek, E; Kermode, J R; Gumbsch, P. Atomistic aspects of fracture. *International Journal of Fracture*, 191, 2015, 13–30.

Busca, G. Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas. En: *Advances in Catalysis*, Elsevier, 57, 2014, 319-404. ISBN: 978-0-12-800127-1.

Cawley, J D. Structure and Properties of Binary Oxide Ceramics: Al₂O₃, ZrO₂, Structure and Properties of. En: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, 524-533. ISBN: 978-0-08-043152-9.

Cho, J; Boccaccini, A; Shaffer, M. Ceramic Matrix Composites Containing Carbon Nanotubes. *Journal of Materials Science*, 44(8), 2009, 1934-1951.

Desjonqueres, M C; Spanjaard, D. Thermodynamical and Statistical Properties of Clean Surfaces. En: *Concepts in Surface Physics*, Springer, 1996, 4-47. ISBN: 978-3-540-58622-7.

Dove, M T. Structure and Dynamics: An Atomic View of Materials. *Oxford Master Series in Condensed Matter Physics*, Oxford University Press, 2003. ISBN: 978-0198506782.

Eidel, B; Hartmaier, A; Gumbsch, P. (2010). Atomistic Simulation Methods and their Application on Fracture. En: *Multiscale Modelling of Plasticity and Fracture by Means of Dislocation Mechanics*, CISM International Centre for Mechanical Sciences, 522, Springer, 2010, 1-57.

Estili, M; Kawasaki, A; Sakamoto, H; Mekuchi, Y; Kuno, M; Tsukada, T. The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in α -alumina ceramics for structural reinforcement. *Acta Materialia*, 56(15), 2008, 4070-4079.

Evarestov, R A. First-Principles Simulations of Bulk Crystal and Nanolayer Properties. In: Theoretical Modeling of Inorganic Nanostructures. NanoScience and Technology. Springer, 2020, 123-219.

Garg A; Sinnott, S B. Effect of chemical functionalization on the mechanical properties of carbon nanotubes. Chemical Physics Letters, 295(4), 1998, 273-278.

Griffith, A A. The phenomena of rupture and flow in solids. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 221, 1921, 163–198.

Gumbsch, P; Cannon, R M; Atomistic Aspects of Brittle Fracture. MRS Bulletin 25, 2000, 15–20.

Ildusovich, B; Vasilievna, O. General Data on Carbon Allotropes. En: Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications, Springer, 2019, 1-8. ISBN: 978-3-030-03505-1.

Lei, X; Natsuki, T; Shi, J; Ni, Q. Analysis of Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties at Atomic Scale. Journal of Nanomaterials. 2011, 1-10.

Lennard Jones, J E. Cohesion. The proceedings of the Physical Society, 43, 1931, 461-482.

Liang, Yan Yuan; Da Ming Chen; Jiang Feng Tong. CASTEP Calculation of Surface Energy of α -Al₂O₃. Key Engineering Materials, 5125, 2012, 490-493.

Liu, S; Hu, N. Investigation on interfacial properties of CNT/alumina nanocomposites using pull-out simulation based on molecular mechanics. International Conferences on Composite Materials, 2011.

Morales-Flórez, V; Domínguez-Rodríguez, A; Mechanical properties of ceramics reinforced with allotropic forms of carbon. Progress in Materials Science, 128, 2022, 100966.

Pal G; Kumar, S. Mechanical Properties of Isolated Carbon Nanotube. En: Micro and Nano Technologies, Carbon Nanotube-Reinforced Polymers, Elsevier, 2018, 173-199. ISBN: 9780323482226.

Rivero-Antúnez, P; Cano-Crespo, R; Esquivias, L; de la Rosa-Fox, N; Zamora-Ledezma, C; Domínguez-Rodríguez, A; Morales-Flórez, V. Mechanical characterization of sol-gel alumina-

based ceramics with intragranular reinforcement of multiwalled carbon nanotubes, *Ceramics International*, 46(12), 2020, 19723- 19730.

Saxena, T; Tan, M L P; Arora, V K. Introduction to Graphene. En: *Graphene, Nanotubes and Quantum Dots-Based Nanotechnology*. Woodhead Publishing, 2022, 1-9. ISBN: 9780323854580.

Sekerka, R F. Grand Canonical Ensemble. En: *Thermal Physics*, Elsevier, 2015, Pages 359-396. ISBN: 9780128033371.

Sharma, S; Kushwaha, P; Chandra, R. Introduction to Molecular Dynamics. En: *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammps and Gromacs*, Elsevier, 2019, 1-38. ISBN: 978-0-12-816954-4.

Sholl, D S; Janice A. Steckel, J A. What is Density Functional Theory? En: *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, John Wiley & Sons, 2009, 1-32. ISBN: 978-1-119-84086-2.

Singh, PK; Sharma, K; Kumar, A; Shukla M. Effects of functionalization on the mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes: A molecular dynamics approach. *Journal of Composite Materials*, 51(5), 2017, 671-680.

Soustelle, M. Surfaces of Solids and interfaces. En: *Thermodynamics of Surfaces and Capillary Systems*, ISTE Ltd and John Wiley & Sons, 2016, 65-99. ISBN: 978-1-119-17865-1.

Steinbrech, R W. Toughening mechanisms for ceramic materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 10(3), 1992, 131-142.

Tahir-Kheli, R. *General and Statistical Thermodynamics*. (Graduate Texts in Physics) Springer, 2012. ISBN: 978-3-030-20700-7.

Tjong, S C. *Carbon Nanotube Reinforced Composites: Metal and Ceramic Matrices*, Wiley-VCH, 2008. ISBN: 978-3-527-62700-4.

Wiederhorn, S M. Fracture of Sapphire. *Journal of The American Ceramic Society*, 52(9), 1969, 485-491.

Zaman, A C; Üstündağ, C B; Kaya F; Kaya C. OH and COOH functionalized single walled carbon nanotubes-reinforced alumina ceramic nanocomposites. *Ceramics International*, 38(2), 2012, 1287-1293.

Zangwill, A. Thermodynamics. En: Physics at Surfaces, Cambridge University Press, 1988, 7-19. ISBN: 9780511622564.

Zhang, Z Q; Liu, B; Chen, Y L; Jiang, H; Hwang, K C; Huang, Y. Mechanical properties of functionalized carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 19(39), 2008, 395702.

Zhao, W; Sun, J; Huang Z. Three-dimensional graphene-carbon nanotube reinforced ceramics and computer simulation. *Ceramics International*, 47(24), 2021, 33941-33955.

Zhu, R; Pan, E; Roy, A K. Molecular dynamics study of the stress–strain behavior of carbon-nanotube reinforced Epon 862 composites. *Materials Science and Engineering*, 447(1-2), 2007, 51-57.

ANEXOS

ANEXO I: Energía superficial desde el punto de vista de la termodinámica

A la hora de estudiar un sólido real, es importante poner atención a la superficie, ya que es a través de esta con la que el sólido tiene contacto con el medio externo. La superficie puede considerarse como el mayor defecto de un sólido, ya que su existencia supone una pérdida de la periodicidad traslacional que tendría el sólido ideal infinito.

Hay muchos fenómenos que dependen de las propiedades y morfología de la superficie de un sólido. Por ejemplo, la forma que adaptará un sólido policristalino dependerá de la energía superficial de dicho sólido. Además, como se vio en el apartado anterior, la energía superficial es un parámetro íntimamente ligado a la tenacidad a la fractura.

La superficie de un sólido es un sistema con un gran número de átomos, del orden del número de Avogadro. Para tratar con este tipo de sistemas, un enfoque adecuado es el empleo de la termodinámica o de la termodinámica estadística. [Desjonqueres, 1996], [Bechstedt, 2003].

Abordaremos el problema considerando un sistema aislado de volumen total V y energía total E , siendo U la energía interna del sistema, cuya variación viene dada por:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (I.1)$$

Donde T es la temperatura, S la entropía, p la presión, V el volumen, μ el potencial químico y N el número de partículas. En nuestro caso, al trabajar con un sistema aislado, N es constante y el último término será siempre 0. Por tanto, se trabaja con la entropía, el volumen y el número de partículas como variables independientes.

La energía es un potencial termodinámico adecuado para trabajar con sistemas que están completamente aislados, sin embargo, este no es el caso para muchos sistemas reales. Generalmente, las condiciones de trabajo serán de temperatura y presión fijas (es decir, nuestro sistema estará en contacto con un baño térmico y un baño de presión), por lo que será más adecuado trabajar con otro tipo de potenciales. [Tahir-Kheli, 2020]

Para lograr obtener un potencial donde las variables independientes, se emplean las transformadas de Legendre. En nuestro caso, vamos a realizar una primera transformada de

Legendre sobre la energía interna, que nos permitirá trabajar con la temperatura y el volumen como variables independientes, obteniendo así la energía libre de Helmholtz:

$$F = U - ST \quad (I.2)$$

$$dF = -pdV + \mu dN - SdT \quad (I.3)$$

A continuación, realizamos otra transformada de Legendre que nos permitirá obtener la entalpía libre de Gibbs, potencial donde finalmente se trabajará con las variables deseadas.

$$G = G(T, p, N) = F + pV \quad (I.4)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (I.5)$$

Para un sistema en contacto con un reservorio externo de presión y temperatura, la entalpía libre de Gibbs es un mínimo en el estado de equilibrio estable.

Consideremos ahora que este sistema de N partículas se divide en dos subsistemas, 1 y 2, de manera que se cumpla que:

$$V = V_1 + V_2 \quad (I.6)$$

$$N = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (I.7)$$

Siendo n_1 el número de partículas por unidad de volumen del subsistema 1 y n_2 el número de partículas por unidad de volumen del subsistema 2. En esta ocasión, los subsistemas 1 y 2 pueden intercambiar también partículas entre sí, aunque el número total de partículas se conserve. Por tanto, ahora se puede considerar cada uno de los dos subsistemas en contacto con un repositorio de partículas. Además, los subsistemas están también en contacto térmico entre sí y con el exterior.

Para estudiar este tipo de sistemas, se emplea el potencial de Kramers (Kramers Grand Potential) [Sekerka, 2015]:

$$K = F - \mu N \quad (I.8)$$

$$dK = -pdV - Nd\mu - SdT \quad (I.9)$$

En la ecuación (I. 9) se expresa la variación del potencial de Kramers. Esta relación se ha calculado empleando la ecuación (I. 3). Al estar el sistema en contacto con un reservorio de partículas y térmico, y ser por tanto constante tanto el potencial químico como la temperatura, solo el primer término será no nulo.

Para reescribir la ecuación (I. 9), se empleará la ecuación de Gibbs-Duhem, que se basa en que en tres variables termodinámicas extensivas no pueden ser independientes entre sí, y cuya expresión se deduce a continuación, partiendo de la energía interna, una función del número de partículas, el volumen del sistema y la entropía: $U = U(S, V, N)$. Hay que tener en cuenta que la energía interna es una función extensiva, y por lo tanto se comporta como una función homogénea de primer orden: $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$. Si tomamos derivada parcial en ambos lados respecto al parámetro λ :

$$U(S, V, N) = \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda N)} \frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda} = \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \frac{\partial U}{\partial(\lambda N)} N \quad (I. 10)$$

A continuación, tomamos $\lambda = 1$ y, identificando las derivadas parciales, la energía interna de un sistema puede definirse de la siguiente forma:

$$U = TS - pV + \mu N \quad (I. 11)$$

Se trata de una función del número de partículas, el volumen del sistema y la entropía:

$$U = U(S, V, N), dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} dN \quad (I. 12)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} dN = TdS - pdV + \mu dN$$

Si tenemos en cuenta la expresión anterior para dU y tomamos diferencial de $U = TS - pV + \mu N$, llegamos a la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$0 = SdT - Vdp + Nd\mu \quad (I. 13)$$

Empleando la ecuación de Gibbs-Duhem, podemos reescribir (I. 9). La ecuación de Gibbs-Duhem, que se basa en que en tres variables termodinámicas extensivas no pueden ser independientes entre sí, y su expresión matemática es la siguiente:

$$0 = SdT - Vdp + Nd\mu \quad (I. 14)$$

Podemos escribir entonces:

$$Vdp = SdT + Nd\mu \quad (I.15)$$

Y sustituyendo en (13), obtenemos:

$$dK = -pdV - Vdp \quad (I.16)$$

Integrando, obtenemos que el potencial de Kramers puede expresarse como:

$$K = -pV \quad (I.17)$$

A la vista de este resultado, concluimos que podemos escribir:

$$K = F - G \quad (I.18)$$

Que, comparándolo con nuestra definición inicial dada por (12), nos lleva a concluir que, bajo estas condiciones:

$$G = \mu N \quad (I.19)$$

A continuación, consideremos un caso ideal donde separaremos los subsistemas 1 y 2 por una superficie matemática (s) que no tiene ningún átomo de los sistemas 1 y 2 ($n_s = 0$ con n_s la densidad atómica por unidad de área). Esta superficie considerada puede considerarse una buena aproximación de la interfase real de dos materiales en contacto, teniendo en cuenta que, en el caso real, el número de átomos superficiales es muy inferior al número de átomos del bulk. El área de la misma tiene un valor A . El potencial de Kramers es ahora el resultado de sumar el potencial correspondiente a los subsistemas 1 y 2 y a la superficie, y toma entonces la forma:

$$K = -p(V_1 + V_2) + K_s = -p(V_1 + V_2) + \gamma A \quad (I.20)$$

Donde γ es el exceso de potencial de Kramers en la superficie por unidad de área.

Aplicando la ecuación (I.18) a la interfase, podemos escribir:

$$K_s = F_s - G_s; \quad \gamma A = F_s - G_s \quad (I.21)$$

Según (I.19):

$$G_s = \mu n_s A = 0 \quad (I.22)$$

al ser $n_s = 0$. Entonces $F_s = \gamma A$. En el caso real, cuando $n_s \neq 0$ vamos a considerar válida esta aproximación, ya que $n_s \ll n_1, n_2$. A la vista de esto, γ corresponde también con la energía libre de la superficie por unidad de área. El poder trabajar también con la definición de γ como energía libre quiere decir que esta expresión será válida también si estudiamos un sistema donde no tengamos un repositorio de partículas, pero sí se trabaje a temperatura constante. Sin embargo, en general esta magnitud no se puede identificar con la tensión superficial. Veamos esto a continuación:

El área de la superficie viene dada por $A = Na$, siendo N el número total de átomos en la superficie y a el área promedio que ocupa cada átomo. Supongamos que queremos aumentar esta área una cantidad dA a temperatura constante y operando a presión atmosférica. Este proceso puede hacerse variando el número de átomos en la superficie o bien aumentando las distancias interatómicas, de manera que cada átomo ocupe un área mayor. Estos son los dos casos límites: deformación ideal plástica y elástica, respectivamente.

$$dF_s = \gamma dA + A d\gamma \quad (I.23)$$

En el caso de la deformación ideal plástica:

$$dF_s = \gamma dA = \gamma a dN \quad (I.24)$$

En el caso de la deformación ideal elástica:

$$dF_s = A d\gamma = N \left(\gamma + a \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right) \right) da \quad (I.25)$$

La energía libre superficial pasa de γ a $\gamma + d\gamma$. En ambos casos dF_s es el exceso de trabajo que es realizado sobre la superficie: dW_s . Podemos definirlo como:

$$dW_s = \Gamma dA \quad (I.26)$$

Donde Γ es la tensión superficial efectiva. En el caso de la deformación ideal plástica, podemos identificarla con la energía libre superficial, pero no así en el caso elástico.

ANEXO II: Fundamentos de métodos de simulación en materiales

Tanto a la hora de diseñar sistemas como para estudiar las propiedades de los materiales, las técnicas de simulación se han convertido en una importante herramienta cada vez más usada. Existe una amplia variedad de estas técnicas, pero este trabajo se centrará en algunas de las más empleadas a la hora de realizar simulaciones a escala atómica y nanométrica, como son el método Monte Carlo y los métodos de dinámica molecular. Mientras que el primero es muy efectivo para el cálculo de propiedades termodinámicas y de sistemas en equilibrio, los segundos permiten extraer información dinámica y estudiar sistemas fuera del equilibrio (aunque también se pueden estudiar con ellos sistemas en equilibrio) [Sharma et al., 2019].

Algunos de los métodos que existen en dinámica molecular para realizar cálculos empleando este tipo de campos de fuerzas son la teoría del funcional de densidad (DFT) y *Density Functional Tight Binding* (DFTB). En concreto, DFT se ha convertido en una herramienta muy empleada en ciencia de materiales debido a su capacidad para producir resultados aceptables con un bajo coste computacional. Tal y como su nombre sugiere, esta técnica se basa en trabajar con la densidad electrónica en lugar de con las funciones de onda de cada electrón y emplearla para obtener propiedades del sistema aplicando un método iterativo [Evarestov, 2020].

Supongamos que estamos trabajando con un sistema de M átomos y N electrones. En ese caso, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo tomaría la siguiente forma:

$$H\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (II.1)$$

Donde \mathbf{R}_i es el vector de posición del núcleo i, mientras que \mathbf{r}_j es el vector de posición del electrón j. Esta ecuación solo se puede resolver de forma analítica en un número de casos muy reducido, mientras que para tratar sistemas realistas es necesario recurrir a una serie de aproximaciones. La primera de ellas es la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta se basa en que los electrones son mucho más ligeros que los núcleos atómicos y, por tanto, estos últimos tardarán mucho más en variar sus posiciones respecto a los primeros. Por tanto, se puede considerar que los electrones interactúan con un potencial fijo procedente de la red atómica y, una vez variada la posición de los electrones, se reajusta la de los núcleos, y también el potencial generado por estos. De esta manera, se puede escribir la función de

onda del sistema total como el producto de dos funciones de onda, una correspondiente a los electrones y otra a los núcleos, como aparece en la ecuación (1.3.6) [Sholl et al., 2009].

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (II.2)$$

Si ahora nos centramos en $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, la función de onda correspondiente a los electrones, la ecuación de Schrödinger de los electrones queda de la siguiente manera, donde el primer término corresponde a la energía cinética, el segundo, a las interacciones electrostáticas de los electrones con la red y el tercero, a las interacciones electrostáticas de los electrones entre sí:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_{ij}) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (II.3)$$

En este punto, se puede introducir una segunda aproximación: escribir la función de onda correspondiente a los N electrones como producto de N funciones de onda, una correspondiente a cada electrón. Esta es una función de onda de Hartree. En principio, esto no es posible, pues al existir términos de la forma $\sum_i \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_{ij})$, es decir, términos cruzados, esta función de onda no sería separable. Sin embargo, al ser la DFT un método iterativo, es posible obtener sucesivas correcciones que permitan obtener buenos resultados empleando este tipo de función de onda. La función de onda de los electrones depende de 3N coordenadas, pero estas pueden reducirse a 3 coordenadas introduciendo la función de densidad de probabilidad de los electrones: $n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}_i)\psi_i(\mathbf{r}_i)$, donde el factor 2 proviene del principio de exclusión de Pauli. Su uso para describir el sistema está justificado por los teoremas de Hohenberg-Kohn. El primero de ellos dice que la energía del estado fundamental del sistema es un funcional unívoco de la densidad de probabilidad de electrones ($E = E(n(\mathbf{r}))$). Este primer teorema prueba que dada la densidad $n(\mathbf{r})$ es posible calcular a partir de esta la función de onda correspondiente al estado fundamental. Como para un estado fundamental dado no es posible tener dos potenciales externos diferentes, $n(\mathbf{r})$ define todos los términos del hamiltoniano. Aunque este teorema no pueda ser empleado para encontrar el estado fundamental, garantiza que se puede trabajar de manera equivalente con la densidad $n(\mathbf{r})$ para obtener información acerca de este [Evarestov, 2020].

El segundo teorema afirma que la densidad que minimiza la energía es la verdadera densidad electrónica que corresponde a la solución de la ecuación de Schrödinger. En la ecuación

(1.3.5) aparece el funcional de Hohenberg-Kohn en función de la densidad y la función de onda del electrón. Los términos representan sucesivamente la energía cinética, interacción electrostática electrón-núcleos, interacción electrostática electrón-electrón, interacción electrostática de los núcleos entre sí, y energía de intercambio, un término que recoge efectos puramente cuánticos.

$$E(\{\psi_i\}) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}_i) d^3r + \int V(r) n(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{\text{núcleo-núcleo}} + E_{\text{ex}}(\{\psi_i\}) \quad (II.4)$$

Para resolver el problema, se recurre a las ecuaciones de Kohn-Sham (1.3.10), cuya solución son las funciones de onda de un solo electrón. En ellas aparece el potencial de Hartree (1.3.11), que depende de la densidad funcional. Se parte de una densidad funcional de prueba, a partir de esta se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham, obteniendo a partir de estas las funciones de onda monoeléctricas. A continuación, se calcula la densidad funcional correspondiente a estas. Cuando la diferencia entre esta densidad funcional y la usada en el paso anterior sea lo suficientemente pequeña, se puede considerar que se ha alcanzado la solución del problema.

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r) + V_H(r) + V_{\text{ex}}(r) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (II.5)$$

$$V_H(r) = e^2 \int \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (II.6)$$

Para la aplicación de este método, existen numerosas propuestas para el valor inicial de la densidad de probabilidad. Una alternativa es basarse en ondas planas para proponer esta densidad inicial, este método es adecuado para estructuras cristalinas. Esta técnica es un método *ab-initio*, es decir, no se basa en ajuste de parámetros, sino que obtiene resultados a partir de principios básicos (características de las partículas consideradas como su masa y su carga e interacciones que surgen entre las mismas) y de las aproximaciones correspondientes, pero presenta el problema de que el coste computacional sigue siendo muy alto y las simulaciones quedan limitadas a volúmenes muy pequeños. Por esto emplear potenciales semiempíricos es una mejor alternativa en numerosas situaciones. Estos dependen de ciertos parámetros como la distancia de enlace o el ángulo de enlace, mediante los cuales se describen las interacciones entre átomos y moléculas [Eidel, 2010]. Los métodos de la dinámica molecular se basan en el empleo de este tipo de potenciales.

En su forma más sencilla, la energía asociada a cada átomo adopta la siguiente forma (1.3.7) donde el primer término se refiere a la energía asociada al enlace covalente y el segundo, a otro tipo de interacciones de origen electromagnético:

$$E = E_{enlazado} + E_{no\ enlazado} \quad (II.7)$$

$$E_{enlazado} = E_{enlace} + E_{\theta} + E_{\varphi} \quad (II.8)$$

$$E_{no\ enlazado} = E_{electrostática} + E_{van\ der\ Waals} \quad (II.9)$$

A estas expresiones también es posible añadirles términos que reflejen la influencia mutua entre distintos términos. El término $E_{no\ enlazado}$ suele ser más complicado de calcular, ya que existen más pares de átomos que contribuyen al mismo. Para cada especie atómica se incluyen una serie de parámetros, entre ellos, la distancia de enlace para la unión covalente con otra especie. Uno de los conjuntos de parámetros más empleados es COMPASS, cuya expresión aparece en (1.3.11), e incorpora un término asociado a un ángulo de torsión fuera del plano (E_{χ}), así como varios términos cruzados. Para modelar la energía electrostática se emplea un potencial coulombiano (E_q) y para la de van der Waals, un potencial tipo Lennard Jones (E_{vdW}).

$$E = E_b + E_{\theta} + E_{\varphi} + E_{\chi} + E_{b,b'} + E_{b\theta} + E_{\theta\varphi} + E_{\theta,\theta'} + E_{\theta,\theta',\varphi} + E_q + E_{vdW} \quad (II.10)$$

En las técnicas de mecánica molecular, una vez se tiene el potencial que describe de forma adecuada las interacciones entre los átomos que conforman el sistema, se calculan unas ecuaciones de movimiento newtonianas para cada partícula, (II.11), que son resueltas de forma numérica. Cabe destacar que, aunque las ecuaciones que se resuelven son clásicas, las expresiones de la energía pueden incluir consideraciones cuánticas [Eidel, 2010].

$$f_i = -\frac{\partial E_i}{\partial r_i} = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad (II.11)$$