



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

Cálculo de Propiedades Mecánicas y de Fractura de Sistemas de Carbono

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Lic. Halis Yenis Seuret Hernández

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Antonio Gamboa Suárez

CODIRECTOR

Dra. Cercis Morera Boado

Cuernavaca, Morelos

Noviembre, 2020

Sinodales

- Dr. Humberto Saint Martin Posada
- Dr. Ramón Hernández Lamonedá
- Dra. Cercis Morera Boado
- Dr. Jean Michel Grévy Macquart
- Dr. Antonio Gamboa Suárez

**DR. JEAN MICHEL GRÉVY MACQUART
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada “Cálculo de Propiedades Mecánicas y de Fractura de Sistemas de Carbono”, que presenta la alumna **Halis Yenis Seuret Hernández (10019237)** para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Humberto Saint Martin Posada ICF-UNAM	APROBADO	
Dr. Ramón Hernández Lamonedea CIQ-UAEM	APROBADO	
Dra. Cercis Morera Boado CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Jean Michel Grévy Macquart CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Antonio Gamboa Suárez CIQ-UAEM	APROBADO	

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ANTONIO GAMBOA SUAREZ | Fecha:2020-11-02 13:43:02 | Firmante
C0tFvvyjboK0xGhGJjyISY0CTDLjWocLtpQNuNHk5Pv5ihwYkBHtTigPP3jMboJ+4rsNjyphl5R85zwMDB8arBCwE1Q8BmbkLOEIWlZeyQIC4R7008Y7MdM2EWPiLWrmLIK0ZLYp38ljMok26kkNkcOb2qo+mmPXcRka9ZhcRvDhpaI/llwWhnAEY0ShQOMbyJuMqmatBJ6zF9Wov+Pt+ihlznkHRZZ6Agrcm9id98CKfV+QDxtjHaCZt8r9rCMb+YsCMYwIt6TGImNjXj2BywxMsAGswLNQli5YsWjpp6ufiRooQaV0n7FWWZMLvtgUioW3oWfUqosoMo0A==

HUMBERTO SAINT MARTIN POSADA | Fecha:2020-11-02 13:51:53 | Firmante
FGAJEWRHvKEKyHucoVhpZUbc8COqr1CFXyRg4+AQOyJfQ3RQ4cnwyHIGBEueUH1aaUGjLSDcuaJKQEI+0auXRB438a0Uea+a+VV1G2oNQX5SwTRImXV+DECR6cr8tB1yOx7lJ6Wgg6NRReAjuVwJelfaUoZUSeo9HkXB1rkFX5mUEpYZkPW21FJuGzeqxnEc5vFuRWXdN1p1GdmqH8brMao8ObKsuky3QAE09hA7AWV SobZF01QhcZAY0kIOwhN2JzKfL5g7XkEiFq6JZFrkHB4NfLeBLxh+KdBl/FnleuWchQ9xmkbtbjziHca+uGbYf5zmmMTLWjLFUY9w==

CERCIS MORERA BOADO | Fecha:2020-11-02 16:23:03 | Firmante
ivsyOxXrQR/JtBCKAMs+hO3Bwslp6dgP8kZH6whc.JKqHhrysNbd9OMbrB5RNWwsNB6bEuc6IwjbM+UNGU78y+tylx97SPx+GWIEDHCe2R+KUBPfiUAMiyHvF6hshL98Gs2mGmXXH3zjDlo+EbGHaODyRURq3Dw2NwmnGnuMTLqcx29uj28aUinHwz9ZOZ+qcaLIEkK4NlvYuWVocP2ey264hgTrPtiEQJRXe8z1ghlqHWXN07AmYZF50xPVRHjFWjGyWVTHVRXNGEcrlCtkHyln3lgYYOv9yeTJL3IH/IgOcjopYPLXWp5vvnw4mStZOEPfaAMqB4MZIYXgQ==

RAMON HERNANDEZ LAMONEDA | Fecha:2020-11-02 16:54:03 | Firmante
DcZuau08+ggk+TaUgkFn5W+voabL4R/SAAc0alOnkL10jw0YA7zJsmx19SUZWyvnb/3ACfwhj3fh8K4POB3gKFC++T0XVyeUlzamIcBewEglzUqZTKa6UYi+BHAT80MCXX+qAckhwToEppplCGPozzQwSzkIA9E5e4xfKjR6WMBh+T9T8nXrWk2csXoBeiNQtkAgPm7uZpj1aGU+tbmMRItSR9QIRy2j4K5Rj8IVf6oJIE/ImVl/1utAKqIGlvarVZS+bpRyQCUFJ2f+15wBViaEvjFqSkxr4OvEA31e6weG11WxPS0IkYmPQU7crrGyJ4xyXe8fw==

JEAN MICHEL GREVY MACQUART | Fecha:2020-11-03 19:06:04 | Firmante
uV3w5C8Wkk+Bvrj460H9dpzOsnO9tyToNyVgC/vNusEYwYF+zuujXn5Ytee4B6coHbQ3W21UeiK11uJY7eG5STYRXxkNOYEI4/Of0kW68uRzxyQnuB2bG+uSEzXeydU8YmXuCBxJuFe9DI/74eoth/+Smpv9QkAM2S+eieqM8dAzv5ZOzQQF3yylEwh31luodvhdpsDkYks8JgHs/cyoSNyckJQHODzYXVtI7QNTAnxm2nG7uqcXG82wuwKU8TB4xYrSkG4fpfnN13RRZ/M3yxftVWfm3q6761wekxYsb/87qjqoFIGO04oqnDqoJHEHjNcYhOdoiBaA==



Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:

F2JuRL

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/VhJL1qAMWegaXO8yHoE9y08ToS52lagW>

Agradecimientos

Hoy que veo terminada mi tesis de maestría siento que hay muchas personas a quien les debo agradecer por acompañarme y apoyarme en este camino:

A la UAEM y a Conacyt por permitirme realizar los estudios de Maestría en este maravilloso país y por el apoyo económico que me han brindado.

A mis tutores el Dr. Antonio Gamboa y la Dra. Cercis Morera por haberme brindado su apoyo en un momento que tanto lo necesité y abrirme las puertas a su grupo de trabajo. Por su excelente guía y tanto tiempo dedicado. Les estaré siempre agradecida.

Al Dr. Jean Michel Grévy, por aceptar formar parte de mi comité tutorial, porque en cada presentación ayudó a que mi trabajo fuese mejor y por su siempre amable trato.

Al Dr. Ramón Hernández y el Dr. Rolando Pérez, por sus apreciadas cartas de recomendación y siempre haber estado dispuestos a brindarme su apoyo.

A las Lic. Cristina Aranda y Dulce Verónica, por su excepcional trabajo administrativo, por siempre haberse mostrado tan atentas y consideradas cuando necesité ayuda en algún proceso.

A mi mejor amiga, Gise la que nunca me falla, la que siempre está cuando la necesito y tiene la absoluta capacidad de mejorar mis días malos, la que no se cansa y tiene tantas cosas lindas para regalar. Mi hermana...

A mi hermanito, que tantas veces he molestado, si necesito esto o aquello, y no demora un segundo en estar a mi disposición. Que siempre está pendiente a mí, con el que tengo tantas cosas en común y que quiero con todo mi corazón. Porque es realmente fuerte.

A mi amor, a ti que te conocí en estos dos años y eres sin duda lo mejor que me ha pasado en este tiempo. Tu que estuviste en los momentos más difíciles y que nunca te rendiste conmigo. Que siempre confiaste en mí, que me inspiraste a ser mejor y me enseñaste a ser valiente. Por ser tan especial. Por amarme como nunca nadie lo ha hecho.

A mis padres, las personas que más me quieren en el mundo, con los que puedo contar incondicionalmente, que sé que dan su vida por mí. Que me han llenado toda mi vida de cariño, que quieren lo mejor para mí, que viven para mí. Que sufren cuando yo sufro, más de lo que yo sufro, pero me inspiran a ser fuerte. A mis padres, porque es el amor más genuino que conozco. Por dedicarme sus vidas.

Índice

Abreviaturas y Acrónimos.....	1
Resumen	3
Introducción.....	5
Capítulo 1. Marco Teórico	7
1.1 Sistemas de Carbono.....	7
1.1.1 Grafeno.....	7
1.1.2 Propiedades Mecánicas.....	8
1.1.3 Defectos estructurales	11
1.2 Interacciones moleculares.....	14
1.2.1 Fuerzas de dispersión.....	16
1.2.2 Fuerzas de Van der Waals	17
1.3 La Química Computacional	18
1.3.1 Campos de Fuerzas.....	19
1.3.1.1 Potencial REBO	20
1.3.1.2 Potencial AIREBO.....	24
1.3.1.3 Potencial SED-REBO	28
1.4 Teoría de los Funcionales de la Densidad	33
1.4.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn.....	34
1.4.2 Teorema de Khon y Sham	35
1.4.3 Aproximación de la Densidad Local (LDA)	36
1.4.4 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)	37
1.4.5 Aproximación de Grimme	38
1.4.6 Aproximación vdW-DF	39
1.5 Sistemas periódicos	40
1.5.1 Teorema de Bloch.....	41
1.5.2 Zona Brillouin.....	41
1.5.3 Energía de corte de las ondas planas.....	42
1.6 Pseudopotenciales.....	43
1.7 Optimización de la geometría molecular	44
1.7.1 Método de gradiente Conjugado.....	45
1.8 Dinámica Molecular.....	46
1.8.1 Ensamble microcanónico (NVE)	46
1.8.2 Ensamble canónico (NVT).....	48

1.9 Función de distribución radial.....	48
Capítulo 2. Modelos y Métodos	50
2.1 Modelos.....	50
2.2 Métodos	55
2.2.1 Determinación del parámetro de celda y distancia interplanar utilizando cálculos DFT	55
2.2.2 Simulaciones de tracción utilizando DFT	56
2.2.3 Simulación de tracción utilizando el potencial SED-REBO	58
2.2.4 Determinación de la temperatura de fusión del grafeno	58
Capítulo 3. Resultados y Discusión	59
3.1 Simulaciones de validación	59
3.1.1 Determinación del parámetro de red.....	59
3.1.2 Expansión isotrópica.....	60
3.1.3 Bicapa de Grafeno	61
3.1.3.1 Determinación de la distancia interplanar	62
3.2 Simulaciones de tracción de grafeno prístino.....	65
3.2.1 Efectos de Tamaño.....	70
3.2.2 Efectos de la Temperatura.....	76
3.2.2.1 Temperatura de fusión del grafeno	81
3.2.3 Defectos estructurales	84
3.3 Simulaciones de tracción de grafeno policristalino.....	86
Conclusiones.....	90
Referencias	92
ANEXO A	100
ANEXO B	102
ANEXO C	104
ANEXO D	106
ANEXO E	107
ANEXO F.....	108

Abreviaturas y Acrónimos

1D	Una dimensión
2D	Dos dimensiones
1ZB	Primera zona de Brillouin
E	Módulo de Young
Ecut	Energía de corte de las ondas planas
σ	Tensión
ϵ	Deformación unitaria
σ^*	Tensión de fractura
ϵ^*	Deformación unitaria de fractura
CG	Método del gradiente conjugado
MD	Dinámica Molecular
LG	Lámina de grafeno
GNR	Nanocinta de grafeno
PCG	Grafeno policristalino
DFT	Teoría de los funcionales de la densidad
DRX	Difracción de rayos-X
SCF	Procedimiento de campo autoconsistente
KS	Formalismo de Kohn y Sham
LDA	Aproximación local de la densidad
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
vdW	Interacciones de Van der Waals
SW	Defecto Stone-Wales
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
AFM	Microscopía de fuerza atómica
REBO	Potencial de orden de enlace empírico reactivo
AIREBO	Potencial adaptativo intermolecular de orden de enlace empírico reactivo
SED-REBO	Potencial de orden de enlace empírico reactivo dependiente del entorno selectivo
HEG	Modelo del gas de electrones homogéneos

NVE	Colectividad microcanónica en Dinámica Molecular
NVT	Colectividad canónica en Dinámica Molecular
NTP	Colectividad isotérmica-isobárica en Dinámica Molecular
GB	Defectos de bordes de grano
LJ	Potencial Lennard-Jones
zz	Dirección de elongación zigzag
ac	Dirección de elongación armchair
GPa	Gigapascal
TPa	Terapascal
nm	nanómetro
fs	femtosegundo

Resumen

El grafeno y los sistemas de carbono derivados de este son materiales que presentan una serie de propiedades sorprendentes, lo cual da lugar a una serie de aplicaciones tecnológicas de gran alcance a nivel mundial. En particular, estos materiales resultan ser de los materiales más resistentes en la naturaleza, y por tanto, el estudio de sus propiedades mecánicas resulta ser de gran interés. Aunque existen una gran cantidad de estudios sobre dichas propiedades utilizando modelos de medio continuo, las simulaciones atomísticas representan un análisis que permite comprender mucho más en detalle las propiedades geométricas y topológicas del material cuando se llevan a cabo procesos de fractura. Esto es especialmente importante, dado que, la fabricación de grafeno a gran escala se lleva a cabo mediante procesos que dan lugar a materiales policristalinos. En ellos, se presentan defectos microscópicos que resultan ser factores determinantes en la fractura de estos materiales y solo pueden ser estudiados a partir de simulaciones atomísticas.

A nivel operativo, la simulación de este tipo de procesos, requiere trabajar con sistemas de miles de átomos, ya que los efectos de tamaño, son importantes en la determinación de propiedades de fractura, como se demostrará más adelante. Además, dado que se necesita llevar a los sistemas lejos de las condiciones de equilibrio, las simulaciones deberán hacerse durante tiempos largos. Lo anterior, hace que los potenciales de tipo cuántico resulten inaccesibles para realizar este tipo de simulaciones. Sin embargo, el potencial AIREBO, usado ampliamente en simulaciones de sistemas de carbono, está parametrizado de tal manera que resulta inadecuado cuando se lleva al sistema lejos de las condiciones de equilibrio. El potencial SED-REBO, desarrollado en 2013, introduce ajustes al potencial AIREBO, que permite subsanar estas deficiencias y simular los procesos de fractura de una manera más realista.

En el presente trabajo se realizan simulaciones para estudiar las propiedades mecánicas y de fractura de sistemas de carbono utilizando el potencial SED-REBO. También se analiza la influencia que puede tener la temperatura y los efectos de tamaños en el cálculo de estas propiedades. Los resultados obtenidos se han comparado con cálculos realizados a partir de la Teoría de los

Funcionales de la Densidad, lo cual representa un método de validación por ser estos últimos cálculos cuánticos de un mayor nivel de teoría.

Introducción

El descubrimiento de un nuevo material trae consigo algunos de los más emocionantes y fructíferos períodos de investigación científica y tecnológica. Con un nuevo material vienen nuevas oportunidades para reexaminar viejos problemas, así como plantear nuevos. El descubrimiento de grafeno, constituido de capas atómicamente delgadas de grafito, nos permite disfrutar de uno de esos periodos [1]. Por primera vez es posible aislar capas atómicas bidimensionales de átomos. El enlace más fuerte en la naturaleza, el enlace covalente C-C fija estos átomos en su lugar dándoles notables propiedades mecánicas [2]. El grafeno es uno de los materiales más rígidos conocidos que se caracteriza por un elevado Módulo de Young de 1 TPa. De igual manera los materiales derivados del grafeno como las multicapas, los nanotubos, o fullerenos presentan atractivas y novedosas propiedades. Aun cuando ya existen gran cantidad de trabajos centrados en el estudio y aplicaciones de estos compuestos, queda mucho camino por recorrer y esta tesis examina solo los principios de lo que probablemente será un material importante del futuro.

El presente trabajo se enfoca en realizar un estudio atomístico de las propiedades mecánicas de los sistemas de carbono, basándose en simulaciones que utilizan potenciales reactivos empíricos y cálculos DFT. Específicamente se trabajará con el potencial SED-REBO, que es el primer potencial reactivo que logra describir de manera correcta los efectos de fractura, y sin embargo existen muy pocos reportes donde se utilice. Estas simulaciones permiten lograr un gran progreso en la comprensión de la relación estructura/propiedad de dichos materiales.

Considerando esto nos planteamos como **objetivo general** de nuestro trabajo: **Desarrollar un conjunto de herramientas teóricas que permitan realizar simulaciones atomísticas precisas, teniendo en cuenta los efectos de tamaño para el cálculo de las propiedades mecánicas y de fractura de diferentes tipos de sistemas de carbono.**

Para dar cumplimiento al objetivo general se plantearon como **objetivos específicos**:

1. Realizar simulaciones de fractura para sistemas de carbono utilizando métodos de diferente nivel de teoría como potenciales reactivos y cálculos DFT. Éstos últimos permiten validar los cálculos realizados a partir de potenciales de campos de fuerzas.
2. Caracterizar los sistemas de carbono a partir de sus propiedades mecánicas como módulo de Young y coeficiente de Poisson.
3. Estudiar cómo influyen la temperatura, los efectos de tamaño y defectos estructurales en la variación de las propiedades mecánicas de diferentes sistemas de carbono.

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Sistemas de Carbono

El carbono es la materia prima de la vida y la base de toda la química orgánica. Debido a la flexibilidad de su enlace, los sistemas basados en carbono muestran una gran variedad de estructuras con igual variedad de propiedades físicas [3]. Estas propiedades físicas son en gran parte el resultado de la dimensionalidad de estas estructuras. Los cinco alótropos del carbono son: el diamante, el grafito, los fulerenos [4], los nanotubos [5] y el grafeno. El **grafeno**, sistema de 2D, es la base estructural de varios de estos sistemas de carbono como los nanotubos de carbono y el grafito. Aun siendo el grafeno la base de estos dos alótropos, no fue descubierto hasta 440 años después que el grafito [3]. Las razones fundamentales fueron, primero que no se creía posible que el grafeno pudiese ser aislado de manera estable, y segundo no existían herramientas experimentales para estudiar este tipo de material.

1.1.1 Grafeno

En el grafeno los átomos de carbono forman un arreglo bidimensional en forma de red de panal. Esta estructura cristalina hexagonal puede ser caracterizada por una red de Bravais triangular y una base de dos átomos, indicados como A y B en la Figura 1.1 (a), donde la distancia entre átomos de carbono tiene un valor de 1.42 Å. Estas celdas contienen dos tipos de sitio atómico debido a que la orientación estructural de la red cuando se mira desde cada uno de estos sitios atómicos es diferente.

Nótese que el sistema coordenado xy se ha elegido con el eje x (y) en una de las direcciones zigzag (armchair) de la red del grafeno. Otra forma de describir la red del grafeno es como una red triangular de tipo A (círculos blancos) interceptada por una red triangular de tipo B (círculos negros).

En la Figura 1.1 (b) se muestra la red recíproca, la cual también es una red hexagonal pero está rotada 90° respecto a la red directa. La primera zona de Brillouin (1ZB) es construida como la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca.

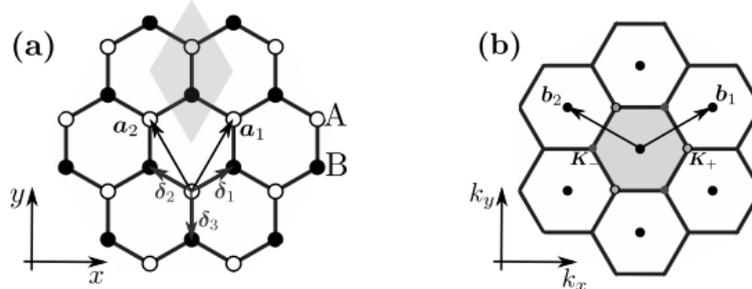


Figura 1.1: (a) Estructura cristalina del grafeno, (b) Red recíproca del grafeno. El hexágono gris representa la primera zona de Brillouin.

1.1.2 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas describen como se comporta un material cuando se le aplican fuerzas externas. Cualquier fuerza externa que se aplique sobre un material causa su deformación. Para el caso de una fuerza de tensión, el material se alarga en el sentido de la fuerza y se acorta en la dirección transversal a la fuerza aplicada (Figura 1.2). La deformación del material se define como el cambio en la longitud a largo de la línea de aplicación de la fuerza.

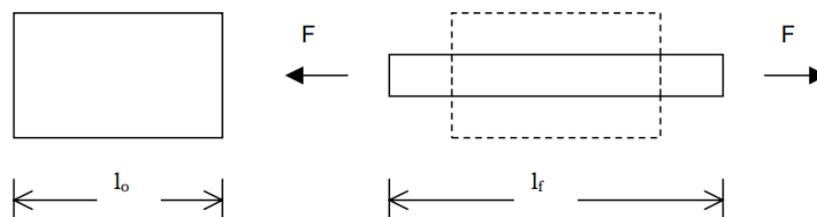


Figura 1.2. Deformación de un material al ser sometido a una fuerza externa

Para estudiar la reacción de los materiales a las fuerzas externas que se le aplican, se utiliza el concepto de esfuerzo (σ) [6]. El esfuerzo se define como la fuerza aplicada dividida entre el área transversal del material. El área transversal es el área perpendicular a la línea de acción de la fuerza. También es necesario definir el término deformación unitaria (ε) [6]:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (1)$$

Supongamos que al inicio la fuerza aplicada sobre una barra es cero y luego su magnitud se incrementa gradualmente hasta que la barra se rompe. Supongamos que cada cierto tiempo se grafica el esfuerzo aplicado contra la deformación unitaria de la barra. A esta gráfica se le llama curva esfuerzo-deformación [6] (Figura 1.3), y es una propiedad mecánica del material del que está hecho la barra.

De manera general la curva de deformación se divide en dos zonas. La primera zona presenta un comportamiento lineal (zona elástica) y se caracteriza por una deformación reversible, es decir una vez que dejamos de aplicar la fuerza el material regresa a su estado inicial. En esta zona la pendiente de la recta se define como el módulo de elasticidad (E) o módulo de Young. El módulo de elasticidad es una medida de la rigidez del material, mientras mayor sea su valor mayor es la rigidez del material. El límite de esta zona se corresponde con el valor de la resistencia a la fluencia (σ_p). Es el valor del esfuerzo que debe aplicarse sobre el material para iniciar su deformación permanente.

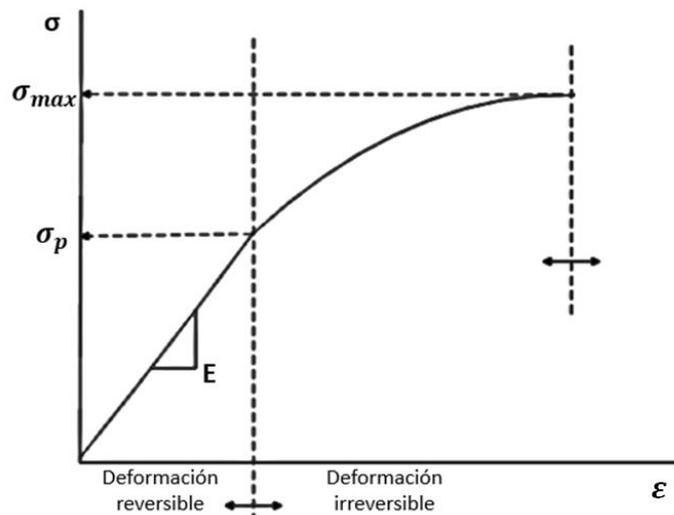


Figura 1.3. Curva esfuerzo-deformación

La segunda zona de la curva es donde ya no se observa un comportamiento lineal (zona plástica). En esta zona la deformación es permanente. El límite de

esta zona se corresponde con el valor de tensión máxima (σ_{max}). La tensión máxima o resistencia a la tensión es el valor máximo de esfuerzo que soporta un material, luego de este ocurre la fractura del material.

1.1.2.1 Propiedades mecánicas en sistemas de carbono

La configuración electrónica de un átomo de carbono aislado es $1s^2 2s^2 2p^2$, con 4 electrones de valencia. En el grafeno o los sistemas de carbono derivado de este, los orbitales 2s, 2px, 2py se combinan para formar tres orbitales de híbridos sp^2 , los cuales son los responsables de fuertes enlaces covalentes (enlaces σ) entre átomos vecinos. Estos enlaces σ determinan la estabilidad energética y las propiedades elásticas del grafeno y el resto de los sistemas de carbono. La estabilidad y robustez de los enlaces entre los átomos de carbono, del tipo sp^2 , les proporciona la capacidad de ser la fibra más resistente que se puede fabricar hoy día.

En general las propiedades mecánicas de un sólido cristalino están determinadas por la red cristalina y los defectos estructurales como dislocaciones y bordes de granos [7, 8]. Por ejemplo, las interacciones interatómicas en la red cristalina ideal libre de defectos, así como la geometría de la red, determinan las propiedades elásticas del sólido mientras que su resistencia está determinada por los defectos. Defectos preexistentes pueden disminuir la resistencia de los sólidos reales bajo carga mecánica, en comparación con la resistencia ideal inherente a sus contrapartes libres de defectos.

Los defectos estructurales siempre están presentes en un sólido convencional a macroescala, y por lo tanto su influencia es crucial en las propiedades mecánicas de estos. En sólidos a nanoescala, como los que son objeto de nuestro estudio, los defectos están menos presentes en el estado inicial, y por lo tanto tales sólidos pueden exhibir una resistencia superior y cercana a valor ideal [9].

El primer análisis experimental sistemático de propiedades elásticas y resistencia exhibidas por el grafeno prístino fue realizado por Lee y colaboradores [10] utilizando un microscopio de fuerza atómica. En este

experimento se determinó que el grafeno muestra un comportamiento elástico no lineal y una fractura frágil, una fractura frágil se caracteriza porque no se aprecia deformación aparente antes de que ocurra la fractura. El comportamiento lineal se limita a niveles de tensión extremadamente bajos (menor 1%) [11]. Según el experimento el grafeno es caracterizado por un módulo de Young de 1.022 TPa. El valor del módulo de Young fue rápidamente confirmado por cálculos ab initio DFT, determinados por Van Lier y colaboradores [12] y Kúndin y colaboradores [13] con valores de 1.11 y 1.02 TPa respectivamente. La fractura de grafeno ocurre a una tensión crítica $\sigma_{int} = 130 \text{ GPA}$. Estos los valores de E y σ_{int} son extremadamente grandes y convierten al grafeno en un material con disímiles aplicaciones por ser uno de los materiales más duros y fuertes existentes, incluso supera la dureza del diamante y es doscientas veces más resistente que el acero [14]. También cabe destacar que soporta grandes fuerzas de flexión, es decir, se puede doblar sin que se rompa. Para hacerse una idea de la capacidad de estas propiedades mecánicas, el premio Nobel hizo una comparación [15] con una hamaca de grafeno de un metro cuadrado de superficie y un solo átomo de espesor. Esta hamaca de grafeno podría soportar hasta 4 kg antes de romperse (equivalente al peso de un gato). En total esta hamaca pesaría lo mismo que uno de los pelos del bigote del gato, menos de un miligramo.

Sin embargo, la presencia de defectos en el grafeno influye de manera significativa en su deformación plástica y fractura. Defectos típicos observados experimentalmente en grafeno son vacantes [16], defectos de Stone-Wales [16], dislocaciones [17] y bordes de grano (GB) compuestos de dislocaciones [18-20]. Las dislocaciones y GBs son los que más influyen en la variación de sus propiedades mecánicas.

1.1.3 Defectos estructurales

En un sólido cristalino los defectos se pueden dividir en extrínsecos e intrínsecos. Los defectos intrínsecos en cristales son aquellos donde el orden cristalino es perturbado sin la presencia de átomos externos. Estos átomos externos se pueden considerar como impurezas y constituyen los defectos extrínsecos. Los defectos intrínsecos tienen diferentes dimensionalidad. La reducida

dimensionalidad del grafeno, disminuye el número de defectos que puede presentar. A continuación se describen algunos de los defectos que pueden apreciarse en este tipo de materiales

1.1.3.1 Defectos puntuales: Stone-Wales

Un defecto de Stone-Wales es un defecto cristalográfico que implica el cambio de conectividad de dos átomos de carbono unidos por un enlace π , lo que lleva a su rotación en 90° con respecto al punto medio de su enlace [21] (Figura 1.4. (a)). La reacción comúnmente implica la conversión entre una estructura de tipo naftaleno en una estructura de tipo fulvaleno. Cuatro anillos adyacentes de seis miembros se convierten en dos anillos de cinco miembros y dos anillos de siete miembros cuando el enlace de dos anillos adyacentes rota. En estos materiales, la reorganización tiene implicaciones importantes para las propiedades químicas, eléctricas y mecánicas [22].

La energía de activación para el movimiento atómico simple que da la rotación de enlace aparente en los defectos de Stone-Wales es bastante alta, una barrera de varios electronvoltios [22, 23]. Pero varios procesos pueden crear los defectos a energías sustancialmente más bajas de lo que cabría esperar [24].

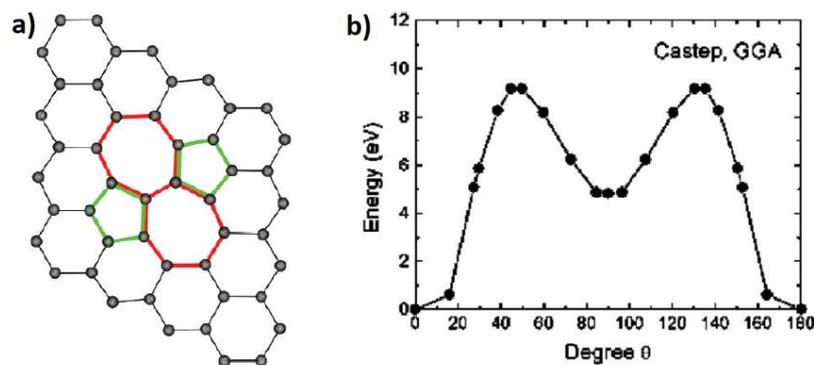


Figura 1.4. Defectos Stone-Wales (a) Barrera de energía calculada para la rotación del enlace (b) [25].

En la Figura 1.4. (b) se muestra la barrera de energía calculada para la rotación de un enlace C-C. Cuando la transformación se produce a través de un plano rotación de enlace por movimiento simultáneo de los dos átomos involucrados, la barrera cinética es 10 eV. Para regresar al estado inicial la barrera de energía

tiene un valor de 5 eV, por tanto, una vez que se forma el defecto este valor de la barrera de energía garantiza la estabilidad del defecto a temperatura ambiente. La reorganización crea una estructura con menos estabilización de resonancia entre los átomos sp^2 involucrados y una mayor energía de deformación en la estructura local. Como resultado, el defecto crea una región con mayor reactividad química, que incluye actuar como nucleófilo y crear un sitio preferido para unirse a los átomos de hidrógeno [26].

1.1.3.2 Defectos lineales (1D).

Los defectos de una dimensión han sido observados en varios estudios experimentales de grafeno [27, 28]. Un defecto lineal o dislocación se refiere al cambio abrupto en la estructura de átomos a lo largo de una línea llamada línea de dislocación. Ocurren en densidades altas e influyen fuertemente en las propiedades mecánicas del material. Para describir una dislocación se usa del vector de Burgers (\mathbf{b}). Este, describe el tamaño y la dirección de la distorsión.

El concepto de dislocación en el grafeno se ha descrito como una tira semi-infinita de ancho \mathbf{b} introducido en la capa [29], como se muestra en la Figura 1.5. Los defectos de la línea en el grafeno suelen separar dominios de diferente orientación del cristal. Normalmente superficies de metal de simetría hexagonal son utilizadas para el crecimiento de grafeno por deposición química de vapor (CVD, *de sus siglas en inglés*). El desajuste entre el metal y el grafeno puede conducir a diferentes orientaciones en el cristal dada por diferentes granos. Por lo tanto, aparece un defecto de línea cuando dos granos de grafeno con diferentes orientaciones se unen.

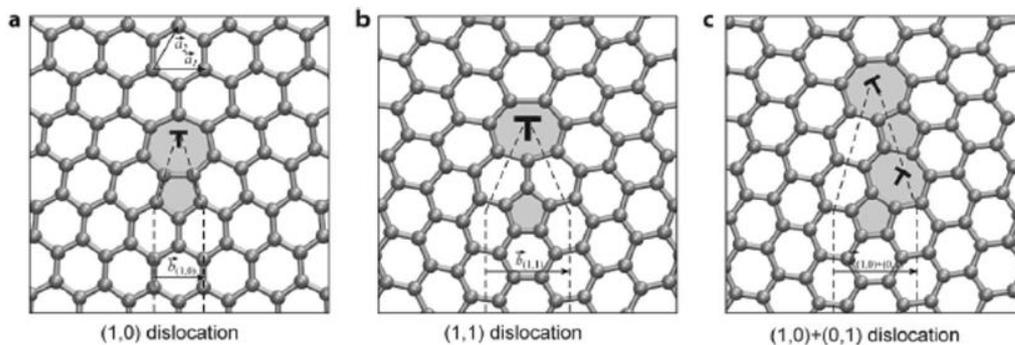


Figura 1.5. Dislocaciones en grafeno [29]

Los defectos de bordes de grano en grafeno, son también de suma importancia [25]. Las propiedades de los materiales policristalino a menudo están dominados por el tamaño de sus granos y por la estructura atómica de los bordes del grano, el papel de tales estructuras debe ser pronunciado en materiales bidimensionales como el grafeno donde este tipo defecto de línea puede dividir e interrumpir un cristal.

Realizar un estudio atómico de estos materiales permite comprender la influencia en las propiedades mecánica de carbonos policristalinos que tienen los defectos antes mencionados. Antes de especificar los métodos de cálculos que serán utilizados para realizar este tipo de estudio es importante destacar que estamos considerando sistemas donde existen efectos de dispersión (bicapas de grafeno), por lo que es necesario definir estas interacciones a largo alcance.

1.2 Interacciones moleculares

Si los enlaces covalentes determinan la disposición de los átomos dentro de una molécula, las interacciones moleculares son las responsables de la conformación de las moléculas o las agregaciones moleculares. Una interacción cubre los efectos que pueden ocurrir entre dos cuerpos, incluyendo las fuerzas entre ellos.

Una clasificación [30] muy popular hace referencia a dos grandes grupos de fuerzas: “de largo alcance” y de “corto alcance”. La energía de interacción de las fuerzas de largo alcance es función de r^{-n} , mientras que cuando actúan fuerzas de corto alcance es función de $e^{-\alpha r}$, de manera que esta división tiene un fundamento teórico.

Como las interacciones moleculares son relativamente débiles es necesario es natural describirla utilizando la Teoría de las Perturbaciones. Si las moléculas están lo suficientemente separadas como para que la superposición entre sus funciones de onda puede ignorarse, la teoría se vuelve relativamente simple, por lo que se tratará de manera general este caso primero.

Supóngase que se tiene una función de onda $\psi^A(1, 2, \dots, n_A)$ que describe a la molécula A, y una función de onda $\psi^B(1', 2', \dots, n'_B)$ que describe a la molécula B. Por hipótesis hay una región del espacio asociada a ψ^A , tal que ψ^A es diferente de cero solo cuando todos los electrones están esta región. De igual manera ocurre para ψ^B . Estas dos regiones no se solapan. En la práctica el solapamiento nunca es cero, pero el error disminuye cuando aumenta la distancia entre las dos partículas aumenta. De cualquier forma el error siempre es pequeño.

Como consecuencia podemos identificar un conjunto de electrones que pertenecen a la molécula A, y se puede definir un hamiltoniano H^A para molécula A en términos de sus electrones. De igual manera se puede definir un hamiltoniano H^B para molécula B en términos de sus electrones.

El hamiltoniano imperturbado para el sistema combinado es $H^0 = H^A + H^B$. La perturbación consiste en la interacción entre las partículas de las moléculas A y B.

$$H' = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{e_a e_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad (2)$$

donde e_a y e_b son las cargas de las partículas A y B respectivamente.

Este operador puede ser expresado de varias formas útiles. Según Longuet-Higgins se define el operador de densidad de carga para la molécula A como:

$$\hat{\rho}^A(r) = \sum_{a \in A} e_a \delta(r - a) \quad (3)$$

Donde $\delta(r - a)$ es la función delta de Dirac. De igual manera existe un $\hat{\rho}^B(r)$. En estos términos el operador puede ser escrito de la siguiente manera:

$$H' = \int \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{e_a \delta(r - a) e_b \delta(r' - b)}{4\pi\epsilon_0 |r - r'|} d^3r d^3r' \quad (4)$$

$$H' = \int \frac{\hat{\rho}^A(r)\hat{\rho}^B(r')}{4\pi\epsilon_0|r-r'|} d^3rd^3r' \quad (5)$$

El estado imperturbado es el producto de las la funciones $\psi_m^A\psi_n^B$, se puede abreviar a $|mn\rangle$, son autofunciones de H^o .

$$H^o|mn\rangle = (H^A + H^B)|mn\rangle \quad (6)$$

$$H^o|mn\rangle = (W_m^A + W_n^B)|mn\rangle \quad (7)$$

$$H^o|mn\rangle = W_{mn}^o|mn\rangle \quad (8)$$

Para moléculas de capa cerrada la teoría de las perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger no ordinaria degenerada da la energía de segundo orden del estado fundamental o excitado del sistema, etiquetado por $m=n=0$.

$$W_{oo} = W_{oo}^o + W_{oo}' + W_{oo}'' \quad (9)$$

$$W_{oo}^o = W_o^A + W_o^B \quad (10)$$

$$W_{oo}' = \langle 00|H'|00\rangle \quad (11)$$

$$W_{oo}'' = \sum_{mn} \frac{\langle 00|H'|mn\rangle\langle mn|H'|00\rangle}{W_{mn}^o - W_{oo}^o} \quad (12)$$

La energía de primer orden (W_{oo}') es la interacción electrostática para el estado base. La energía de segundo orden (W_{oo}'') describe la energía de inducción y dispersión.

$$W'' = U_{ind}^A + U_{ind}^B + U_{disp} \quad (13)$$

1.2.1 Fuerzas de dispersión

La energía de dispersión no puede ser analizada en términos clásicos puesto que tiene su origen en la mecánica puramente cuántica. Las fuerzas dispersivas son siempre atractivas y prácticamente aditivas.

Si retomamos la teoría de las perturbaciones el término dispersivo se desarrolla como se muestra en la ecuaciones (14) y (15):

$$U_{disp} = - \sum_{m_A \neq 0} \sum_{n_B \neq 0} \frac{\langle 0_A 0_B | \hat{\mu}_\alpha^A T_{\alpha\beta} \hat{\mu}_\beta^B | m_A n_B \rangle \langle m_A n_B | \hat{\mu}_\gamma^A T_{\gamma\delta} \hat{\mu}_\delta^B | 0_A 0_B \rangle}{W_{m_0}^A + W_{n_0}^B} \quad (14)$$

$$U_{disp} = -T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \sum_{m_A \neq 0} \sum_{n_B \neq 0} \frac{\langle 0_A | \hat{\mu}_\alpha^A | m_A \rangle \langle m_A | \hat{\mu}_\gamma^A | 0_A \rangle \langle 0_B | \hat{\mu}_\beta^B | n_B \rangle \langle n_B | \hat{\mu}_\delta^B | 0_B \rangle}{W_{m_0}^A + W_{n_0}^B} \quad (15)$$

Para simplificar se consideró solo el término dipolo-dipolo en H' . Los términos $T_{\alpha\beta}$ y $T_{\gamma\delta}$ son tensores que describen tanto el campo eléctrico debido a una carga puntual, como el que se genera debido a un dipolo puntual. De manera general estos tensores tienen la forma que se muestra en la ecuación (16):

$$T_{\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{1}{R} \quad (16)$$

Las ecuaciones (14) y (15), son expresiones difíciles de tratar, ya que el denominador no se puede factorizar en términos de A y B. Una de las formas de tratar esta dificultad fue introducida por London y usa la aproximación de *energía-promedio*. Luego de un tratamiento matemático se llega a:

$$U_{disp} = - \frac{3U_A U_B}{2(U_A + U_B)} \frac{\bar{\alpha}^A \bar{\alpha}^B}{(4\pi\epsilon_0)R^6} \quad (17)$$

donde U_A y U_B son las energías de excitación promedios.

La ecuación (17) es la fórmula de London para la energía de dispersión entre dos átomos, muestra que la energía de dispersión toma la forma:

$$E_{disp} \sim - \frac{C_6}{R^6} \quad (18)$$

1.2.2 Fuerzas de Van der Waals

Las fuerzas electrostáticas e inductivas son las de mayor importancia cuando alguna de las moléculas posee un momento dipolar permanente. No obstante, existen otras fuerzas que actúan entre las moléculas de un sistema. El conjunto

de fuerzas restantes son conocidas como fuerzas de Van der Waals, las cuales generalmente no son aditivas, pues la fuerza entre dos moléculas se ve afectada por la presencia de otras moléculas cercanas, de manera que no se pueden sumar simplemente todos los pares potenciales de una molécula para obtener su energía neta de interacción con el del resto de las moléculas.

Las fuerzas de Van der Waals pueden ser repulsivas o atractivas, y la expresión empírica que mejor las describe es el potencial de Lennard-Jones [31]:

$$V_{ij}^{LJ}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (19)$$

donde σ es el diámetro de la colisión, que es la distancia para la cual la energía es cero, ε_{ij} es la profundidad del pozo de potencial.

Según queda reflejado en la ecuación (19), las fuerzas de Van der Waals se dividen en dos contribuciones: la componente atractiva que proviene de los efectos dispersivos y tiene su base en el término dominante del modelo de Drude (r^{-6}), y la componente repulsiva que surge del principio de exclusión de Pauli cuando las nubes electrónicas de dos átomos interpenetran aunque no existen argumentos teóricos a favor del término (r^{-12}), pues la mecánica cuántica sugiere una ley exponencial.

1.3 La Química Computacional

La química computacional es una rama de la química que ayuda a estudiar y resolver problemas químicos a través de la aplicación de modelos y simulaciones computacionales de sistemas moleculares. Utiliza teorías, conceptos y modelos de la química teórica, basados en tratamientos físicos de la materia provenientes de la física clásica, cuántica y la mecánica estadística, incorporados en software científico especialmente diseñado para calcular la estructura y/o las propiedades estáticas y dinámicas de moléculas y agregados moleculares en estado gaseoso y en solución y de cuerpos sólidos. Mientras sus resultados complementan la información que puede obtenerse en experimentos químicos, pueden, en otros casos, predecir fenómenos químicos no observados a la fecha, orientando el diseño de nueva actividad experimental o sustituyendo la ausencia de otro conocimiento empírico en problemas donde el diseño experimental tiene

asociado un alto costo económico y/o el experimento empírico resulta impracticable en los términos actuales.

La química computacional aplicada a la estructura y los procesos moleculares abarca un amplio rango de métodos matemáticos, los cuales pueden dividirse en dos grandes categorías:

Los métodos de mecánica cuántica, los cuales se basan en la Ecuación de Schrödinger para describir los sistemas mediante un tratamiento directo de la estructura electrónica. Existen además dentro de esta categoría los métodos que trabajan con los funcionales de la densidad electrónica, llamados DFT, los cuales calculan la energía y las propiedades del sistema a partir de la información contenida en la densidad de probabilidad electrónica molecular.

Los métodos clásicos, los cuales ajustan ecuaciones de la física clásica a las interacciones atómico-moleculares, sin considerar explícitamente a los electrones y simulando su presencia con parámetros adecuadamente obtenidos a partir de cálculos cuánticos y datos experimentales (muy utilizados en las llamadas mecánica y dinámica molecular).

Como nuestro trabajo se centra en el estudio de sistemas de carbono y la simulación de procesos de fracturas, tenemos que considerar para su simulación efectos de tamaño (miles de átomos), y simulaciones lentas, de forma tal que nos acerquemos lo más posible al comportamiento real del proceso. Por tanto la aplicación de métodos cuánticos es normalmente inaccesible para la simulación de estos sistemas, en su lugar se utilizaron **Campos de Fuerzas**, para el estudio de las propiedades mecánicas de estos materiales, sin dejar de considerar métodos de un mayor nivel de teoría para la validación de resultados.

1.3.1 Campos de Fuerzas

Los métodos de Campo de Fuerza o Mecánica Molecular ignoran los movimientos electrónicos, basándose en la aproximación de Born-Oppenheimer, y calculan la energía del sistema en función de las posiciones nucleares solamente. Lo que permite obtener resultados, que en algunos casos se

corroboran por cálculos de mayor nivel, en un menor tiempo. La función de campo de fuerza más sencilla y general tiene la forma:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{V}(r^N) = & \sum_{\text{enlace}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{\text{ángulos}} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{\text{torsión}} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \quad (20) \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\left(4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right) \right)
 \end{aligned}$$

El primer término representa la interacción entre pares de átomos enlazados, con este término aumenta la energía al aumentar la distancia de enlace. El segundo término resume todos los ángulos de valencia de la molécula. El tercer término es el potencial de torsión, y modela como la energía varía con la rotación del enlace. El último término es la contribución de términos no enlazados. Calculada entre todos los pares de átomos ($i:j$) que están en distintas moléculas o en la misma a distancias mayores de tres enlaces.

Sin embargo este potencial al tener la forma del oscilador armónico, con el aumento de la distancia interatómica hasta distancias cercas a la ruptura de un enlace describe un aumento indefinido de la energía, que no es la descripción más adecuada para sistemas alejados del equilibrio. Los potenciales reactivos, por otra parte, describen de una forma más natural y precisa la ruptura y formación de enlaces.

1.3.1.1 Potencial REBO

Un exitoso potencial reactivo, es el potencial de orden de enlace empírico reactivo **REBO**, desarrollado por Brenner y colaboradores [32]. Es un potencial clásico “de segunda generación” que logra describir la ruptura y formación de enlaces de hidrocarburos considerando el cambio de hibridación. El potencial REBO se ha ampliado recientemente para proporcionar un tratamiento más preciso de las propiedades energéticas, elásticas y vibratorias del carbono sólido y los pequeños hidrocarburos.

Potenciales de orden de enlace

$$E_b = \sum_i \sum_{j(>i)} [V^R(r_{ij}) - b_{ij}V^A(r_{ij})] \quad (21)$$

El potencial REBO está descrito por la ecuación (21), donde $V^R(r_{ij})$ y $V^A(r_{ij})$ son términos de dos cuerpos, que representan interacciones aditivas. $V^R(r_{ij})$ representa todas las repulsiones interatómica (core-core, etc) y $V^A(r_{ij})$ las atracciones entre electrones de valencia. El término r_{ij} se refiere a la distancia entre pares de átomos i y j que sean vecinos cercanos, y b_{ij} es el orden de enlace entre dos átomos i y j .

En este potencial de segunda generación, los términos $V^R(r_{ij})$ y $V^A(r_{ij})$ tiene la forma:

$$V^R(r) = f^c(r)(1 + Q/r)Ae^{-ar} \quad (22)$$

y

$$V^A(r) = f^c(r) \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r} \quad (23)$$

En la Figura 1.6 se puede apreciar como estos términos tienen un comportamiento similar a un potencial de Lennard-Jones. En la función de repulsión a medida que las distancias interatómicas disminuyen el potencial tiende a infinito y en la función de atracción, a medida que los átomos se alejan el potencial tiende a cero. El término atractivo (23) tiene suficiente flexibilidad para ajustar simultáneamente las propiedades de enlace que no podrían ajustarse de acorde los términos de tipo Morse.

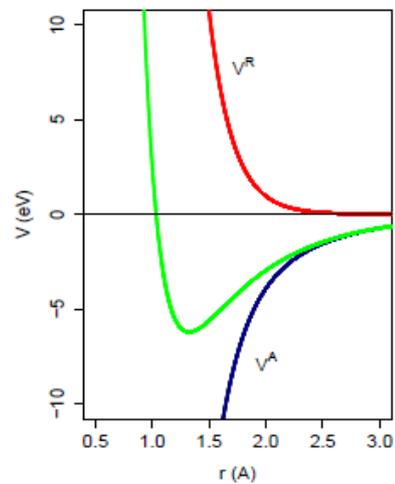


Figura 1.6. Función repulsiva y atractiva del potencial REBO

La función $f^c(r)$, es una función de apagado que limita el rango de interacciones covalentes, por lo que solo considera la interacción a distancia menores a 2.0 Å. Lo que aunque podría considerarse como una deficiencia por considerar solo interacciones a corto alcance, trae como beneficio que disminuye el costo

computacional, además de describir de manera muy precisa los enlaces covalentes. Esta función se activa a partir de 1.7 Å y continua de manera continua hasta 2.0 Å. La función de apagado tiene la forma que se muestra en la ecuación (24).

$$f^c(r) = \begin{cases} 1 & r < r_1 \\ \cos\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{r-r_1}{r_2-r_1}\right)\right] & r_1 < r < r_2 \\ 0 & r > r_2 \end{cases} \quad (24)$$

El término de orden de enlace b_{ij} es el sello distintivo de un potencial tipo Tersoff. Una variedad de efectos químicos que afectan la fuerza de la interacción del enlace covalente se tiene en cuenta en este término. La forma analítica del orden de enlace es:

$$\overline{b_{ij}} = \frac{1}{2} [b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\pi-\sigma}] + b_{ij}^{\pi} \quad (25)$$

Las funciones $b_{ij}^{\sigma-\pi}$ y $b_{ji}^{\pi-\sigma}$ dependen de la coordinación local y de los ángulos para los átomos i y j, respectivamente.

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = \left[1 + \sum_{k(\neq i,j)} f_{ij}^c(r_{ik}) G(\cos(\theta_{ijk})) e^{\lambda_{ijk}} + P_{ij}(N_i^C, N_i^H) \right]^{-1/2} \quad (26)$$

La función P, es una función de ajuste (*spline*) bicúbica y los términos N_i^C, N_i^H representan el número de carbonos e hidrógenos alrededor del átomo i.

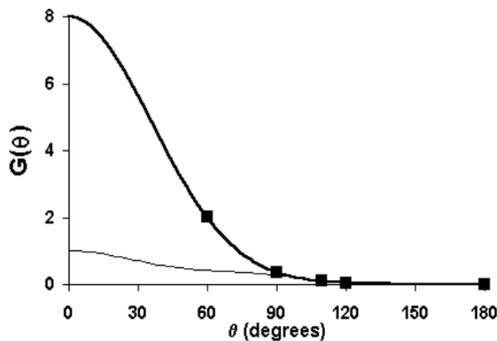


Figura 1.7. Función G perteneciente al término $b_{ij}^{\sigma-\pi}$

El término $b_{ij}^{\sigma-\pi}$, depende de la función $G(\cos(\theta_{ijk}))$ (Figura 1.7). Esta función modula la contribución que cada uno de los vecinos más cercanos hace al orden de enlace empírico; de acuerdo con el coseno del ángulo

que forma un tercer ángulo k con respecto al enlace i - j favoreciéndose ángulos mayores a 120° .

Por otra parte el análisis de la energía de los hidrocarburos de anillo pequeño revela que los valores para $G(\cos(\theta))$ determinado para θ igual a 90° y 60° son demasiado grandes para átomos de carbono poco coordinados. Por lo que se desarrolla una segunda función de ajuste $\gamma_c(\cos(\theta))$, para ángulos menores de $109,47^\circ$, que permite describir átomos poco coordinados. Esta función es la que se aprecia más clara en la Figura 1.7.

De manera general el ajuste está descrito como se muestra en la ecuación (27), donde se incluyen tanto la función $G(\cos(\theta))$ y $\gamma_c(\cos(\theta))$:

$$g_c = G_c(\cos(\theta)) + Q(N_i^t)[\gamma_c(\cos(\theta)) - G_c(\cos(\theta))] \quad (27)$$

En este caso el término Q corresponde con una función de apago, que en lugar de estar determinada por las distancias interatómicas está determinada por la coordinación entre los átomos (N_i^t). Q está definida por:

$$Q_i(N_i^t) = \begin{cases} 1 & N_i^t < 3.2 \\ \frac{[1 + \cos(2\pi(N_i^t - 3.2))]}{2} & 3.2 < N_i^t < 3.7 \\ 0 & N_i^t > 3.7 \end{cases} \quad (28)$$

Si se considera que $N_i^t > 3.7$ corresponde con un sistema muy coordinado y $N_i^t < 3.2$ con un sistema poco coordinado. Cuando la coordinación es elevada Q tiene un valor de 0, y solo se considera la función $G_c(\cos(\theta))$. En el caso de sistemas con poca coordinación Q vale 1, las $G_c(\cos(\theta))$ se cancelan y solo se considera la función $\gamma_c(\cos(\theta))$. Para sistema donde la coordinación esta entre 3.2 y 3.7 existe una contribución de las dos funciones.

La función b_{ij}^π , se puede escribir como la suma de dos términos:

$$b_{ij}^\pi = \Pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH} \quad (29)$$

El primer término Π_{ij}^{RC} , es un término de muchos cuerpos, el cual tiene un carácter radial y tiene en consideración los sistemas conjugados. Por ejemplo, b_{ij} es mayor entre los átomos de carbono coordinados a tres átomos (sp^2) que entre los carbonos coordinados a cuatro (sp^3). El segundo término, b_{ij}^{DH} , es un término de cuatro cuerpos, depende del ángulo diedro para carbonos con doble enlace.

En el potencial REBO la base de datos utilizada para ajustar los parámetros en las interacciones de pares y los valores del orden de enlace b_{CC} consiste en distancias de equilibrio, energías y constantes de fuerza de estiramiento para simple (de diamante), doble conjugado (de grafito), doble completo (de eteno) y triples (de etino) enlaces.

De manera general el formalismo adoptado aquí para describir la unión intramolecular es apropiado tanto para sistemas de estado sólido como moleculares. La verdadera prueba de este potencial, está en su capacidad de predecir propiedades que están fuera de la base de datos de ajuste. Para explorar este aspecto del potencial, se han calculado una variedad de propiedades de una amplia gama de moléculas y sistemas de estado sólido.

Un criterio crucial para cualquier potencial de este tipo es asegurarse de que da la estructura prevista de menor energía. Para este caso, el potencial no debería producir otras estructuras, que son más bajas en energía que las láminas de grafito. Para probar esto se realizó una simulación dinámica para una red de diamante. Al final de la simulación, la red de diamante se había convertido en una lámina de grafito ligeramente defectuosa. Aunque no es totalmente concluyente, esta prueba sugiere que el grafito es de hecho la estructura de menor energía.

1.3.1.2 Potencial AIREBO

El potencial REBO no es apropiado para estudiar todos los sistemas de hidrocarburos. En particular, la ausencia de términos de dispersión y repulsión a largo alcance hace que el potencial sea poco adecuado para cualquier sistema con interacciones intermoleculares significativas. Este es el caso de muchos

sistemas importantes de hidrocarburos, incluidos líquidos y películas delgadas, y materiales en estado sólido como el grafito y los fullerenos.

Se han realizado varios intentos previamente para combinar interacciones no enlazantes con los potenciales de REBO de una manera que preserve las capacidades reactivas del modelo [33, 34]. Una manera de hacerlo es simplemente reducir la barrera repulsiva asociada con potencial de Lennard-Jones u otro [35], aunque esto resulta en barreras que son demasiado grande para especies radicalicas y demasiado pequeño para compuestos saturados.

Además de carecer de interacciones no enlazantes, el potencial REBO también carece de un potencial de torsión para la rotación obstaculizada sobre enlaces simples. Esto no ha impedido que el potencial haya sido utilizado para modelar pequeños hidrocarburos o grupos funcionales [36]. Sin embargo, una representación precisa de las interacciones de torsión debería permitir que estos sistemas sean tratados con mayor precisión, y también permitirá el estudio de hidrocarburos más grandes.

El potencial AIRREBO [37] es un potencial que aborda estas deficiencias del potencial REBO. Este nuevo potencial se desarrolló para su uso en la simulación de reactividad en sistemas de fase condensada donde el potencial REBO no puede usarse, y en principio puede usarse para sistemas arbitrarios de hidrocarburos [36]. Pero el objetivo principal fue progresar hacia un potencial intermolecular totalmente reactivo.

Interacciones intermoleculares

En el potencial actual, las interacciones de dispersión y repulsión intermolecular se modelan con un potencial Lennard-Jones. Este potencial se eligió sobre los modelos de la competencia, debido a su conveniencia matemática, su pequeño número de parámetros ajustables y su uso generalizado. Las imprecisiones involucradas se espera que sea bastante pequeño para la mayoría de las aplicaciones.

Para preservar el carácter reactivo del potencial, además de evitar la duplicación en el cálculo de algunas interacciones, las características químicas del sistema deben considerarse al determinar cuándo incluir o excluir la interacción LJ. Se eligieron tres criterios para determinar si, y a qué distancia, desactivar interacción LJ. Esta decisión se hace de forma adaptativa, dependiendo de: la distancia que separa el par de átomos en cuestión, la fuerza de cualquier interacción entre ellos, y la red de enlaces que los conecta. En general, dos átomos sentirán una repulsión de LJ a distancias cortas solo si no es probable que formen un enlace químico, y si no son vecinas en la misma molécula.

$$E_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij})) S(t_b(b_{ij}^*)) C_{ij} V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))] C_{ij} V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) \quad (30)$$

En este caso también existe una función de apagado $S(t)$. La distancia entre un par de átomos afecta la fuerza de su interacción LJ a través del término $S(t_r(r_{ij}))$.

$$t_r(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{LJmin}}{r_{ij}^{LJmax} - r_{ij}^{LJmin}} \quad (31)$$

Cuando r_{ij} es mayor que r_{ij}^{LJmax} , $S(t_r(r_{ij}))$ será cero y la interacción del par no tendrá impacto en el potencial de LJ. En el caso que $r_{ij} < r_{ij}^{LJmax}$, el primer término de la ecuación (30) es distinto de cero, y los valores de LJ depende de los valores de las otras funciones de conmutación. Los límites de la región de apagado son $[r_{ij}^{LJmin}, r_{ij}^{LJmax}]$.

El segundo criterio que puede afectar la interacción LJ es un interruptor de enlace representado por el término $S(t_b(b_{ij}^*))$

$$t_b(b_{ij}) = \frac{b - b_{ij}^{min}}{b_{ij}^{max} - b_{ij}^{min}} \quad (32)$$

Cuando el orden de enlace es grande, lo que indica una unión covalente, $t_b(b_{ij})$ es mayor que uno y las interacciones repulsivas de LJ no estarán presentes.

Para valores bajos del orden de enlace, lo que indica que el enlace covalente no es probable, la interacción LJ se incluirá en un grado variable dependiendo del valor de b_{ij} . Para valores suficientemente bajos de b_{ij} , la repulsión de LJ no disminuirá.

El término b_{ij}^* en la ecuación (30) difiere sutilmente del término b_{ij} utilizado en el potencial REBO. La interacción adaptativa de LJ en la ecuación (30) se evaluará para pares de átomos a distancias **intermoleculares**. En consecuencia, el término de orden de enlace b_{ij}^* representa un término hipotético b_{ij} que se evalúa en r_{ij}^{LJmin} .

El tercer criterio utilizado en la evaluación del potencial LJ es un conmutador de conectividad, representado por C_{ij} . Porque las interacciones entre los primeros vecinos y segundos vecinos están modelados muy bien por los componentes existentes del potencial REBO, todas estas interacciones LJ son excluidas para pares de átomos que constituyen el primer o segundo vecino. Del mismo modo, las interacciones 1-4 se dejan al potencial del ángulo diedro.

Potencial de interacción torsional

El otro componente nuevo del potencial AIREBO es un término dependiente de ángulos diedros. Al igual que con las interacciones no enlazante, la naturaleza reactiva del potencial requiere algunas modificaciones al método convencional de introducción de interacciones torsionales. Lo forma normal para el potencial torsional es una serie de potencia coseno en el ángulo diedro ω ,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 V_k [1 - (-1)^k \cos(k\omega)] \quad (33)$$

Los coeficientes V_k se eligen para cada molécula individual basada en las energías relativas y las barreras de rotación. Pero en un potencial reactivo, estas energías y barreras deben cambiar a medida que la molécula sufre reacciones químicas. Por lo tanto es utilizar un potencial torsional con un mínimo.

$$V^{tor}(\omega) = \epsilon \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega}{2} \right) - \frac{1}{10} \right] \quad (34)$$

Con las formas indicadas anteriormente para el tratamiento adaptativo de dispersión, repulsión intermolecular e interacciones torsionales, toda la energía del sistema viene dada por la expresión:

$$E = E^{REBO} + E^{LJ} + E^{tor} \quad (35)$$

Estos dos potenciales que se han presentado, REBO y AIREBO, aún no logran representar de manera correcta efectos de fractura asociados a distancias alejadas de las condiciones de equilibrio. Para dar solución a esta deficiencia se desarrolla el potencial SED-REBO.

1.3.1.3 Potencial SED-REBO

Este potencial fue desarrollado específicamente para simular materiales de carbono frente a fenómenos de compresión y tensión extremas. Al aumentar el rango de interacciones interatómicas, introduciendo una función de detección simple pero eficiente, **el potencial SED-REBO proporciona por primera vez la descripción precisa de eventos de ruptura y reestructuración de enlaces en sistemas de carbono** [38].

La forma general del potencial SED-REBO es similar al potencial REBO original:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} S_{ij} [V_R(r_{ij}) + b_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (36)$$

Las diferencias fundamentales de este potencial con el REBO, se encuentra en que la función de apagado varía y extiende sus valores de r_{\min} y r_{\max} , a 3.0 y 3.3 Å, respectivamente. Esta modificación trae como consecuencia un aumento en el tiempo y por tanto costo computacional. Para dar solución a esta deficiencia se desarrolla la función de apantallamiento S_{ij} (Figura 1.8), que disminuye el número de interacciones a tener en cuenta. Esta función S_{ij} para el enlace i-j depende de la distancia de enlace r_{ij} y del entorno alrededor del enlace,

$$S_{ij}(r_{ij}, env(i-v)) = \exp\left(-\sum_{k \neq i,j} (g_{ijk})^n\right) \quad (37)$$

donde k es vecino a los átomos i y j. La contribución individual de g_{ij} debido al átomo k es calculada de la siguiente manera:

$$g_{ijk} = \begin{cases} \frac{r_{ij}}{\overline{R}_{ik} + \overline{R}_{jk} + r_{ij}} - \frac{1}{2}, & \overline{R}_{ik} + \overline{R}_{jk} \leq 3r_{ij} \\ 0, & \overline{R}_{ik} + \overline{R}_{jk} \geq 3r_{ij} \end{cases} \quad (38)$$

con

$$\overline{R}_{ik(jk)} = \overline{R}(r_{ik(jk)}) = \frac{r_{ik(jk)}}{1 - (r_{ik(jk)}/r_c)^m} \quad (39)$$

donde r_c es la distancia de corte.

En un enlace entre dos átomos i y j si no hay átomos en la vecindad del enlace, $S_{ij} = 1$. Si, por otra parte, existe un átomo k se acerca al enlace i-j, la fuerza del enlace ij disminuye gradualmente a medida que se forman nuevos enlaces los átomos i-k y/o j-k. En el caso limitante de un átomo k posicionado entre i y j, el enlace i-j se filtra por completo, $S_{ij} = 0$.

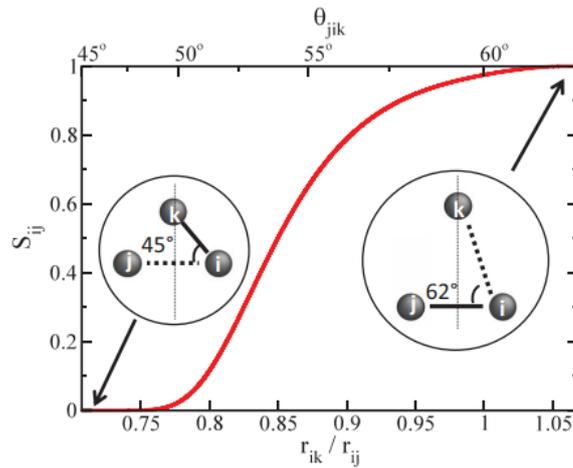


Figura 1.8: Función de apantallamiento del potencial SED-REBO

Validación del potencial SED-REBO. Comparación con REBO

Una forma de validar el potencial SED-REBO es mediante la modulación de las propiedades mecánicas del grafeno; lo que incluye constante elástica C_{ij} , el módulo de Young (E), y valor de resistencia máxima (σ).

El primer cálculo fue una expansión-compresión isotrópica de grafeno, que puede ser representada mediante un gráfico de energía contra distancia interatómica (Figura 1.9). En esta figura podemos apreciar las simulaciones realizadas utilizando DFT (línea negra) y campos de fuerza. Los potenciales utilizados fueron REBO (línea verde) y SED-REBO (línea roja).

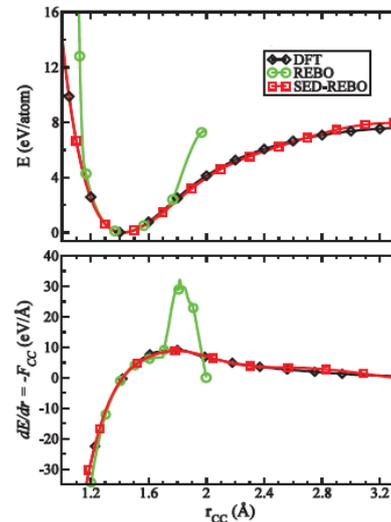


Figura 1.9. Expansión isotrópica[38]

Además, también se muestra la gráfica de la primera derivada de la energía respecto a la distancia interatómica que representa la fuerza y estrés.

Como se puede apreciar a pesar que los dos potenciales muestran un mínimo de distancia interatómica en la misma posición (1.42 Å), el potencial REBO muestra un aumento en la energía mayor al esperado alrededor de 1.7 Å, y se apaga en 2.0 Å que es donde acaba la función de apagado y ya no se tienen en cuenta más interacciones. Además, en la segunda gráfica, se observa una sobredimensión de la fuerzas a partir de 1.7 Å, que es donde inicia la función de apagado de este potencial REBO. Sin embargo el potencial SED-REBO si es capaz de representar de manera correcta la expansión isotrópica hasta distancias superiores a 3.2 Å, sin que ocurran los fenómenos que ya fueron descritos utilizando el potencial REBO. También se puede apreciar como coinciden las curvas obtenidas utilizando SED-REBO y DFT, siendo este último un método de cálculo de un mayor nivel de teoría, lo que nos permite validar los resultados obtenidos.

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas del grafeno [38]

	SED-REBO	REBO	DFT	Experimental
$r_o(\text{Å})$	1.422	1.420	1.425	1.421
$C_{11}(N/m)$	337.7	352.4	351.5	370.4
$C_{12}(N/m)$	47.3	49.1	59.9	46.4
$E^{2D}(N/m)$	380.2	387.0	373.0	340
$\sigma (N/m)$	30.4	102.0	32.2	42

En la Tabla 1.1 se resumen las propiedades mecánicas del grafeno utilizando DFT y los potenciales reactivos REBO y SED-REBO. Para la mayoría de las propiedades los resultados obtenidos por los tres métodos se acercan al comportamiento experimental, sin embargo para el caso de la resistencia el potencial REBO sobreestima casi 3 veces el valor experimental, lo que no ocurre con el potencial SED-REBO.

Para investigar el rendimiento del potencial SED-REBO al simular fenómenos de ruptura de enlaces en sistemas de carbono, se utiliza como sistema una nanocinta de grafeno (GNR) de 30 Å x 14 Å, repetida periódicamente en la dirección lateral y se va retirando un solo átomo de un borde de la nanocinta, que se tira hacia arriba verticalmente en incrementos de 0.5 Å. El tamaño relativamente pequeño del sistema nos permite realizar cálculos DFT para validar las predicciones SED-REBO.

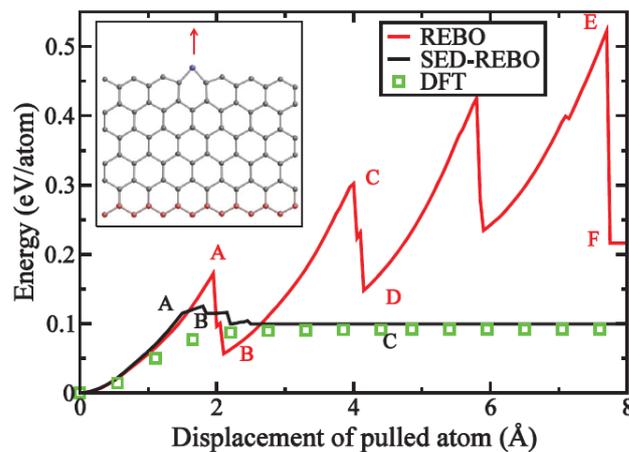


Figura 1.10. Simulación de ruptura de un enlace en una nanocinta de grafeno[38]

La energía del sistema en función del desplazamiento del átomo, obtenido usando REBO, SED-REBO y DFT, se muestra en la Figura 1.10. Las respuesta de SED-REBO y REBO a la extracción del átomo central son notablemente diferente: la energía REBO exhibe de manera no física saltos altos a medida que el átomo se va alejando del borde de la cinta, mientras que la energía SED-REBO sigue a la energía DFT, donde no se observan estos saltos.

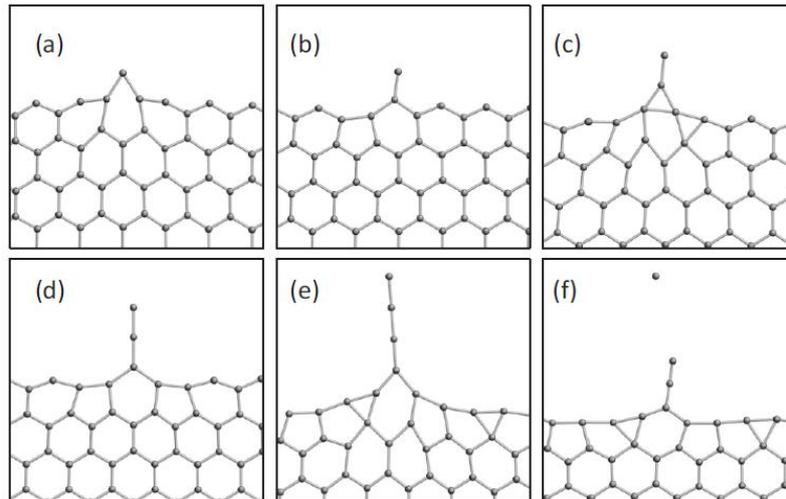


Figura 1.11. Evolución de la estructura atómica de una GNR durante la extracción de un átomo utilizando REBO [38]

Un examen cuidadoso de la evolución de la geometría GNR, simulada por el potencial REBO se muestra en la Figura 1.11, revela la formación de una cadena de átomos fuera del borde GNR. A medida que el átomo central se mueve alejándose de la nanocinta la energía aumenta hasta que el siguiente átomo del GNR es extraído del bulto. La formación del nuevo vínculo dentro de la cadena se acompaña de una caída sustancial de la energía. El potencial SED-REBO resuelve esta deficiencia crítica, y proporciona un mecanismo viable (Figura 1.12) para la ruptura de un enlace que está en concordancia con los resultados de DFT.

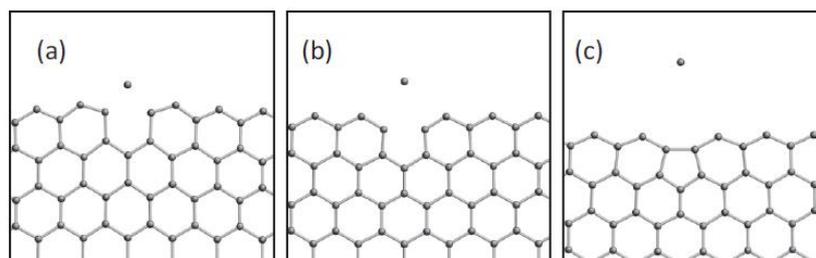


Figura 1.12. Evolución de la estructura atómica de una GNR durante la extracción de un átomo utilizando SED-REBO.

Como se ha mostrado en este epígrafe es necesario validar los resultados que obtenemos utilizando métodos clásico con métodos de cálculos de un mayor nivel de teoría. En este trabajo, al igual que en muchos reportes de la literatura utilizaremos la Teoría de los Funcionales de la Densidad.

1.4 Teoría de los Funcionales de la Densidad

El enfoque básico de la química cuántica utiliza la función de onda (ψ) como la variable central. La razón es que la teoría establece que una vez que conocemos la ψ (o una buena aproximación de ella) se tiene acceso a toda la información acerca de un estado en particular de nuestro sistema. Sin embargo, la función de onda para N-electrones no puede ser obtenida debido a su naturaleza, además depende de 4N variables, tres espaciales y una de espín para cada uno de los electrones, por lo que se adiciona otra dificultad.

A diferencia de la ψ , la densidad electrónica $\rho(r)$ es un observable y puede ser medida experimentalmente por difracción de rayos-X (DRX). Además, la densidad electrónica depende solamente de tres coordenadas, lo cual facilita el cálculo computacional. La densidad electrónica representa la probabilidad de que un electrón en una función de onda individual $\psi_{(r_i)}$ esté localizado en una posición r , y está determinada por la ecuación (38)

$$\rho_{(r)} = 2 \sum_i \psi_i^*(r) \cdot \psi_i(r) \quad (40)$$

El factor dos aparece por el principio de exclusión de Pauli, el cual establece que en un átomo no pueden existir dos o más electrones equivalentes para los cuales el valor de los números cuánticos coincida. Esto implica que cada función de onda ψ individual puede ser ocupada por dos electrones de espines opuestos.

La premisa fundamental detrás de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, *de sus siglas en inglés*) es que la energía de una molécula puede ser determinada a partir de la densidad electrónica en lugar de utilizar la función de onda. Por consiguiente, el hamiltoniano del sistema puede ser planteado en términos de la densidad electrónica, lo cual constituye el basamento de la DFT.

La DFT es una de las herramientas de cálculo teórico más utilizada en la descripción de la estructura electrónica de la materia, ya sea en fase sólida, líquida o gaseosa. Esta teoría tiene en cuenta los efectos de correlación electrónica y se puede aplicar a sistemas de un tamaño relativamente grande, obteniéndose resultados bastante cercanos a los reales y en tiempos aceptables. Uno de los éxitos más destacables de la DFT es que logra resultados con precisiones similares a cálculos ab-initio más rigurosos y en un menor tiempo.

Existe mucha controversia acerca de si DFT puede ser considerado como un método *ab initio* o *semiempírico*. El término *ab initio* se refiere a que parte de primeros principios y no requiere de ningún parámetro adicional ni ajuste a resultados experimentales. Desde este punto de vista, DFT es considerado como tal. Esta teoría parte del principio de Born Oppenheimer [39], el cual permite desacoplar los sistemas núcleos-electrones y tratar los electrones independientes de los núcleos. Además, es un método variacional, lo cual implica que se encuentra basado en el principio variacional [40].

1.4.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn [41] demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_o(\vec{r})$, determina el potencial externo $\overline{\vartheta}_{ext}(\vec{r})$ y el número de electrones. La energía electrónica del estado fundamental del sistema, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$. Se dice entonces que la energía electrónica del estado fundamental, es un funcional de ρ_o , $E_o = E_o[\rho_o]$

Hohenberg y Kohn demostraron además un segundo teorema. Este precisa que para una función densidad de prueba, $\rho_{pr}(\vec{r})$, que determina el número de electrones y es mayor que cero para todo \vec{r} , se cumple la siguiente desigualdad:

$$E[\rho_o] < E[\rho_{pr}] \quad (41)$$

donde $\rho_o(\vec{r})$ es la verdadera densidad electrónica del estado fundamental, es decir, la densidad electrónica exacta minimiza el funcional energía del sistema. Este no es más que el principio variacional, donde cualquier densidad electrónica de prueba dará una energía mayor que la mínima obtenida con la densidad electrónica exacta.

1.4.2 Teorema de Kohn y Sham

En 1965 Kohn y Sham [42] desarrollaron un formalismo que permite utilizar en la práctica los teoremas de Hohenberg y Kohn. Consideraron un sistema de N electrones no interactuantes, que se mueven bajo la acción de un potencial efectivo V_{eff} . Teniendo en cuenta el potencial externo $V_{ext}(\rho(\vec{r}))$, la densidad electrónica del propio sistema $\rho(\vec{r})$ y el potencial de intercambio y correlación, $\vartheta_{xc}(\rho(\vec{r}))$, se puede escribir:

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int dr' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \vartheta_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (42)$$

donde el potencial de correlación-intercambio $\vartheta_{xc}(\rho(\vec{r}))$ está dado por la derivada del funcional de la energía de correlación-intercambio

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} \quad (43)$$

$$E_{xc}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_s[\{\phi_i\}] + Q[\rho(r)] \quad (44)$$

En la ecuación (44), $T_s[\{\phi_i\}]$ representa la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes. El término $T[\rho(r)]$ se corresponde con los valores de energía cinética del sistema real (partículas interactuantes) y el término $Q[\rho(r)]$ corresponde con la contribución no clásica de la interacción electrón-electrón, que incluye todos los efectos de intercambio y correlación Coulómbica.

La forma exacta del funcional de correlación-intercambio es desconocida. La DFT permite desarrollar los funcionales de correlación intercambio para describir la estructura electrónica de la materia o para simular diversos procesos de

interés en el campo de la química física teórica. Existen dos formas de desarrollar estos funcionales de correlación intercambio. La primera consiste en crear funcionales no empíricos, o que solamente dependan de los fundamentos de la mecánica cuántica anteriormente descritos. La segunda incluye funcionales parametrizados para mejorar la reproducción de resultados experimentales. Estos últimos pueden denominarse funcionales empíricos.

La densidad electrónica $\rho_o(\vec{r})$ para el estado fundamental se obtiene resolviendo la siguiente ecuación (Ecuación de Kohn-Sham):

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \vartheta_{eff}[\rho](\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (45)$$

donde ϕ_i son los orbitales de Kohn y Sham.

La ecuación de Kohn y Sham debe ser resuelta de forma autoconsistente. Se comienza con una densidad electrónica inicial, la cual puede ser el resultado de un cálculo Hartree-Fock anterior o simplemente la superposición de las densidades atómicas. La energía total estará dada por:

$$E_e[\rho(r)] = T_o[\rho(r)] + \int \vartheta_{ext}(r) [\rho(r)] dr + E_H[\rho(r)] + E_{xc}(r) \quad (46)$$

Donde $\vartheta_{ext}(r)$ representa la interacción núcleo-electron y $E_H[\rho(r)]$, potencial de Hartree, se relaciona con la interacción interelectrónica.

A continuación de describen las aproximaciones de los funcionales de la densidad que utilizamos en nuestro trabajo.

1.4.3 Aproximación de la Densidad Local (LDA)

El más antiguo, simple y probablemente el más importante funcional de esta teoría es la *aproximación de la densidad local* (LDA, de sus siglas en inglés), la cual fue propuesta por Hohenberg and Kohn en su trabajo original [41]. Las aproximaciones de la densidad local son una clase de aproximaciones al funcional de intercambio y correlación que dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio y no de derivadas de la densidad o de los orbitales de Kohn-Sham. Las aproximaciones locales

abrumadoramente exitosas son aquellas que se han derivado del modelo de gas de electrones homogéneo (HEG). El gas de electrones homogéneos es el único sistema para el cual se conoce una expresión precisa de la E_{xc} [40]. En este sentido, las metodologías LDA están generalmente relacionadas con funcionales basados en la aproximación HEG, los cuales son aplicados a sistemas reales como moléculas y sólidos.

En general, para un sistema de spin no polarizado, la aproximación de la densidad local para la energía de intercambio y correlación puede ser escrita como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{unif}(\rho) dr \quad (47)$$

donde ρ es la densidad electrónica y ε_{xc}^{unif} , es la energía de correlación-intercambio por partícula de un gas de electrones uniforme. La energía de intercambio y correlación puede ser descompuesta en una suma de los términos de intercambio y correlación por separado, es decir:

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (48)$$

por esta razón, se buscan expresiones separadas para E_x y E_c . El término de intercambio adquiere una forma analítica sencilla dentro del HEG. Sin embargo, en la parte de correlación sólo se conocen expresiones para ciertos límites de la densidad, lo que lleva a diferentes aproximaciones para la E_c .

1.4.4 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

A principios de los años 80 se dieron los primeros pasos para el desarrollo de otros funcionales. Los cambios consistieron en tener en cuenta no solamente la densidad electrónica $\rho(r)$ en un punto particular, sino incluir además el gradiente de la misma $\nabla\rho(r)$. Esto último permitió tener en cuenta la no homogeneidad de la densidad electrónica. Esta aproximación considera un gas no uniforme de electrones para lo cual realiza un desarrollo en serie de Taylor de la densidad. Los pasos fundamentales para llegar a la GGA fueron dados principalmente por Perdew y colaboradores [43].

A partir de la aproximación GGA se obtienen buenos resultados para las geometrías y las energías del estado base. En tiempos recientes, varias implementaciones GGA han mostrado su eficiencia y han devenido en elecciones estandarizadas para los cálculos. Entre los tantos funcionales tipo GGA que se han desarrollado en el presente trabajo se utilizará específicamente el funcional de tipo no empírico; Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [44].

En general estos funcionales GGA representan una mejora significativa comparada con los métodos locales. Sin embargo, la precisión de estos métodos no es todavía suficiente para describir correctamente muchos aspectos químicos de las moléculas.

Una de las limitaciones de DFT es la descripción de las interacciones dispersivas. LDA y GGA no describen de manera correcta las interacciones de vdW de largo alcance. En este trabajo se utilizaron dos correcciones para corregir la ausencia de dispersión en estos modelos: Grimme-D2 (método empírico) y vdW-DF.

1.4.5 Aproximación de Grimme

Un método práctico que trabaja en la consideración de las interacciones de vdW, fue propuesto por Grimme [45, 46]. Este consiste en la adición de un potencial de dispersión semiempírico a la energía convencional de Kohn-Sham que se obtiene en la ecuación 45 (ε_i),

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (49)$$

Las interacciones de vdW son descritas a través de un campo de fuerzas por pares, el cual es optimizado para varios funcionales de la densidad de uso común. La energía de dispersión para un sistema periódico se define como:

$$E_{disp} = -\frac{S_6}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f(R_{ij}) \quad (50)$$

Donde N es el número de átomos en el sistema, S_6 es un factor de escalado global que solo depende del funcional utilizado y R_{ij} es la distancia interatómica. Para evitar singularidades para pequeños valores de R_{ij} , una función de amortiguación debe ser usada, $f(R_{ij})$,

$$f(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ij}}{R_0^{ij}} - 1\right)}} \quad (51)$$

donde R_0^{ij} es la suma de los radios de Van der Waals atómicos. En la práctica, términos correspondientes a interacciones por encima de un radio de corte escogido contribuyen despreciablemente a E_{disp} y son ignoradas.

1.4.6 Aproximación vdW-DF

A diferencia de la corrección Grimme-D2, la aproximación vdW-DF [47, 48] no es una corrección empírica. En su lugar se realiza una corrección al funcional de correlación-intercambio donde se agrega un término no local. Es expresado como:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x^{GGA}[n(\vec{r})] + E_c^{LDA}[n(\vec{r})] + E_c^{nl}[n(\vec{r})] \quad (52)$$

donde el primer término es el rev-PBE GGA [49], el segundo es el término de correlación PW [50], y el último una contribución no local, dada por [47]:

$$E_c^{nl}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \phi(q_1, q_2, r_{12}) \quad (53)$$

donde $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ y q_1, q_2 son los valores de la función universal $q_0[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|]$, evaluado en r_1 y r_2 . El término ϕ [51] tiene una forma universal que depende de $q_1 r_1$ y $q_2 r_2$ que tiene una repuesta local.

Los funcionales VdW no locales modelan la contribución de la energía de dispersión que surge de las fluctuaciones de la densidad electrónica en una región distante de un sistema [52].

1.5 Sistemas periódicos

La materia condensada como sólidos, líquidos y sistemas de baja dimensionalidad, son objetos macroscópicos constituidos por un gran número de átomos, del orden del número de Avogadro (6×10^{23}), de hecho, pueden ser tratados como un infinito. En sólidos cristalinos, un pequeño número de átomos (una base) es replicado periódicamente al infinito en una, dos o tres dimensiones. Existen varias maneras de caracterizar un sólido cristalino, dependiendo del número de átomos de la base. Sin embargo, existe una opción que contiene toda la simetría del sistema. La celda Wigner-Seitz, junto con el parámetro de la red; que indica el tamaño de la celda unidad, nos da toda la información necesaria para reproducir la estructura cristalina.

La celda de Wigner-Seitz es una manera alternativa de describir una celda primitiva. La misma se construye siguiendo el siguiente procedimiento: (1) se trazan líneas que conectan un punto dado de la red con sus vecinos más cercanos, (2) en el punto medio y normal a estas líneas, se colocan planos. El volumen más pequeño encerrado por estos planos constituye la celda de Wigner-Seitz. Una iteración en el espacio de estas celdas generaría toda la red. Cabe destacar que esta celda unitaria presenta ciertas ventajas en la visualización de la red con respecto a otras.

Los vectores que sirven para reconstruir el sólido infinito son llamados vectores unitarios, y en general no son ortogonales. Cada punto de la red, descrito por un vector \vec{r} , es definido por tres vectores fundamentales de traslación (\vec{a}_1, \vec{a}_2 y \vec{a}_3) y tres números enteros arbitrarios (u_1, u_2 y u_3),

$$\vec{r} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (54)$$

El conjunto de puntos correspondientes a la combinación entera de los vectores primitivos recibe el número de red de Bravais, de las cuales solo existen 32 en

3D. La combinación de la simetría traslacional incluida en las redes de Bravais junto al grupo puntual de simetría da lugar a 230 grupos espaciales, que es suficiente para clasificar todos los sólidos cristalinos conocidos.

1.5.1 Teorema de Bloch

La función de onda de un electron en un potencial externo periódico $v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$ puede ser escrito como el producto de una función de igual periodicidad que el potencial y una expansión de ondas planas, ecuación (55).

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (55)$$

En la anterior ecuación la letra k representa el vector de onda, y $u_k(\mathbf{r})$ la función de Bloch, que puede ser una función periódica cualquiera, cuya periodicidad a_i es la misma que la de la red cristalina. La función de Bloch viene determinada por la resolución de la ecuación de Schrödinger, sin embargo, no es necesario saber la forma analítica de esta función para abordar el tratamiento de un sólido. Es más, haciendo uso de su periodicidad se tiene que $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$ de modo que la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} \psi_k(\mathbf{r}) \quad (56)$$

Nótese que como la forma analítica de la función periódica que multiplica a la onda plana es desconocida y además irrelevante, bien podría ser ésta $\psi_k(\mathbf{r})$ en lugar de $u_k(\mathbf{r})$ Así pues, en la anterior ecuación sigue cumpliéndose que:

(Autoestado del electrón) = (onda plana) x (función periódica, llamada función de Bloch)

1.5.2 Zona Brillouin

Al analizar la expresión (55), se puede apreciar que debe existir un tipo particular de vectores k para los cuales la expansión de ondas planas $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} = 1$, para los cuales la función de onda estará en fase con todas las replicas periódicas de la celda unitaria.

La periodicidad de los sistemas cristalinos puede ser descrita en el espacio real a través de los vectores \vec{a}_1, \vec{a}_2 y \vec{a}_3 . Adicionalmente, a partir del análisis de Fourier de las propiedades del cristal [53], esta red se extiende en el espacio recíproco, en el cual se emplean los vectores \vec{b}_1, \vec{b}_2 y \vec{b}_3 para reproducir la estructura periódica del cristal. La relación que existe entre ambos conjuntos de vectores es:

$$b_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V}; \quad b_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V}; \quad b_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V} \quad (57)$$

donde V representa el volumen de la celda primitiva en el espacio real.

La celda de Wigner-Seitz en el espacio recíproco es conocida como primera zona de Brillouin (BZ) [53]. La cual es una celda primitiva de la red recíproca en el dominio de frecuencias.

El teorema de Bloch indica que no es necesario determinar la función de onda para cada electrón en el espacio. Es suficiente conocer la solución en la celda unitaria. La función de onda es exactamente igual para el resto de los vecinos con excepción del factor $e^{ik \cdot a_i}$. Por tanto podemos utilizar el teorema de Bloch para escribir la forma general de una función de onda en un potencial periódico, considerando que la función periódica puede ser representada como una serie de Fourier.

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} \sum_G C_{k+G} e^{iG \cdot r} \quad (58)$$

donde $C_k(G)$ son los coeficientes de Fourier y $G = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3$ es el conjunto de vectores recíprocos.

Como no es factible resolver el problema electrónico para un número infinito de estados de Bloch. Es posible reproducir las propiedades físicas requeridas a la precisión numérica deseada mediante el uso de las funciones de onda en un número infinito de puntos k en la primera BZ.

1.5.3 Energía de corte de las ondas planas

El teorema de Bloch implica que la función de onda de un electrón en un potencial periódico puede ser expandida en un conjunto base de ondas planas. El vector

\mathbf{G} permite la expansión de ondas planas en el espacio recíproco. En principio un número infinito de vectores \mathbf{G} es necesario para representar la función de onda con precisión infinita. En la práctica, los coeficientes de Fourier $C_k(\mathbf{G})$ de la función de onda disminuyen con el incremento de $|k + G|$, por lo que la expansión de ondas planas puede ser truncada de manera efectiva por un número finitos de miembros; por ejemplo, limitar todas las ondas con una energía cinética menor que una energía de corte (E_{cut}):

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 < E_{cut} \quad (59)$$

Por razones históricas, es común especificar la energía de corte en rydberg y no en unidades atómicas; $1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ eV} = 0.5 \text{ a.u.}$

1.6 Pseudopotenciales

Los electrones de valencia y electrones más internos pueden ser separados para su tratamiento, ya que los electrones más internos no se ven sustancialmente afectados cuando los átomos forman un sólido o una molécula. El método pseudopotencial transforma el potencial Coulómbico ($\sim r^{-1}$) en una función más suave para los electrones de valencia (Figura 1.13) en la región del “core”. Al hacer eso, los electrones de valencia que se encuentran cercanos al core (ya que son ortogonales a los electrones más internos) se convierte en funciones más suaves en las zonas más internas pero mantienen sus propiedades de electrones de valencia. Este procedimiento reduce el número de ondas planas necesarias para describir los electrones de valencia y el potencial de V_{ion-el} .

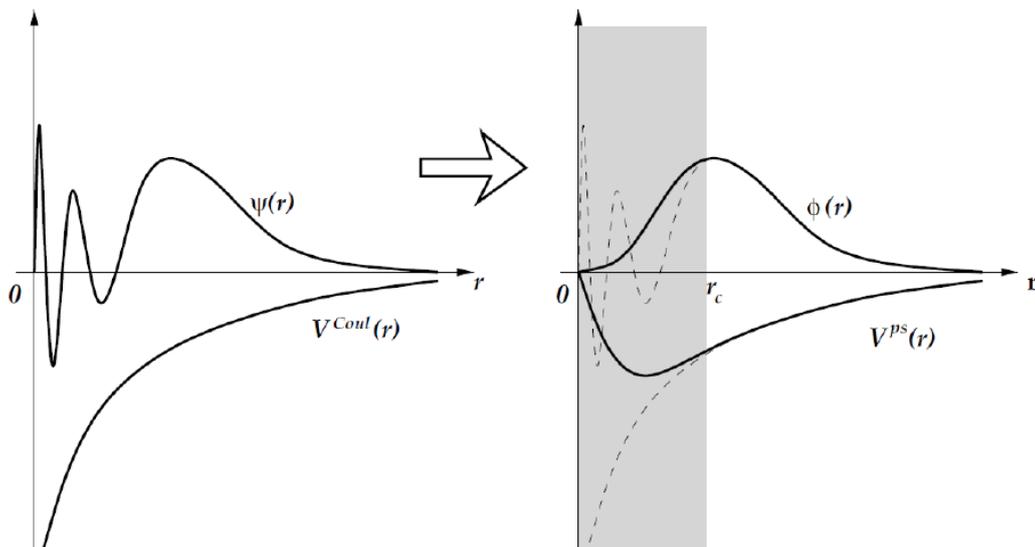


Figura 1.13. Representación esquemática del método pseudopotencial [54]

1.7 Optimización de la geometría molecular

La forma en que varía la energía con pequeños cambios en la estructura molecular está dada por la superficie de energía potencial, por tanto la superficie de energía potencial es la relación matemática entre la estructura molecular y la energía resultante. La optimización de geometría intenta localizar un mínimo de energía en la superficie de energía potencial, y así conseguir la estructura de equilibrio de un sistema molecular, entonces, lo que se busca es el punto donde el gradiente de energía es cero.

$$\frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \quad (60)$$

donde V es una función que describe la curva

Existen varios métodos para optimizar una estructura, dentro de los que se encuentra: gradiente conjugado [55], esquema de Broyden [56], relajación inercial rápida (FIRE) [57], entre otros. En este caso, describiremos el gradiente conjugado por ser el que se utilizó para la relajación de los sistemas que estudiaremos.

1.7.1 Método de gradiente Conjugado

El gradiente es un vector en un punto \mathbf{x} que proporciona la dirección (local) de máxima variación de la función. En el *método del máximo descenso* la transición de un punto x^k a otro x^{k+1} vienen dado por la siguiente expresión:

$$x^{k+1} = x^k + \Delta x^k = x^k + \lambda^k s^k = x^k - \lambda^k \nabla f(x^k) \quad (61)$$

Donde

Δx^k : es el vector desde x^k hasta x^{k+1}

s^k : dirección de búsqueda de máximo descenso

λ^k : escalar que determina la longitud de paso en la dirección s^k

El gradiente negativo da la dirección de movimiento, pero no la longitud de dicho movimiento. Entre los diversos métodos que existen para la selección de la longitud del paso dos merecen una mención especial. El primero de ellos emplea una búsqueda unidireccional en la dirección del gradiente. El segundo especifica a priori la longitud del paso para cada dirección.

El método del gradiente conjugado desarrollado por Fletcher y Reeves acumula la información de las conformaciones anteriores, dirigiendo el movimiento posterior de minimización. En el vector unitario de dirección se incluye un factor que tiene en cuenta la relación entre el valor de un gradiente y su antecesor.

Los pasos de cálculo se comentan a continuación:

- ✓ En x^0 (punto inicial) calcular $f(x^0)$ y calcular $s^0 = -\nabla f(x^0)$
- ✓ Almacenar $\nabla f(x^0)$ y calcular $x^1 = x^0 + \lambda^0 s^0$ minimizando λ mediante una búsqueda unidireccional en la dirección de s^0
- ✓ Calcular $f(x^1)$ y $\nabla f(x^1)$ la nueva dirección de búsqueda es una combinación lineal de s^0 y $\nabla f(x^1)$:

$$s^1 = -\nabla f(x^1) + s^0 \frac{\nabla^T f(x^1) \nabla f(x^1)}{\nabla^T f(x^0) \nabla f(x^0)} \quad (62)$$

Para la etapa k-ésima la relación es:

$$s^{k+1} = -\nabla f(x^{k+1}) + s^k \frac{\nabla^T f(x^{k+1}) \nabla f(x^{k+1})}{\nabla^T f(x^k) \nabla f(x^k)} \quad (63)$$

- ✓ Realizar un test de convergencia si la función objetivo ha disminuido, y terminar el ciclo cuando s^k sea menor que alguna tolerancia preestablecida.

1.8 Dinámica Molecular

La dinámica molecular es una forma de simular el desenvolvimiento de un sistema poliatómico en dependencia del tiempo. Todas las formas de dinámica molecular se basan en representar los sistemas moleculares comportándose de acuerdo con una ley del movimiento. La más común es la segunda ley de Newton:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_j - \frac{\partial u_{ij}(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}} \quad (64)$$

Donde m_i es la masa correspondiente a cada partícula y su posición está dada por el vector \vec{r}_i que interactúa con una energía potencial u_{ij} con cada una de las demás partículas j del sistema, que se encuentra a una distancia \vec{r}_{ij} .

1.8.1 Ensemble microcanónico (NVE)

La forma más simple de dinámica molecular ocurre es la colectividad microcanónica. En este caso, el sistema está aislado: su volumen no se altera y no intercambia masa ni energía con el entorno.

La trayectoria de las partículas es discreta en el tiempo. Normalmente se elige un paso de tiempo suficientemente pequeño (1 femtosegundo) para evitar errores numéricos de discretización. Para cada paso de tiempo, se integra la posición y velocidad con un método simpléctico como la integración de Verlet.

El **algoritmo de Verlet** es uno de los algoritmos más usados en dinámica molecular. En 1967, el matemático francés Loup Verlet presentó la primera

versión de su modelo, denominada *Integración de Verlet* [58], caracterizada por su simplicidad sin pérdida de exactitud y estabilidad.

Este algoritmo es un procedimiento para la integración numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden con valores iniciales conocidos. El algoritmo de Verlet resulta de la combinación de dos series de Taylor. Primero se escribe la serie de Taylor para la posición desde t a $t + \Delta t$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad (65)$$

Luego se escribe la serie de Taylor desde t a $t - \Delta t$

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad (66)$$

Si sumamos ambas series, los términos impares se eliminan y se obtiene el algoritmo de Verlet para la posición:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \alpha_x(t) \Delta t^2 \quad (67)$$

Una característica del algoritmo de Verlet es que no se necesitan las velocidades para calcular las trayectorias. Sin embargo, es útil determinar $v(t)$ para estimar la energía cinética y por tanto la energía total del sistema. La velocidad puede obtenerse a partir de la fórmula:

$$v_x(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (68)$$

El algoritmo de Verlet es un método a dos pasos ya que involucra la estimación de $x(t + \Delta t)$ a partir de la posición a tiempo t y de la posición previa $x(t - \Delta t)$. Por lo tanto, no es suficiente conocer la posición $x(0)$ y la velocidad $v(0)$ para

inicializar el algoritmo. Una manera de obtener $x(-\Delta t)$ a $t = 0$ es usar el algoritmo de Euler:

$$x(-\Delta t) = x(0) - v_x(t)\Delta t \quad (69)$$

Las simulaciones NVE son importantes para verificar que un campo de fuerza combinado con un algoritmo de integración conserva la energía del sistema.

1.8.2 Ensamble canónico (NVT)

En el ensamble canónico, el volumen no se altera y no se intercambia masa. La temperatura se mantiene alrededor de la media deseada. La temperatura instantánea del sistema no es constante, sino sólo su promedio. En la colectividad NVT, la energía de los procesos endotérmicos y exotérmicos (transiciones conformacionales entre estados con diferentes energías potenciales) es intercambiada con un termostato.

Existe una gran variedad de termostatos para añadir o remover energía para mantener la temperatura promedio constante dentro de los que se incluyen la dinámica Langevin, termostato Nosé-Hoover y el termostato Berendsen.

1.9 Función de distribución radial

En mecánica estadística, la **función de distribución radial**, (o **función de correlación de pares**) $g(r)$, en un sistema de partículas (átomos, moléculas, coloides, etc.), describe la variación de la densidad como función de la distancia medida desde una partícula de referencia.

Si se toma una partícula dada como ubicada en el origen O , y si $\rho = N/V$ es la densidad numérica promedio, entonces la densidad local promediada en el tiempo a una distancia r desde O es $\rho g(r)$. Esta definición simplificada es válida para un sistema isotrópico y homogéneo.

En términos más simples, es una medida de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r desde una partícula de referencia dada, relativa a la de un gas ideal. El algoritmo general para el cálculo de $g(r)$ involucra el determinar cuántas partículas se encuentran a una distancia $r + dr$ de una

partícula de referencia. Esto se muestra en la Figura 1.14, donde la partícula roja es la partícula de referencia y las partículas azules son la que se encuentran dentro de un cascarón esférico mostrado en anaranjado.

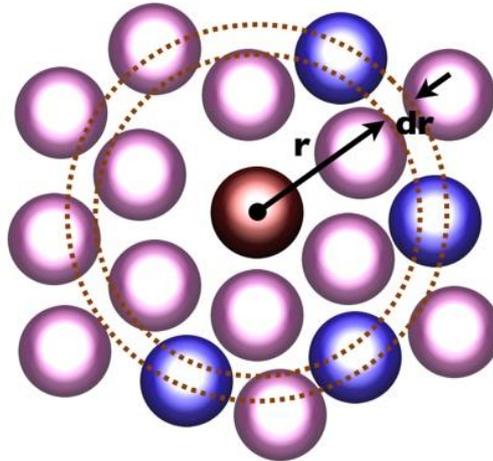


Figura 1.14. Cálculo de $g(r)$. La partícula roja representa una partícula de referencia localizada en O , mientras que las partículas azules son aquella que se encuentran en posiciones $r + dr$.

La función de distribución radial se determina usualmente calculando la distancia entre todos los pares de partículas y colocando los datos en un histograma. Entonces, el histograma se normaliza con respecto a un gas ideal completamente descorrelacionado. En tres dimensiones, esta normalización es la densidad numérica del sistema, multiplicada por el volumen del cascarón esférico; es decir:

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho dr \quad (70)$$

donde ρ es la densidad numérica.

Dada una función de energía potencial, $g(r)$ puede calcularse ya sea por medio de métodos numéricos como el método de Monte Carlo o a través de la ecuación de Ornstein-Zernike, utilizando relaciones de cerradura aproximadas como la aproximación de Percus-Yevick o la teoría de cadena hipertejida. También puede determinarse experimentalmente por medio de técnicas de dispersión de radiación o a través de la visualización directa para partículas lo suficientemente grandes (del tamaño de micras), por medio de microscopia tradicional o confocal.

Capítulo 2. Modelos y Métodos

2.1 Modelos

A continuación se presentan los modelos utilizados en dicho estudio y el objetivo de la utilización de los mismos.

Los primeros sistemas que se utilizaron para los cálculos DFT fueron una monocapa y una bicapa de grafeno. Los cuales se construyeron a partir de las celdas unitarias de tipo hexagonal que constan de 2 y 4 átomos respectivamente (Figura 2.1 (a) y (c)). Las coordenadas de los átomos de carbono se muestran en la Tabla 2.1. Estos sistemas se emplearon para determinar el parámetro de red o la distancia interplanar de la bicapa de grafeno, valores que ya han sido determinados teórica y experimentalmente.

Tabla 2.1. Coordenadas de los átomos de carbono en la celda unitaria

Átomos	Coordenadas cartesianas (Å)	
	Monocapa	Bicapa
C1	0.00; 0.00; 0.00	0.33; 0.66; 0.57
C2	0.00; 0.57; 0.00	1.00; 0.00; 0.57
C3		0.66; 0.33; 0.42
C4		1.00; 0.00; 0.427

En la Figura 2.1 (a) se muestra el parámetro a de la red hexagonal ($a = 2.46 \text{ \AA}$) característico de estos sistemas de carbono. A partir de la celda unitaria se observa una extensión en la dirección x y y de la monocapa (Figura 2.1(b)). En la Figura 2.1 (d) se muestra que la bicapa de grafeno tiene un apilamiento de tipo AB. Esto implica que la segunda capa de grafeno se encuentra desplazada respecto a la primera, por lo que un átomo de carbono de la capa de abajo queda en el centro de un hexágono de la capa de arriba.

Además, la monocapa y la bicapa, en la dirección z , se separan de su imagen a una distancia de 23 y 20 Å, respectivamente, lo que permite que las imágenes no interactúen en esta dirección.

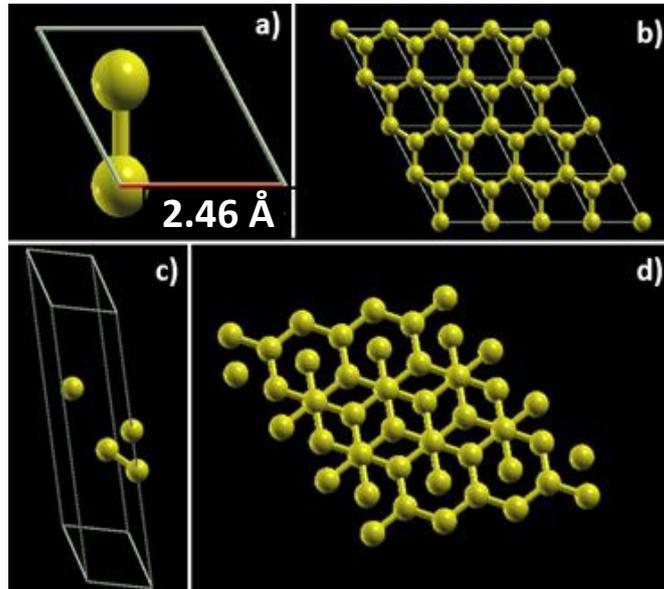


Figura 2.1: Celda unitaria de la monocapa de grafeno (a). Monocapa de grafeno extendida en xy (b). Celda unitaria de la bicapa de grafeno (c). Bicapa de grafeno extendida en xy (d).

Con el objetivo de estudiar sistemas de mayor tamaño y de esta forma poder realizar simulaciones de tracción donde se tuviesen en cuenta efectos de tamaño o el efecto de defectos estructurales se desarrolló en FORTRAN el programa NANOT a partir del que se obtienen las coordenadas cartesianas para distintos sistemas de carbono, con distintos números de átomos, y distintas configuraciones. Estos sistemas fueron utilizados tanto en cálculos DFT como en cálculos con potenciales reactivos.

El programa NANOT contiene un archivo **data.inp** donde se indica lo que se desea calcular. Los archivos de resultados son: config.xyz que contiene todas las configuraciones calculadas y data.out que contiene los detalles de la simulación.

Descripción del archivo data.inp

La estructura de una línea en este archivo contiene la siguiente estructura:

keyword + parámetros + #comentarios (opcional)

Para indicar al programa que se ha terminado de introducir datos, al final se pone el símbolo &

✓ **Palabras claves disponibles:**

- a) **title:** Esto creará un directorio con el título que se le haya puesto. En ese subdirectorio se hará una copia del archivo data.inp y se escribirán todos los resultados de las simulaciones.
- b) **r_o:** distancia del enlace más corto en el sistema (en Å)
- c) **nat:** Número de átomos. Se busca un número cercano al que se indica que dé un sistema completo y en el caso de grafeno, lo más cuadrado posible.
- d) **sys:** Tipo de sistema. Las opciones son:
- ✓ gr: grafeno prístino
 - ✓ grd [ángulo]: grafeno con un defecto SW. En este caso, se puede escribir un ángulo de giro de los dos átomos que forman el defecto, donde 0° equivale a grafeno prístino y 90° al defecto completamente formado. Si se pone un ángulo intermedio, se tendrá un defecto parcial de Stone-Wales. En caso de no escribir ningún ángulo, se fijará automáticamente en 90°.
- e) **st:** Tipo de simulación. Con las siguientes opciones:
- ✓ sp: una sólo configuración
 - ✓ scd: epsmin epsmax n dir. Escaneo de deformación del sistema empezando en epsmin (épsilon =1 corresponde a la que se tendría con $r=r_o$ determinada arriba) y terminando en epsmax. El número de configuraciones que se quieren entre epsmin y epsmax se establece con n. Finalmente dir indica la dirección en la que se realiza la deformación puede tomar los valores 1, 2 o 3. Si es 1 se tiene la deformación en la dirección armchair, si es 2 se tiene en zigzag y finalmente 3 lo realiza en ambas direcciones (expansión isotrópica).

En la Tabla 2.2 se muestran los distintos sistemas que se generaron y estudiaron utilizando este programa. Estos sistemas fueron estudiados en simulaciones de

tracción por lo que se utilizó la opción st-scd. Desde 1-1.05, es decir desde una distancia de enlace de 1.42 Å hasta un 25 % de deformación para cálculos DFT. Para los cálculos DFT se obtuvieron 20 configuraciones en cada caso. Y la deformación se realizó en las direcciones 1 y 2, armchair y zigzag respectivamente.

Tabla 2.2. Sistemas de carbono estudiados construidos con el programa NANOT

Sistemas de Carbono	Número de átomos						
	24	60	96	512	1008	4968	10032
Grafeno Prístino							
Grafeno Policristalino							✓
Grafeno con defecto SW		✓					

Se crearon varias láminas de grafeno sin defectos estructurales para estudiar cómo puede influir el tamaño de la lámina en los procesos de fractura y en las propiedades mecánicas del material. Además, se desarrolló una lámina de grafeno con un defecto Stone-Wales y láminas de grafeno policristalino para comparar su comportamiento ante la tracción con respecto al grafeno prístino (igual tamaño pero sin defecto).

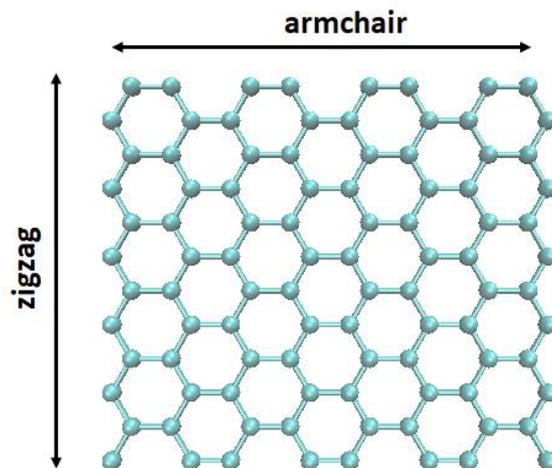


Figura 2.2: Lámina de grafeno prístino de 96 átomos generada con el programa NANOT, donde se muestran las dos direcciones de elongación.

En la Figura 2.2 se muestra una lámina de grafeno prístino de 100 átomos, donde se puede apreciar la característica estructura en forma de panal de abejas conformada únicamente por hexágonos. Además se muestran las dos direcciones de elongación que se estudiaron (zz y ac).

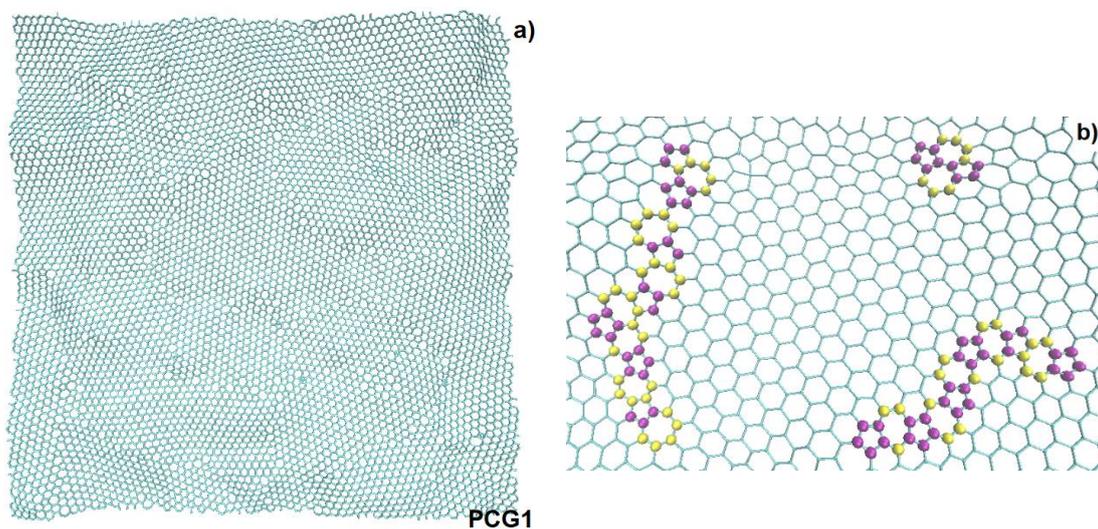


Figura 2.3: Lámina de grafeno policristalino de 10000 átomos, PCG1 (a). Acercamiento de una región de la lámina donde se aprecian dislocaciones y defectos SW (b)

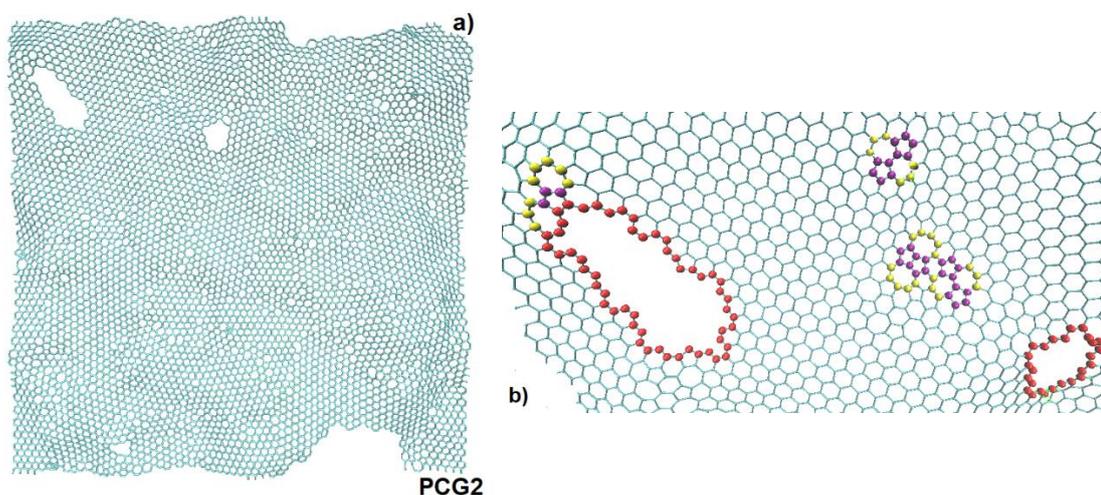


Figura 2.4: Lámina de grafeno policristalino de 10000 átomos, PCG2 (a). Acercamiento de una región de la lámina donde se aprecian los defectos de tipo SW y dislocaciones (b)

En las Figuras 2.3 y 2.4 se observan las imágenes de las dos láminas de grafeno policristalino que fueron estudiadas: PCG1 y PCG2. En ellas se señalaron algunos de los defectos que se observan como dislocaciones o defectos SW que forman fronteras de grano en algunos casos. Además se muestran capturas más cercanas en las imágenes (b) de cada figura. Como se puede apreciar, la lámina PCG2 presenta una mayor concentración de defectos y además presenta dos

grandes defectos señalados en color rojo. Para los defectos de tipo SW se señalaron en color morado los pentágonos y en color amarillo los hexágonos.

2.2 Métodos

2.2.1 Determinación del parámetro de celda y distancia interplanar utilizando cálculos DFT

Los cálculos DFT (epígrafe 1.4) realizados para determinar los parámetros de celda o la distancia interplanar de una bicapa fueron ejecutados con el código Quantum Espresso [59, 60]. Este es un programa de código abierto para cálculos de la estructura electrónica y modelado de materiales a nanoescala que se basa en ondas planas y pseudopotenciales.

Todos los cálculos realizados en este caso fueron de campo autoconsistente (*scf*, de sus siglas en inglés). El método de campo autoconsistente es un método iterativo que implica seleccionar un hamiltoniano aproximado, resolver la ecuación de Schrödinger para obtener un conjunto de orbitales más preciso y luego resolver la ecuación de Schrödinger nuevamente, con los resultados previos, hasta llegar a la convergencia.

Para el estudio de la monocapa de grafeno se emplea la aproximación GGA, con el funcional de intercambio-correlación PBE, (epígrafe 1.4.4). Junto a este funcional se utiliza la aproximación de Grimme (epígrafe 1.4.5) y la aproximación vdW-DF (epígrafe 1.4.6) para tener en cuenta las interacciones de Van der Waals. Para el estudio de la bicapa se utilizó además, la aproximación LDA (epígrafe 1.4.3).

La función de onda electrónica se describe utilizando el método PAW, tomando un conjunto base de ondas planas, con una energía de corte que se elige convergiendo la energía total en función de este parámetro (Anexos A, B y C). Se estableció una convergencia de 0.1 meV entre dos iteraciones.

La malla de puntos k necesaria para la descripción de la primera zona de Brillouin es obtenida a partir del esquema propuesto por Monkhorst y Pack [61]. La

convergencia de la energía total con respecto a distribuciones cada vez más densas de puntos k se detalla en los Anexos (A, B y C) para la monocapa y la bicapa.

Los parámetros determinados se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 2.3. Parámetros utilizados para los cálculos scf de grafeno

Sistemas	Funcional	Parámetros	
		E_{cut} (Ry)	K-points (Å)
Monocapa	PBE	70	14x14x1
	PBE Grimme-D2	70	14x14x1
Bicapa	PBE vdW-DF	150	16x16x1
	LDA	150	19x19x1

2.2.2 Simulaciones de tracción utilizando DFT

Las simulaciones de tracción que se realizaron con DFT se ejecutaron en el programa SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [62]. El programa SIESTA es de código abierto y ha recibido más de 8000 citas en todo el mundo [63]. Este código se utiliza para realizar cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular de moléculas y sólidos. La eficiencia de SIESTA se deriva del uso de un conjunto de bases de orbitales atómicos estrictamente localizados y a la implementación de algoritmos que escalan linealmente con el tamaño de los sistemas [64]. Dicha combinación permite realizar simulaciones precisas y comparables a la calidad de códigos completamente basados en pseudopotenciales o a aproximaciones donde se tienen en cuenta todos los electrones del sistema.

Estas simulaciones de tracción se basan en optimizaciones de gradiente conjugado (epígrafe 1.7.1). Al sistema en estudio se le aplica un estrés uniaxial en la dirección x ó y . Se aumenta el tamaño de la caja en la misma dirección donde se aplica el estrés. A continuación se detalla el procedimiento utilizado:

Para elongar el sistema que se estudia se utiliza el programa NANOT, el cual nos brinda una serie de configuraciones desde una longitud de enlace inicial hasta donde se desee deformar el sistema. Estas configuraciones van aumentando la dimensión de la caja en la dirección donde se desea elongar el material. De igual manera, las coordenadas cartesianas se encuentran escaladas al tamaño de la nueva celda. Al realizar la optimización se mantiene constante el parámetro de celda correspondiente a la dirección en la que se ha deformado el sistema. Para fijar un parámetro de red específico se utiliza la instrucción `Geometry.Constraints`, donde las direcciones que se desean fijar están establecidas como 1=xx, 2=yy, 3=zz, 4=yz, 5=xz, 6=xy. Adicionalmente se permite que se relajen tanto las coordenadas como los otros dos parámetros de celda para lo que se usa la instrucción `Variable.Cell`. Una vez que ha concluido la optimización, el estrés en la dirección perpendicular a donde se ha realizado la elongación debe ser cero.

Para el estudio de los distintos sistemas de carbono se emplea la aproximación GGA, con el funcional de intercambio-correlación PBE. Además para el sistema más pequeño (24 átomos), también se utilizó la aproximación LDA. Se utilizó un criterio de convergencia de 0.01 eV/Å para las fuerzas. Los valores de deformación fueron determinados a partir de la variación de las dimensiones de la caja tanto en x como en y .

La función de onda electrónica se describe utilizando un conjunto base de funciones double- ζ polarizada (DZP) en combinación con el pseudopotencial no conservativo de Troullier-Martins. Se utilizó una energía de corte de 300 Ry.

La malla de puntos k necesaria para la descripción de la primera zona de Brillouin es obtenida a partir del esquema propuesto por Monkhorst y Pack [61]. Se utilizó una malla de puntos k para los sistemas de grafeno tanto prístino como con defecto de $6 \times 6 \times 1$ Å. La convergencia de la energía total con respecto a distribuciones cada vez más densas de puntos k , se detalla en el Anexo D. Se estableció una convergencia de 0.1 meV entre dos iteraciones.

2.2.3 Simulación de tracción utilizando el potencial SED-REBO

Para realizar las simulaciones de tracción utilizando métodos clásicos se utilizó un programa que se desarrolló en el lenguaje FORTRAN denominado AIRPOT, el cual implementa el potencial SED-REBO. En este caso se realizaron simulaciones basadas en dinámica molecular de tipo NPT. Las simulaciones de tracción se realizaron en las dos direcciones zigzag y armchair.

En todos los casos se mantuvo una presión constante de 0 GPa. Los estudios se realizaron utilizando temperaturas de 1, 300, 600, 1000, 2000, 3000 y 5000 K. Se utilizó un tamaño de paso de 0.5 fs y se realiza la simulación hasta la fractura del material.

2.2.4 Determinación de la temperatura de fusión del grafeno

Para determinar la temperatura de fusión del grafeno se estudió un sistema de 1008 átomos. La temperatura se varió entre 4500 y 6000 K, aumentando en 250 K hasta llegar a 6000 K. Las simulaciones realizadas fueron de dinámica molecular, utilizando de igual manera el programa AIRPOT con el potencial SED-REBO. Se utilizó un tamaño de paso de 0.5 fs.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1 Simulaciones de validación

3.1.1 Determinación del parámetro de red

Este primer epígrafe tiene como objetivo reproducir un valor experimental que caracterice los sistemas de carbono, como lo es el parámetro de red, el cuál ha sido obtenido previamente por cálculos teóricos. Estos cálculos permitirán además confirmar que los parámetros que se han seleccionado para estudiar este tipo de sistemas (Tabla 2.2), son los adecuados.

Los cálculos se basaron en el estudio de una monocapa de grafeno, a partir de su celda unitaria, por ser este el sistema más simple que se puede estudiar. Los cálculos GGA/PBE (epígrafe 2.2.1) permitieron determinar el parámetro de celda del grafeno, cuyo valor experimental es 2.42 Å. GGA/PBE estimó que el mínimo de energía corresponde con un parámetro de celda de 2.46 Å (Figura 3.1), con una diferencia respecto al valor experimental de +0.04 Å, lo cual representa un error porcentual de 1.7 % y valida la utilización de este funcional para el cálculo del parámetro de celda.

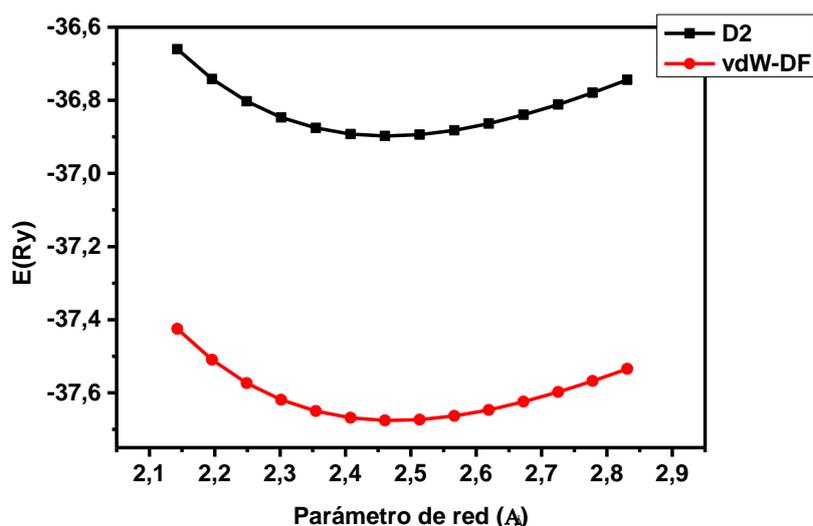


Figura 3.1. Determinación del parámetro de celda para una lámina de grafeno con el funcional GGA/PBE.

En la Figura 3.1 la curva color negra corresponde con el cálculo realizado con la corrección Grimme-D2 y la curva roja con la corrección vdW-DF. Como era de suponer utilizar dos correcciones de Van de Waals diferentes no influyen en la posición del mínimo y por ende, en la determinación de este parámetro. En este sistema no son importantes las fuerzas de Van der Waals y este análisis lo comprueba.

3.1.2 Expansión isotrópica

A continuación se muestran los resultados obtenidos al realizar una expansión isotrópica de una lámina de grafeno (LG), como la que fue mostrada en el Capítulo 1 (Figura 1.9). La Figura 3.2 (a) muestra un gráfico de energía contra distancia, en el cuál se presentan los resultados obtenidos utilizando DFT GGA/PBE (línea negra) y SED-REBO (línea roja). Estas dos curvas se encuentran superpuestas casi totalmente aunque a partir de 2.60 Å existe una diferencia de energía entre ambas. Dicha diferencia es menor a 1 eV, lo cual representa una diferencia no significativa para propiedades mecánicas. Se puede concluir que por los dos métodos de cálculo se obtienen los mismos resultados y por tanto pueden ser utilizados indistintamente. De estas simulaciones se obtuvo que el mínimo de energía corresponde con una distancia interatómica de 1.42 Å (Figura 3.2 a).

Para determinar la energía de atomización, que es la energía necesaria para formar un mol de átomos gaseosos a partir del elemento en condiciones estándar, fue necesario calcular la energía para un átomo aislado de carbono en fase gas, para ello se realizaron cálculos de spin polarizado. La energía de atomización tiene un valor de -7.78 eV/atom, resultado que coincide con los reportados en la literatura [65].

Estos dos métodos (GGA/PBE y SED-REBO), además son capaces de representar de manera correcta el comportamiento del sistema lejos de la distancia de equilibrio hasta 3.3 Å. En la Figura 3.2 b, se observa una gráfica de fuerza contra distancia carbono-carbono utilizando DFT con el funcional GGA/PBE. En este caso no existe ningún sobredimensionamiento de las fuerzas.

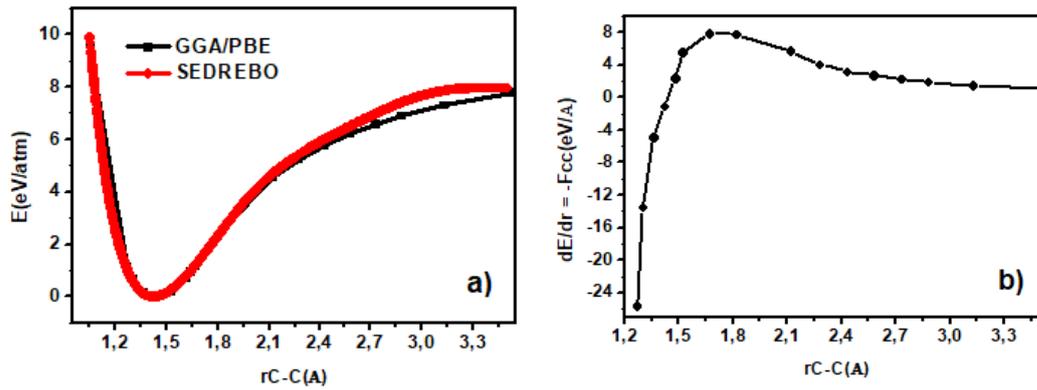


Figura 3.2. Expansión isotrópica de una LG obtenida con GGA/PBE (línea negra) y SED-REBO (línea roja) (a). Relación de fuerza contra distancia interatómica obtenida GGA/PBE (b)

3.1.3 Bicapa de Grafeno

Una vez que se realizó un estudio de las propiedades mecánicas de una monocapa de carbono, se decidió dar los primeros pasos para estudiar otros sistemas de carbono de igual interés como lo son las bicapas de grafeno. En el siguiente capítulo se muestran resultados preliminares donde se realizan simulaciones basadas en la DFT encaminadas fundamentalmente a la reproducción de la distancia interplanar. Con el objetivo de asegurarnos que el funcional que se escoja sea capaz de reproducir de manera correcta parámetros que dependen de las fuerzas de dispersión, como primer paso antes de realizar cualquier otro tipo de simulación.

De igual manera que con la monocapa los primeros cálculos que se realizaron se basaron en la reproducción del parámetro de celda. También se partió de la celda unitaria, en este caso cuatro átomos. Estos cálculos permitieron determinar el parámetro de celda de la bicapa, que al igual que en la monocapa tiene un valor de 2.46 Å (Figura 3.3).

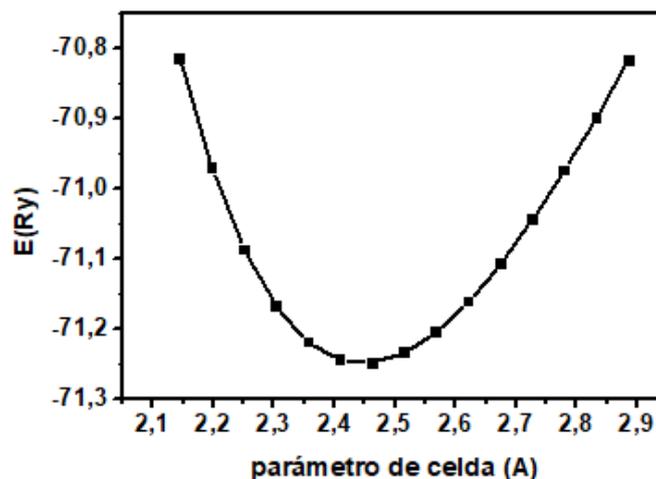


Figura 3.3. Determinación del parámetro de celda para una bicapa de grafeno

3.1.3.1 Determinación de la distancia interplanar

Los próximos cálculos estuvieron encaminados a determinar la distancia interplanar de la bicapa de grafeno, este estudio da en buena medida la capacidad de simular y reproducir parámetros en los que influyen las fuerzas de dispersión. La distancia interplanar para el grafito está bien establecida y tiene un valor de 3.33 Å [66]. Cálculos de estructura electrónica de gran precisión, como QMC y RPA coinciden con el valor experimental, 3.35 Å [67] y 3.34 Å [68] respectivamente.

Los primeros cálculos se realizaron utilizando el funcional GGA, de tipo PBE con la corrección de Van der Waals, Grimme-D2. En la Figura 3.4 se muestra el gráfico de energía contra distancia interplanar. El mínimo de energía corresponde a un valor de distancia interplanar de 3.22 Å. Este resultado coincide con otros reportados en la literatura utilizando esta corrección de Van der Waals donde se obtienen valor de distancia interplanar de 3.21 Å [65] y 3.27 Å [69]. Sin embargo, utilizando este método la distancia interplanar es subestimada, en nuestro caso en 0.12 Å

El próximo paso fue utilizar una corrección de un mayor nivel de teoría, que tuviese en cuenta un mayor número de consideraciones, en este caso vdW-DF. Para realizar estos cálculos se volvieron a converger parámetros del cálculo como la energía de corte y la red puntos de la zona de Brillouin, aumentando estos valores de 70 Ry a 150 Ry y de 14x14x1 a 16x16x1, respectivamente.

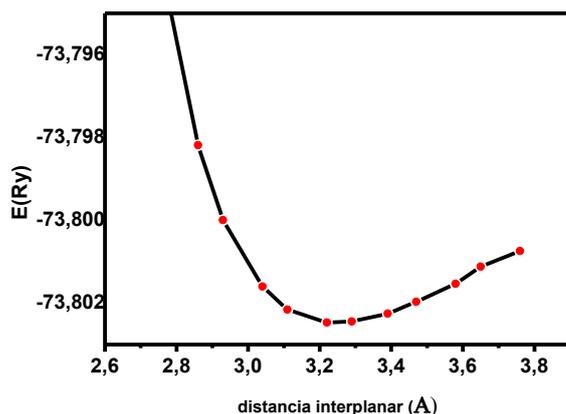


Figura 3.4. Determinación de la distancia interplanar utilizando GGA/PBE y Grimme-D2

En la Figura 3.5 se muestra el gráfico de energía contra distancia interplanar. El mínimo de energía corresponde a un valor de distancia interplanar de 3.58 Å. Este resultado nuevamente coincide con otros reportados en la literatura utilizando esta corrección de Van der Waals donde se obtiene un valor de distancia interplanar de 3.62 Å [69] y 3.59 Å [65]. Sin embargo, utilizando este método el valor de distancia interplanar se aleja aún más de la distancia de equilibrio, siendo 0.28 Å mayor que el valor experimental.

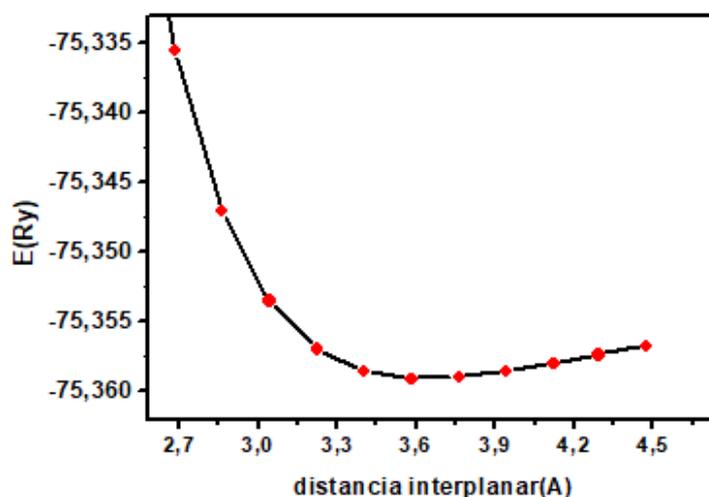


Figura 3.5. Determinación de la distancia interplanar utilizando vdW-D2

Con la idea de acercar nuestros resultados de distancia interplanar al valor experimental, se decidió realizar una búsqueda bibliográfica que permitiera

determinar cuál es el mejor funcional o corrección de Van der Waals para reproducir este parámetro.

De esta búsqueda se pudo concluir que el funcional GGA tiende a sobrestimar el valor de distancia interplanar. En la Figura 3.6 [70] se muestra la relación de distancia interplanar versus diferentes números de capas y utilizando diversos funcionales. Se puede apreciar además como al utilizar funcionales LDA y vdW-DF2-C09, el resultado se acerca más al valor experimental.

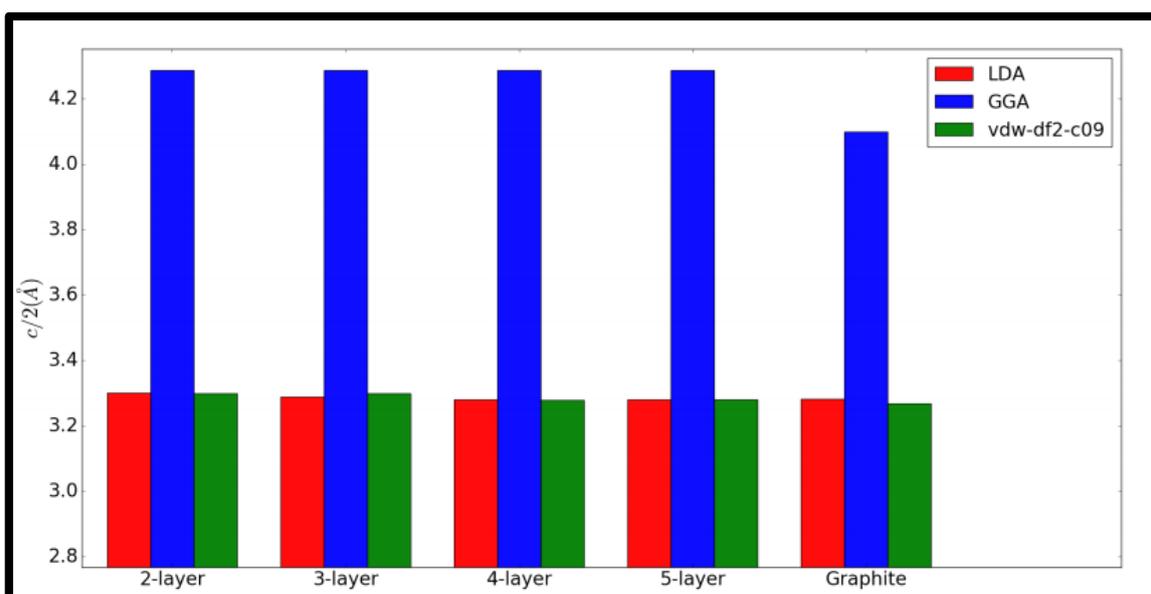


Figura 3.6. Determinación de la distancia interplanar distintos funcionales [70].

Considerando lo anterior se realizaron los cálculos utilizando el funcional LDA sin ningún tipo de corrección. De igual manera se volvieron a converger parámetros del cálculo como la energía de corte y la red de puntos de la zona de Brillouin.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.7, donde se observa que el mínimo de energía corresponde a una distancia interplanar de 3.35 Å, mismo valor que se obtiene utilizando QMC. En la Tabla 3.1 se muestra un resumen de los resultados obtenidos utilizando distintas aproximaciones.

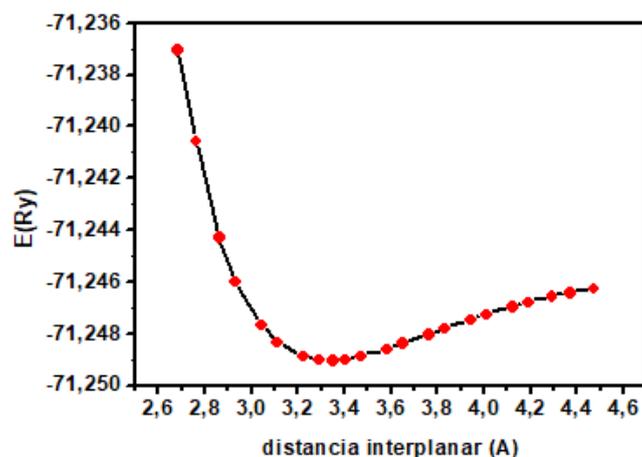


Figura 3.7. Determinación de la distancia interplanar utilizando LDA

Tabla 3.1 Distancia interplanar de una bicapa de grafeno utilizando distintas aproximaciones

Método	Distancia Interplanar (Å)
Experimental	3,33
GGA Grimme-D2	3,22
GGA vdW-DF	3,58
LDA	3,35

Estos resultados podrán ser utilizados en futuros proyectos para la validación del desarrollo de nuevos potenciales reactivos que reproduzcan de manera correcta los procesos de fractura y que además tengan en consideración fuerzas de dispersión. Este trabajo a futuro está encaminado a incorporar al potencial SED-REBO un término como el potencial de LJ, de igual manera que lo hace el potencial AIREBO.

3.2 Simulaciones de tracción de grafeno prístino

Propiedades de Fractura

La relación tensión-deformación desempeña un papel esencial en la caracterización mecánica de los materiales y estructuras. Esta relación es, en general, obtenida a partir de simulaciones de tracción. El objetivo de este

epígrafe es el estudio de las propiedades mecánicas y de fractura de monocapas de grafeno, así como los factores que pueden influir en su variación.

La Figura 3.8 muestra los gráficos de tensión-deformación obtenidos para una monocapa de grafeno utilizando SEDREBO (Figura 3.8 a) y cálculos DFT con la aproximación GGA/PBE y LDA (Figura 3.8 b). Para calcular los valores de estrés se establecen todos los espesores en 3.35 Å. Las tensiones de tracción se calcularon a partir de los valores de estrés obtenidos en el archivo de salida, multiplicado por un factor de 2.98. Dicho factor representa la relación del grosor de la caja de simulación (10 Å) y el grosor de una capa de grafeno (3.35 Å). En este caso se estudiaron sistemas de 96 y 24 átomos, para los cálculos con el potencial SED-REBO y DFT respectivamente. Además, los cálculos realizados con SED-REBO se realizaron a 300 K, mientras que para DFT se utilizó una temperatura de 0 K.

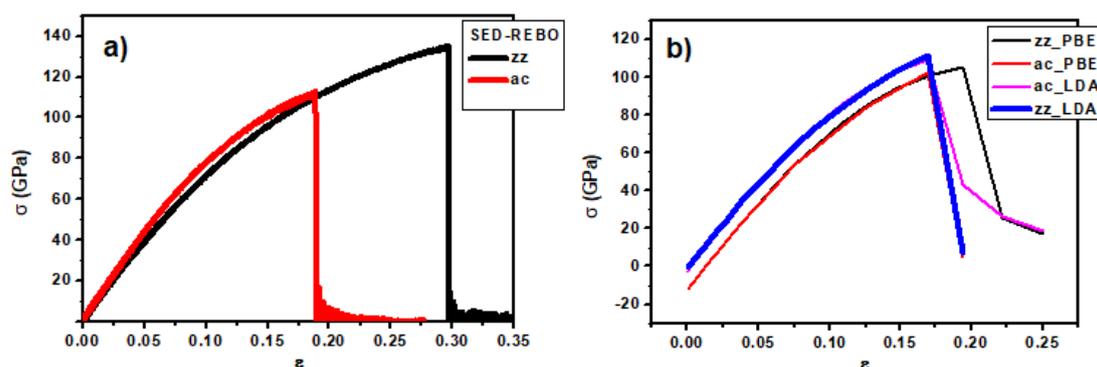


Figura 3.8. Curvas de tensión-deformación para una lámina de grafeno en las direcciones zz y ac, utilizando el potencial SED-REBO (a) y cálculos GGA/PBE y LDA (b)

Los resultados obtenidos con SED-REBO y GGA/PBE son cualitativamente similares. En ambos casos se obtiene que para la dirección zz (línea negra) el material soporta una mayor deformación y estrés antes de fracturarse que cuando los comparamos con la dirección ac (línea roja). Los resultados obtenidos se encuentran dentro del rango de los valores de estrés y deformación reportados en la literatura (Tabla 3.2), los cuáles también indican que la dirección de elongación zz es la más resistente.

Por otra parte es importante destacar que los resultados obtenidos utilizando el funcional LDA difieren de los resultados anteriores. En primer lugar la dirección

armchair es la que soporta una mayor tensión antes de fracturarse, aunque la diferencia es solamente de 3 GPa y además, se obtiene una misma deformación unitaria al fracturarse. Esto podría explicarse si se considera que al ser LDA una aproximación local considera cada punto del espacio de igual manera y por tanto puede no mostrar diferencias ante las dos direcciones de elongación. Tomando esto en consideración, aunque los valores obtenidos con LDA no se encuentran fuera del rango de valores reportados en la literatura, se decide utilizar DFT con el funcional GGA/PBE para realizar los posteriores estudios de tracción.

Tabla 3.2 Propiedades mecánicas y de fractura de una lámina de grafeno

Este trabajo						
Sistemas	Método	σ^* (GPa)	ϵ^*	E (GPa)	ν	Ref
zz	GGA/PBE	105	0.194	962	0.109	
ac		100	0.170	959	0.143	
zz	LDA	109	0.170	1004	0.117	
ac		111	0.170	950	0.146	
zz	SED-REBO	134	0.295	852		
ac		110	0.189	886		
Otros trabajos						
zz	LDA	121	0.266	1050	0.186	[71]
ac		110	0.194			
zz/ac	GGA/PBE	118		1042	0.169	[72]
zz	GGA/PBE	114	0.225	1020	0.177	[73]
ac		103	0.185	1024	0.173	
zz	AIREBO	107	0.20	1010		[74]
ac		90	0.13			
zz	AIREBO	105	0.19	1010		[75]
ac		89	0.17			

Propiedades Mecánicas

Los valores del módulo de Young (E) calculados están en concordancia con los valores estimados experimentalmente y dentro del rango de valores calculados teóricamente en otros trabajos (Figura 3.9).

El módulo de Young se estima al realizar una regresión lineal en la parte de la curva correspondiente a valores de deformación pequeños, donde existe un comportamiento lineal. El valor de la pendiente representa el módulo de Young.

La Figura 3.10 muestra las curvas de regresión lineal de los dos sistemas que se están estudiando con SED-REBO (Figura 3.10 a) y cálculos DFT (Figura 3.10 b).

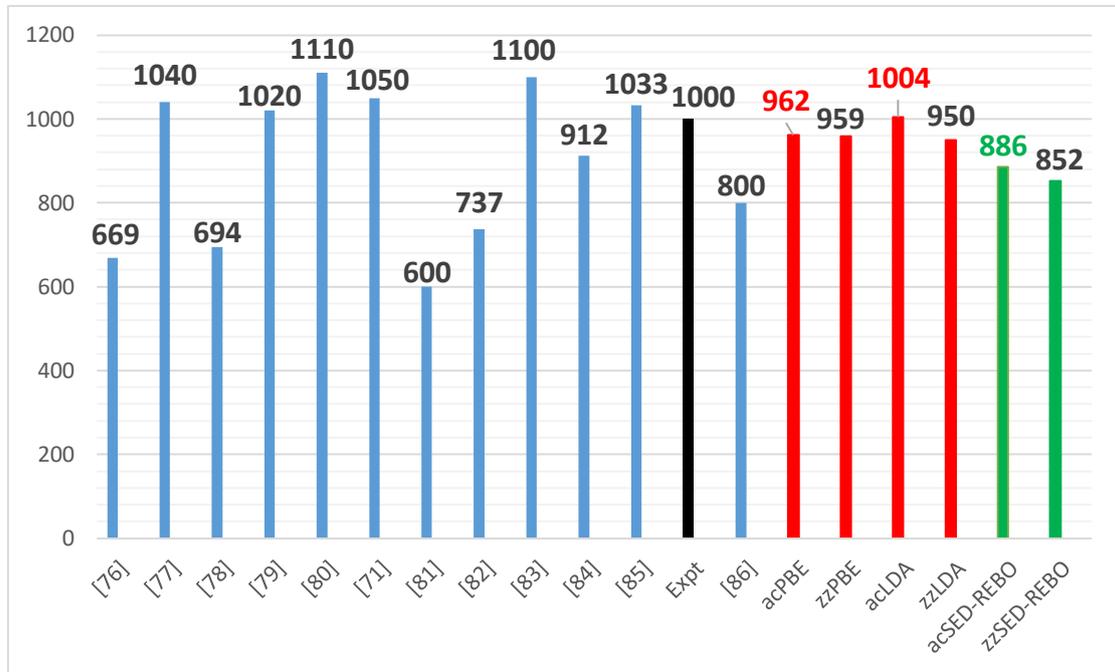


Figura 3.9. Módulo de Young de una LG reportado en la literatura, modelos continuos ([76] [77] [78]), ab initio ([79] [80, 81] [71] [82]), simulaciones MD ([83, 84] [85]), SMM [86] y experimentos [10] en comparación con los resultados actuales obtenidos por DFT (barras rojas) y SED-REBO (barras verdes).

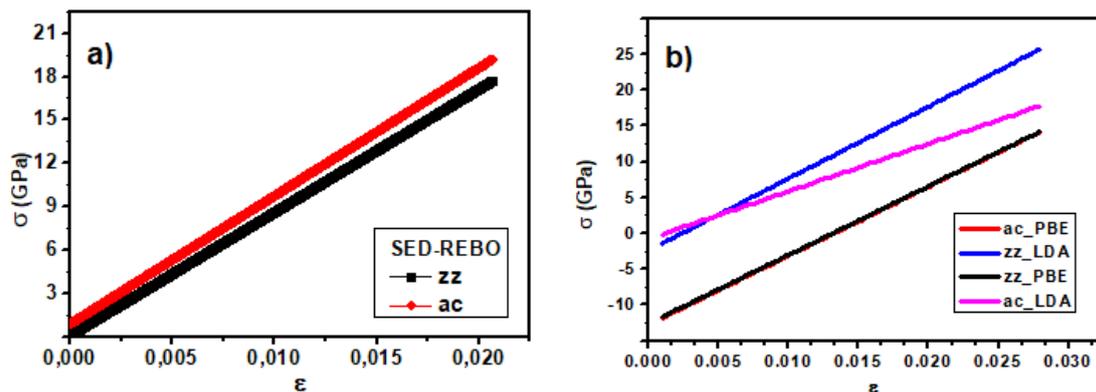


Figura 3.10. Regresión lineal de las curvas de tensión-deformación obtenidas con SED-REBO (a) y con GGA/PBE y LDA (b)

En la Figura 3.10 se aprecia que existe un comportamiento lineal a pequeños valores de deformación, hasta un 0.020 de elongación para los cálculos con SED-REBO y hasta un 0.0029 de elongación para DFT. Las regresiones lineales mostraron un valor de 99 % de R^2 en todos los casos. En los anexos (Anexo E)

podemos observar que los residuos no siguen una tendencia, lo cual permite decir que el ajuste es correcto. Los mayores valores de Módulo de Young se obtuvieron para la dirección zigzag con los dos funcionales, 1004 y 962 GPa para LDA y GGA, respectivamente. Sin embargo, el cálculo con potenciales reactivos muestra un mayor valor de Módulo de Young en la dirección armchair.

Cuando un material es sometido a un esfuerzo de tracción en una dirección en particular, se observa en la dirección perpendicular a este esfuerzo una contracción de forma tal que el volumen permanece constante. Este comportamiento se puede apreciar en la Figura 3.11. En esta figura se muestra una lámina de grafeno sobre la que no se ha realizado ninguna deformación (a) y una lámina de grafeno que ha sido elongada en la dirección armchair desde 5.69 Å hasta 6.53 Å (b). Luego de relajarse en la dirección zigzag se ha comprimido desde 4.93 Å hasta 4.84 Å. La propiedad que cuantifica este comportamiento es el coeficiente de Poisson (ν).

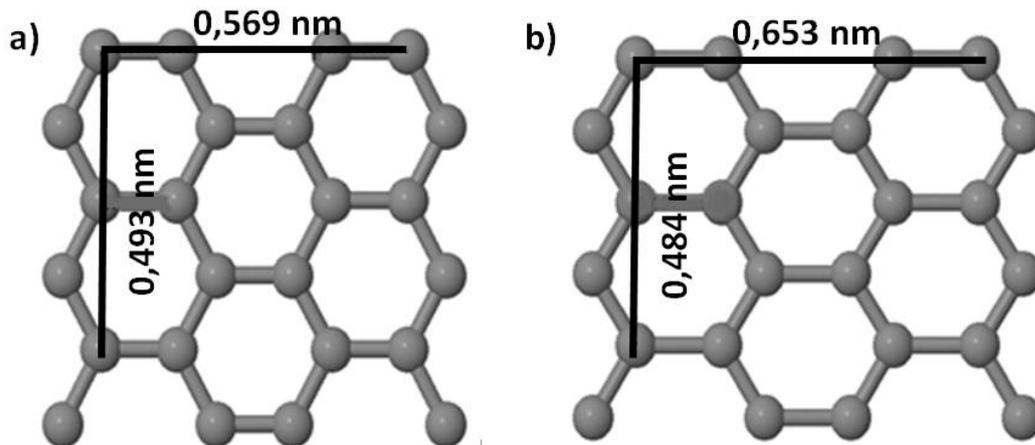


Figura 3.11. Grafeno (a) y Grafeno elongado en la dirección armchair (b)

El coeficiente de Poisson es la pendiente de la curva que relaciona la deformación transversal con respecto a la deformación longitudinal (Figura 3.12). De igual manera se muestran las curvas de los dos sistemas estudiados con cálculos DFT.

$$\nu = - \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \varepsilon_2} \quad (71)$$

Como no existe un valor experimental del coeficiente de Poisson para el grafeno, se puede estimar que es igual al coeficiente de Poisson del grafito en el plano [87]. Varios trabajos teóricos han estimado valores entre 0.125-0.456 [88, 89]. Los valores de coeficiente de Poisson calculados en este trabajo se encuentran muy cercanos al rango de valores reportados. Los valores más bajos de ν (0.109 y 0.117) corresponden a la dirección ac y fueron calculados con GGA y LDA, respectivamente. Sin embargo, para la dirección zz se obtiene valores de 0.143 (GGA/PBE) y 0.146 (LDA).

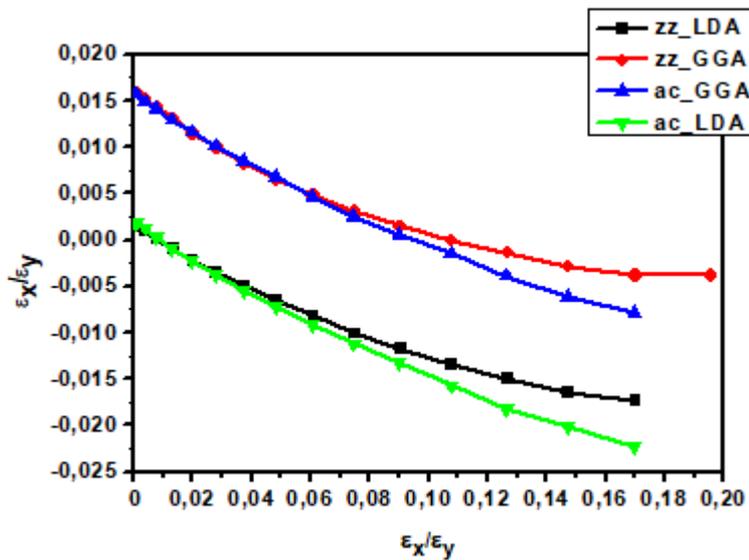


Figura 3.12. Curva de deformación transversal contra deformación longitudinal obtenida con GGA/PBE para la dirección zz (rojo) y ac (azul), y con LDA para la dirección zz (negro) y ac (verde)

3.2.1 Efectos de Tamaño

Para estudiar la influencia que tiene el tamaño del sistema en el estudio de las propiedades mecánicas y de fractura se crearon láminas de grafeno prístino con diferentes números de átomos. Para los cálculos de DFT con funcional PBE/GGA se estudiaron tres sistemas en la dirección zigzag de 24, 60 y 96 átomos. En la Figura 3.13 (a) se muestran las curvas de tensión deformación obtenidas para estos tres sistemas a este nivel de teoría.

Propiedades de Fractura

Como se puede apreciar en la Figura 3.13 y en la Tabla 3.3, mientras mayor es el tamaño de lámina más rápido se fractura el material es decir con un menor valor de tensión y a una menor deformación.

Tabla 3.3 Propiedades mecánicas y de fractura de tres láminas de grafeno en la dirección zz con diferente números de átomos

Número átomos	σ^* (GPa)	ϵ^*	E (GPa)	ν
24	105	0.194	962	0.109
60	95	0.147	968	0.131
90	75	0.108	975	0.145

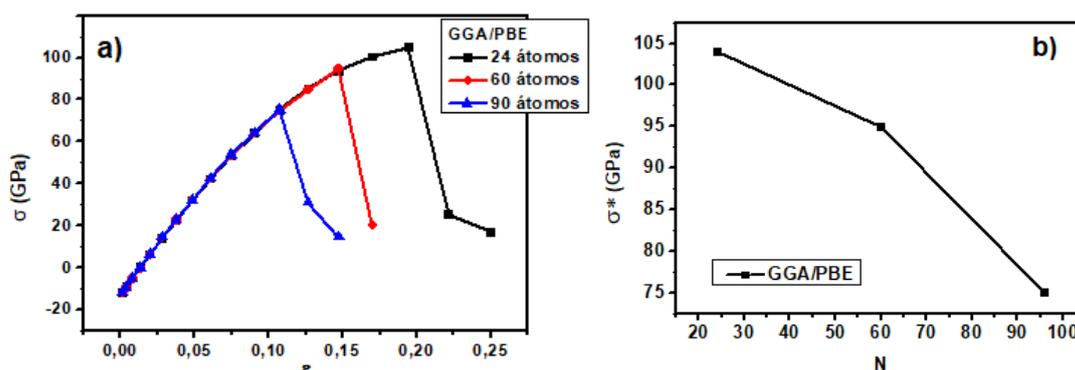


Figura 3.13. Curvas de tensión deformación para tres láminas de grafeno con 24, 60 y 96 átomos obtenidas utilizando GGA/PBE.

Propiedades Mecánicas

En la Figura 3.14 (a) se muestran las curvas de regresión lineal correspondientes a los tres sistemas de carbono, correspondiendo las pendientes de estas curvas a los Módulos de Young. En la Figura 3.14 (b) se puede apreciar que existe una tendencia a que el módulo de Young aumente con el aumento del número de átomos. Esta tendencia coincide con la reportada por Yanbiao y colaboradores en el año 2013 [90], donde se realiza un estudio de los efectos de tamaño en las propiedades mecánicas de las nanofibras de grafeno (GNR). De igual manera, los valores de módulo de Young se encuentran dentro del rango de valores reportados para el grafeno.

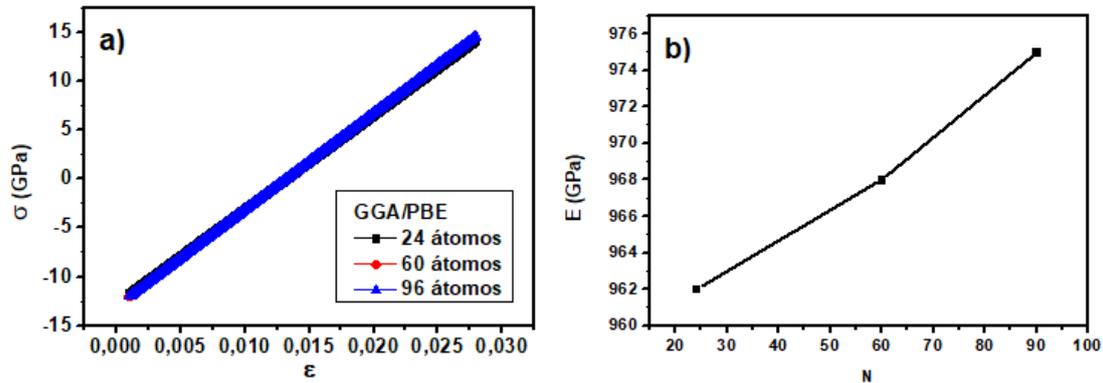


Figura 3.14. Regresión lineal del gráfico de tensión-deformación (a) y tendencia de módulo de Young (b) con respecto al número de átomos utilizando GGA/PBE.

Los coeficientes de Poisson muestran una tendencia a aumentar con el aumento del número de átomos. En este caso al estar entre 0.109-0.145, se encuentran dentro del rango de valores reportados para láminas de grafeno. En la Figura 3.15, se muestra el gráfico de tensión transversal versus tensión longitudinal que nos permite obtener los coeficientes de Poisson para los tres sistemas en estudio.

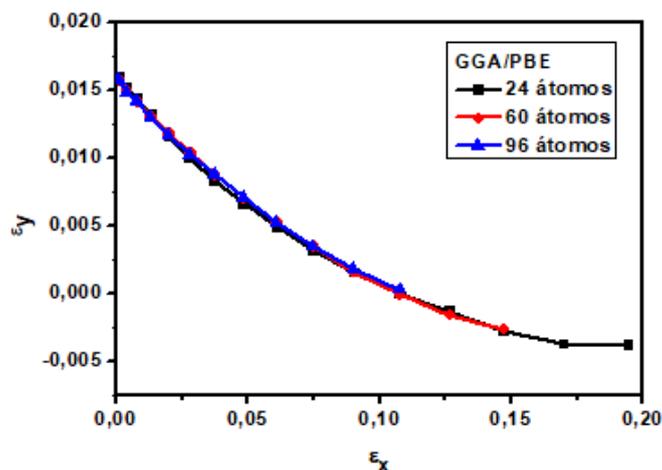


Figura 3.15. Curva de deformación transversal contra deformación longitudinal obtenidas utilizando cálculos GGA/PBE.

De este estudio con cálculos DFT se puede concluir que los efectos de tamaño tienen una influencia significativa en la variación de las propiedades de fractura y mecánicas. El uso de potenciales reactivos permitirá estudiar sistemas de un mayor número de átomos, para encontrar una convergencia en los resultados y acercarnos más al comportamiento de un material real.

Con el potencial SED-REBO se estudiaron sistemas de 60, 96, 512, 1008, 4968 y 10032 átomos en la dirección zigzag y armchair a 300 K. Las simulaciones con el potencial reactivo permitieron estudiar láminas de grafeno de mayor tamaño en un menor tiempo, siendo esta una de las ventajas fundamentales de usar métodos clásicos.

Propiedades de Fractura

Los gráficos de tensión-deformación se muestran en la Figura 3.16. También es importante señalar que este tipo de estudios así como el resto de estudios que se realizaron utilizando el potencial SED-REBO no han sido reportados hasta el momento en la literatura.

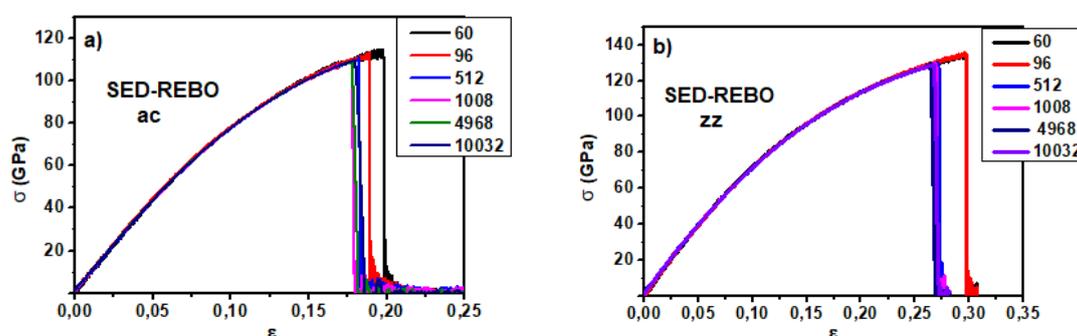


Figura 3.16. Curvas de tensión deformación para láminas de grafeno de distintos tamaños en la dirección ac (a) y la dirección zz (b) obtenidas con el potencial SED-REBO.

La primera conclusión que se puede obtener de estas curvas es que, independientemente del número de átomos, siempre la dirección zigzag es más resistente que la dirección armchair. Puede notarse que el menor valor de deformación que se obtiene en la dirección zigzag es 0.267 mientras que el mayor valor de deformación que soporta la lámina en la dirección armchair es 0.198.

De estas curvas se pudieron obtener gráficos de estrés o deformación de fractura contra número de átomos (Figura 3.17). En estos gráficos se muestra la tendencia en las dos direcciones de elongación. Lo primero que se puede apreciar es que para los sistemas de menor tamaño (60 a 1008 átomos), SED-REBO exhibe la misma tendencia que los cálculos DFT realizados (Figura 3.13

b). A medida que aumenta el número de átomos disminuye tanto la tensión como la deformación que soporta el material. Esto se debe principalmente al hecho de que las láminas más grandes pueden ofrecer más espacios para que se inicie la ruptura. Además el aumento del tamaño de la muestra aumenta el número de enlaces relativamente débiles, lo que a su vez ofrece más posibilidades para ruptura de enlace y que por tanto disminuya la fuerza [91]. Sin embargo, a partir de 1008 átomos, este comportamiento cambia, ya que el tamaño de la lámina no influye en las propiedades de fractura, manteniéndose constante la deformación y el estrés al aumentar las dimensiones de la lámina. Esta tendencia es la misma para ambas direcciones.

Este comportamiento coincide con el reportado por Liu y colaboradores [92] donde se realiza un estudio de la propiedades mecánicas de una bicapa de grafeno utilizando el potencial AIREBO. En este artículo se plantea que cuando se aplican condiciones periódicas a un sistema donde se pueden generar defectos, es inevitable que los defectos interactúan con sus propias imágenes periódicas o autoimágenes. Como resultado, el tamaño del sistema en general tiene un efecto en el sistema. Para reducir este efecto artificial, el tamaño del sistema debe ser lo suficientemente grande.

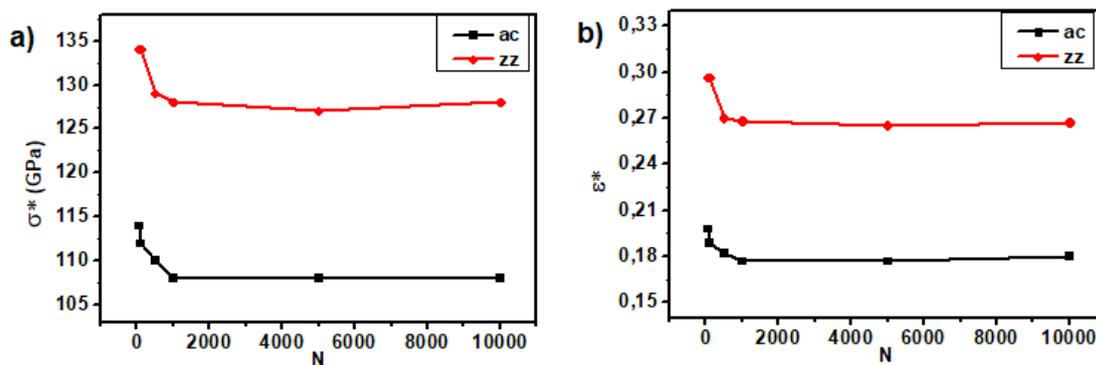


Figura 3.17. Curvas de tensión (a) y deformación (b) con respecto al número de átomos obtenidas con el potencial SED-REBO.

Propiedades mecánicas

Cuando se analiza la tendencia del módulo de Young en las dos direcciones de elongación (Figura 3.18), la tendencia también es similar para ambos casos. De igual manera que con el estrés y la deformación para sistemas de más de mil

átomos el tamaño de la lámina no muestra una gran influencia en la variación de esta propiedad, aunque existe una ligera tendencia a la disminución de este valor.

Para sistemas de menos de 1008 átomos, el comportamiento es más irregular. En la dirección armchair se puede apreciar una disminución del módulo de Young de 96 a 512 átomos, y posteriormente aumenta. En el caso de la dirección zigzag, los resultados son similares a los obtenidos por DFT (Gráfico 3.14 b). Por los dos métodos de cálculos se obtiene de 60 a 96 átomos un aumento del módulo de Young. Los valores de este módulo de elasticidad se encuentran, en todos los casos, dentro del rango de valores reportados en la literatura para esta propiedad.

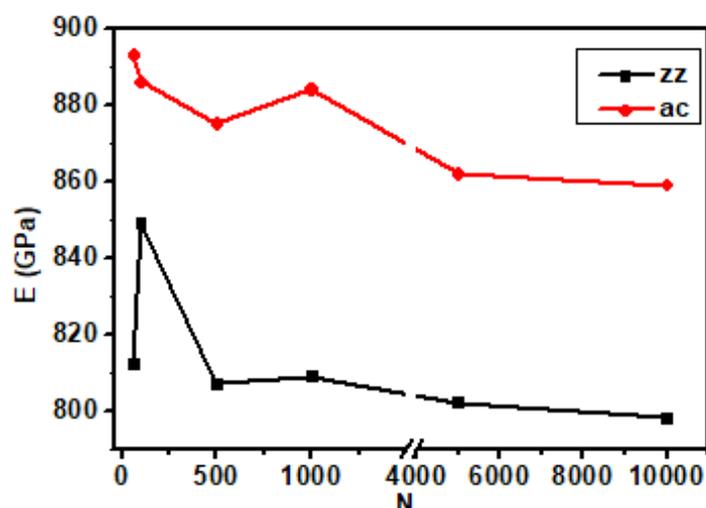


Figura 3.18. Curvas de Módulo de Young con respecto al número de átomos utilizando el potencial SED-REBO.

Efectos de tamaño a diferentes temperaturas

Además se estudiaron los efectos de tamaño a distintas temperaturas, como preámbulo para los estudios de temperatura. En la Figura 3.19 se muestran las curvas de tensión-deformación en la dirección zz para láminas de grafeno con distintos números de átomos y a distintas temperaturas: 1K (a), 300K (b), 1000K (c) y 5000K (d). De estas curvas se puede concluir que los efectos de tamaño se van haciendo gradualmente más significativos a medida que aumenta la temperatura.

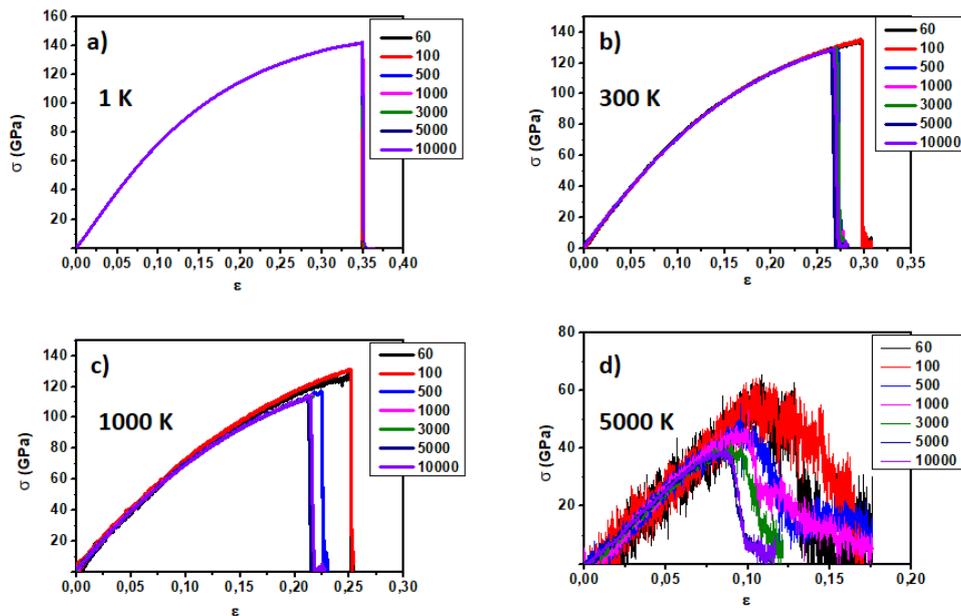


Figura 3.19. Curvas de tensión deformación para láminas de grafeno de distintos tamaños a 1 K (a), 300 K (b), 1000 K (c) y 5000 K (d) obtenidas con el potencial SED-REBO.

A 1 K todas las dos curvas se superponen, sin embargo a 5000 K existe una gran diferencia entre las curvas de distinto tamaño, por lo que se puede concluir que los efectos de tamaño se van haciendo más significativos a medida que aumenta la temperatura. A 5000 K solo las curvas de 4968 y 10032 átomos presentan un comportamiento correcto. Por lo tanto para estudiar sistemas a altas temperaturas es necesario estudiar sistemas de mínimo 4968 átomos, tomando esto en consideración los estudios de temperaturas se realizaron con sistemas de este número de átomos.

3.2.2 Efectos de la Temperatura

Se conoce que el grafeno puede presentar un gran número aplicaciones tecnológicas, que van de la mano con sus atractivas propiedades, por lo que las condiciones ambientales donde sea utilizado pueden variar considerablemente. Uno de los parámetros a tener en cuenta es la temperatura. En este epígrafe se estudiará el efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas del grafeno.

Propiedades de Fractura

El sistema de estudio fue una lámina de grafeno prístino sobre la que se aplica un estrés uniaxial a temperaturas que variaron entre 1 K y 3000 K. El estudio se realizó en las dos direcciones de elongación con SED-REBO. En la Figura 3.20 se muestran las gráficas de tensión-deformación obtenidas de estas simulaciones.

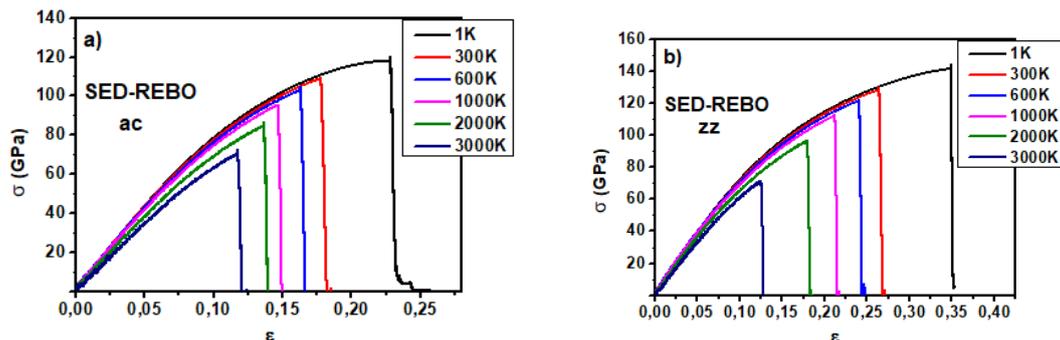


Figura 3.20. Curvas de tensión deformación para láminas de grafeno a distintas temperaturas en la dirección armchair (a) y la dirección zigzag (b) obtenidas con el potencial SED-REBO.

La variación de las propiedades de fractura con respecto a la temperatura se muestra en la Figura 3.21. Es evidente que los valores de tensión y deformación ante la fractura disminuyen sustancialmente con el aumento de la temperatura para las dos configuraciones zz y ac. En la dirección zigzag a 3000 K, el estrés disminuye a 70 GPa (50% menos con respecto a 1K), mientras que la deformación que soporta el material disminuye a 0,124 (65% menos con respecto a 1 K). Para la dirección armchair el estrés de fractura a 3000 K disminuye a 70 GPa (40% menos con respecto a 1K) y la deformación que soporta el materia disminuye a 0,118 (48% menos con respecto a 1K). Es importante señalar que para 3000 K, ya no se observan diferencias significativas en los valores de estrés y deformación de ruptura entre las dos direcciones de elongación.

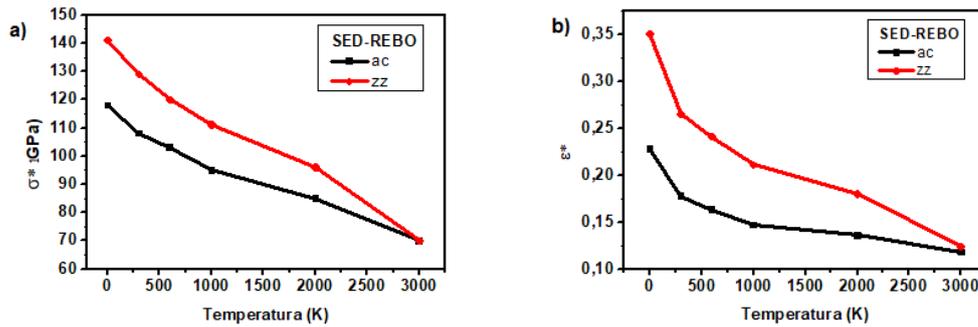


Figura 3.21. Curvas de tensión (a) y deformación (b) contra temperatura en la dirección armchair (línea negra) y la dirección zigzag (línea roja) obtenidas con el potencial SED-REBO.

Las fluctuaciones térmicas de los átomos son la razón principal por la que el estrés y la deformación que soporta el material antes de fracturarse se reducen a mayores temperaturas [93]. Los átomos de carbono poseen más energía cinética a temperaturas elevadas, que causan vibraciones significativamente altas y, como resultado, un gran movimiento fuera del plano (en la dirección z) resultando en la ondulación general de la hoja. Las perturbaciones normalmente son aplanadas durante la tracción, pero debido a la temperatura las fluctuaciones permanecen y los enlaces covalentes son más susceptibles a romperse prematuramente, produciendo grietas con menor estrés y deformación.

Adicionalmente como ya se vio en el Capítulo 1, para que se formen defectos se debe vencer una barrera de energía, dicha barrera se denomina energía de activación. A temperaturas elevadas las moléculas tienen suficiente energía cinética como para vencer esta energía de activación y podrán evolucionar más fácilmente a la formación de defectos, lo que se traduce en una estructura menos estable que se fractura con más facilidad.

Propiedades Mecánicas

El módulo de Young a distintas temperaturas mantiene una tendencia similar tanto en la dirección de elongación zigzag como armchair (Figura 3.22). Los valores de módulo de Young en la dirección armchair son superiores que en la dirección zigzag, esta es una tendencia que se ha podido apreciar en todas las simulaciones realizadas con SED-REBO. Los valores del módulo de Young de

1K a 3000 K disminuyen en un 16 % y 27% en las direcciones zz y ac, respectivamente. A 3000 K ocurre una disminución marcada del módulo de Young, alrededor de los 650 GPa, pero es todavía excepcionalmente alto en comparación con otros materiales convencionales. También es importante destacar que para una temperatura alta como 3000 K ocurre un cambio en la tendencia general, ya que los valor del módulo de Young en la dirección zz pasa a ser superior que en la dirección ac.

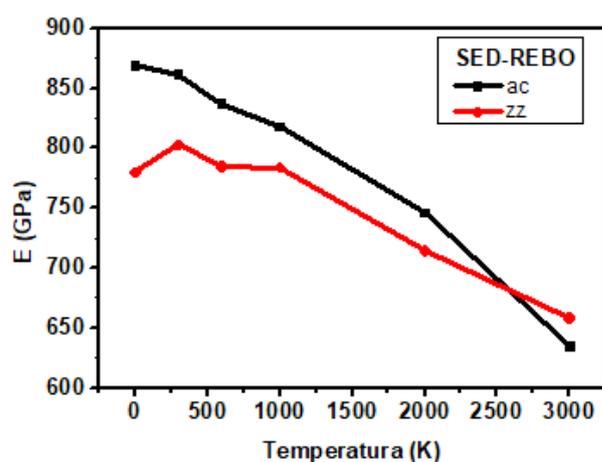


Figura 3.22. Curvas de Módulo de Young con respecto a la temperatura utilizando el potencial SED-REBO.

Otro estudio importante que se realizó relacionado con la temperatura fue una simulación de tracción para dos láminas de grafeno a la temperatura de fusión (5000 K), reportada por cálculos DFT-D [94]. En la Figura 3.23 se muestran los gráficos de tensión-deformación obtenidos para láminas de grafeno de 10032 átomos a 5000 K, en cada caso comparado con los correspondientes sistemas de igual tamaño pero a 300 K.

Tabla 3.4 Propiedades mecánicas y de fractura del grafeno a 300 y 5000 K obtenidas con el potencial SED-REBO

Dirección	Temperatura(K)	σ^* (GPa)	ϵ^*	E (GPa)
10000 átomos				
Zz	300	129	0,267	801
Ac		109	0,179	851
Zz	500	41	0,088	480
Ac		41	0,085	421

Como era de esperarse, por los estudios ya antes realizados, a 300 K los valores de tensión y deformación son superiores que a 5000 K. La disminución de los valores de estrés para 5000 K en comparación con 300 K es de un 68 % y 62 % en la dirección zigzag y armchair, respectivamente. La disminución de la deformación que soporta el material es de un 67 % y 52 % en la dirección zigzag y armchair, respectivamente. En el caso de los valores del módulo de elasticidad también existe una disminución, más marcada en la dirección armchair. Nuevamente se aprecia que los valores de tensión y deformación a altas temperaturas coinciden en las dos direcciones (Tabla 3.4).

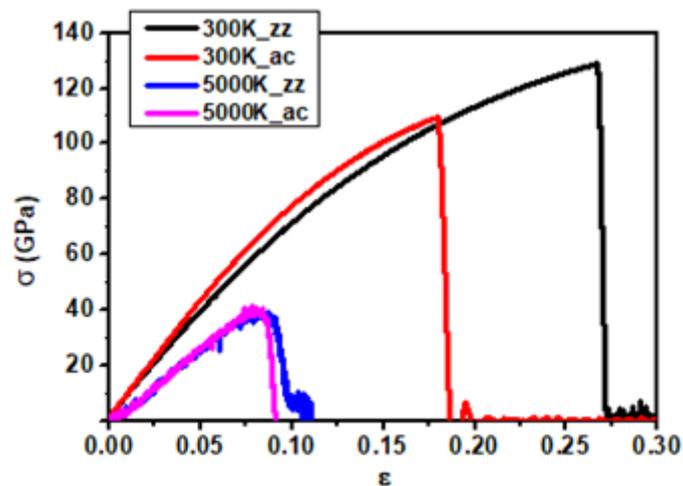
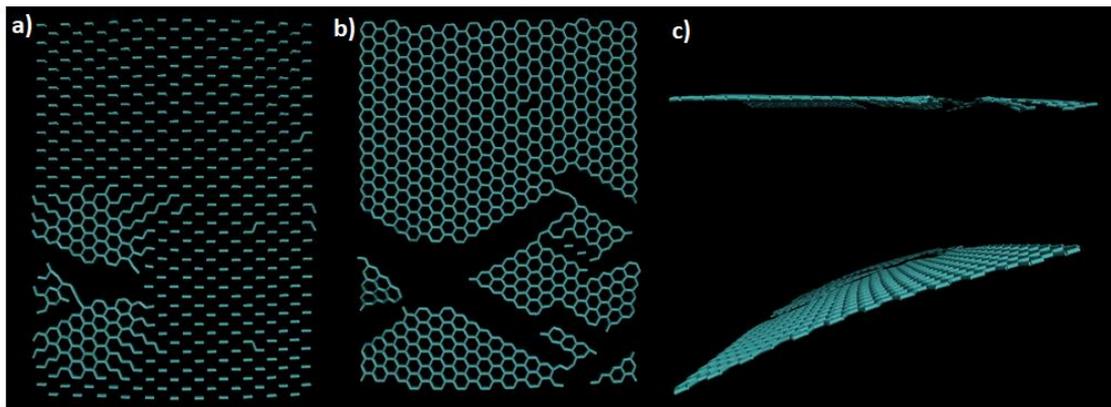


Figura 3.23. Curvas de tensión deformación para láminas de grafeno de 10000 átomos a 300 K y 5000 K obtenidas con el potencial SED-REBO.

La Figura 3.24 permite visualizar las diferentes formas en la que ocurre la fractura a 300 K (sección A) y 5000 K (sección B). En la sección A (a) y (b) se puede apreciar una fractura frágil donde solo se ve alterada la línea de átomos donde ocurre la separación de la lámina, y a su vez cuando esta se separa los pedazos de láminas resultantes permanecen inalteradas. La sección A c), corresponde a una imagen lateral de la monocapa de grafeno en la que se puede apreciar como en ningún momento la lámina es deformada en la dirección z, sin que esta se curve o existan átomos fuera del plano.

Sección A



Sección B

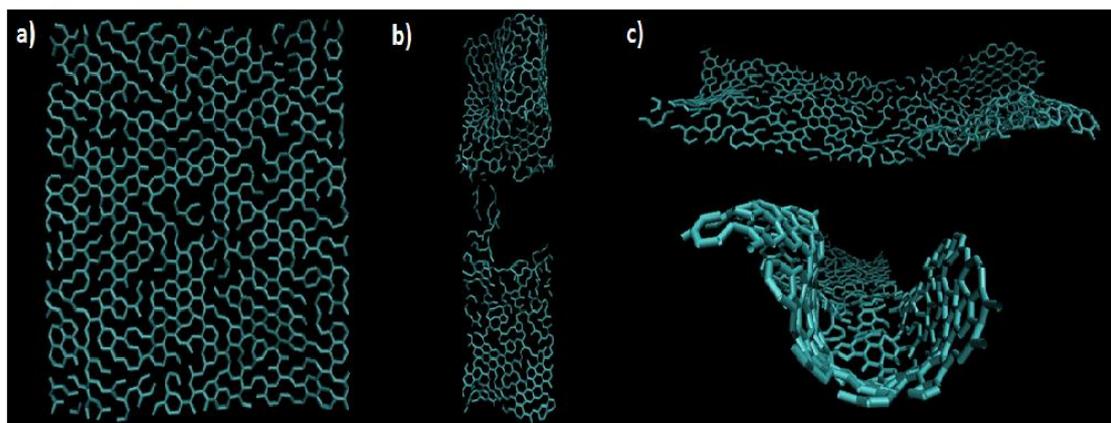


Figura 3.24. Capturas de las simulaciones de fractura a 300 K (sección A) y a 5000 K (sección B) para láminas de grafeno de 1000 átomos obtenidas con el potencial SED-REBO.

Por otra parte en la sección B (a), desde el inicio de la simulación se aprecian una gran cantidad de defectos como dislocaciones y fragmentos no enlazados. Cuando ocurre la fractura (Sección B (b)), se observa en la línea de átomos que se separan líneas o hilos de átomos, lo cual se asemeja más a una fractura plástica. Además se aprecia una gran deformación en la dirección z, lo que hace que la lámina se curve considerablemente (Sección B (c)).

3.2.2.1 Temperatura de fusión del grafeno

El grafeno, los metales, aleaciones refractarias y algunos óxidos son materiales que tienen puntos de fusión excepcionalmente altos. Por ejemplo, el carburo de hafnio de tantalio (Ta_4HfC_5) es un material refractario compuesto con un punto de fusión muy alto de 4263 K [95]. Estos materiales tienen aplicaciones en procesos a altas temperaturas.

En este epígrafe se realizan simulaciones que permiten determinar la temperatura de fusión del grafeno. Se estudiará un sistema de 1008 átomos, a temperaturas que variaron entre 4500 y 6000 K. La Figura 3.25 muestra las capturas del final de cada simulación a 4500 K (a), 4750 K (b), 5000 K (c), 5500 (d). Como se puede apreciar a estas temperaturas se observa una distorsión de la lámina en la dirección z. Se comienzan a observar valles y una cierta cantidad de defectos y de fragmentos de átomos no enlazados. La fusión de grafeno ocurre según este estudio a 5750 K, este resultados es un 1% superior al reportado en la literatura con cálculos DFT-D [94]. En la Figura 3.26 se observa la evolución de este fenómeno.

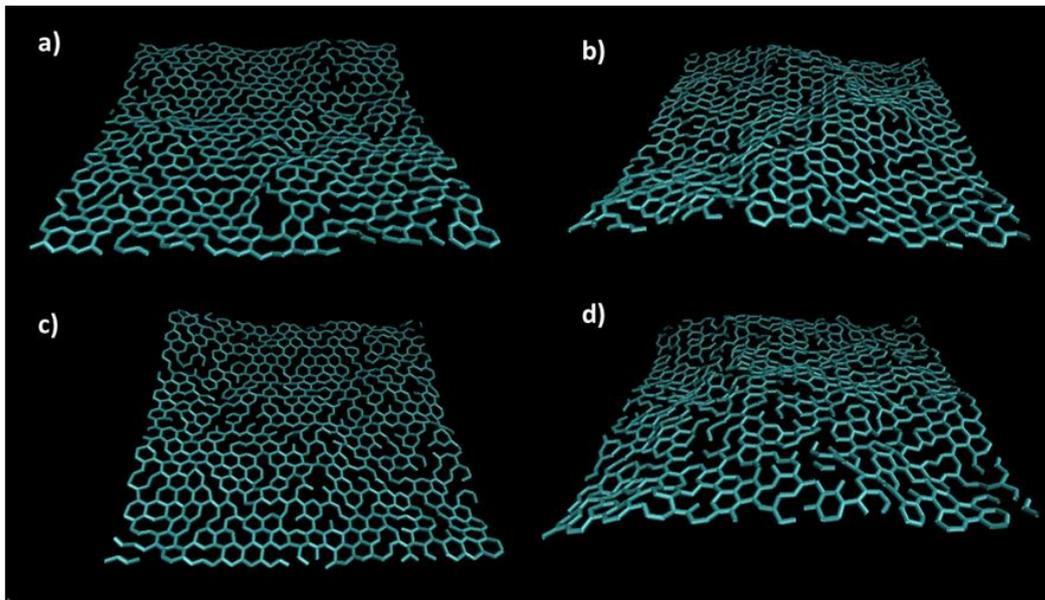


Figura 3.25. Capturas de las dinámicas realizadas a una lámina de grafeno a 4500 K (a), 4750 K (b), 5000 K (c) y 5500 (d) obtenidas con el potencial SED-REBO

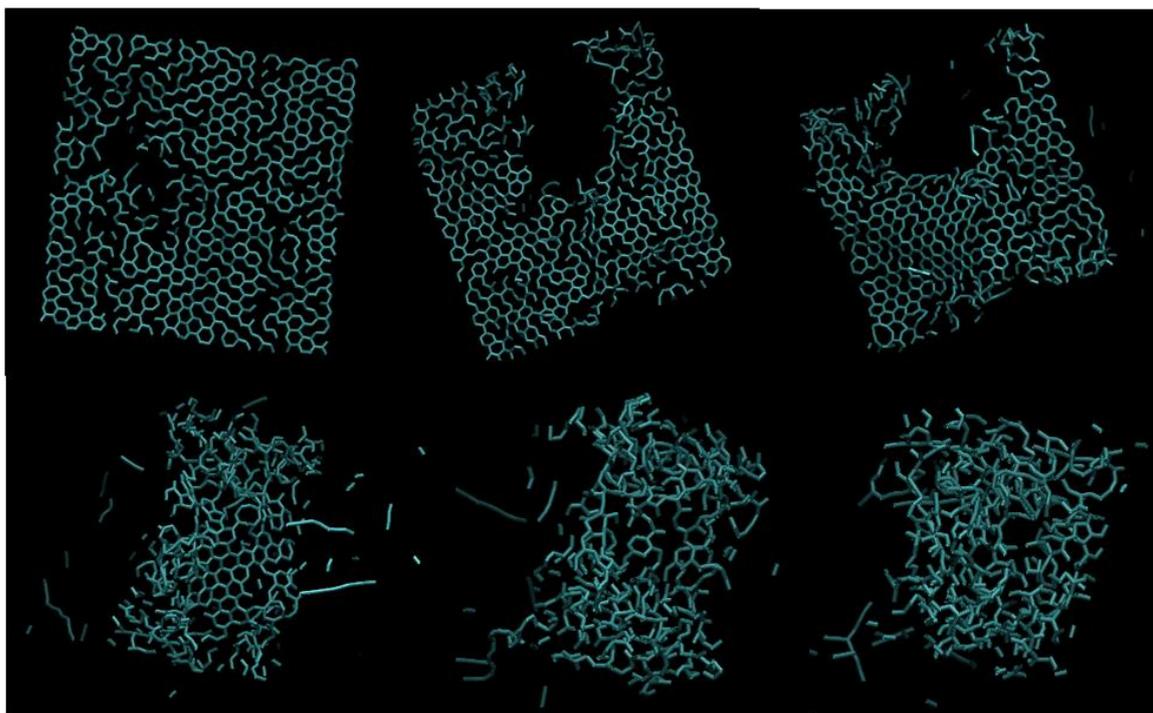


Figura 3.26. Capturas de la fusión de grafeno a 5750 K obtenida con el potencial SED-REBO.

En la Figura 3.27, se muestra la función de correlación por pares para el grafeno a diferentes temperaturas. A 300 K se observan dos picos intensos a distancias de 1.44 y 2.88 Å, seguidos por un grupo de picos de menor intensidad a distancias superiores. Los dos primeros picos permanecen visibles en el gráfico a temperaturas superiores, aunque la correlación se ha suavizado y se ha reducido sustancialmente a medida que los átomos se alejan de sus posiciones ideales. Por otra parte, a medida que aumenta la temperatura los últimos picos se dejan de observar, lo cual se debe a la presencia de defectos que interrumpe la correlación del par [94]. A 6000 K, el sistema se derrite y está en camino de convertirse en una fase gaseosa, y la correlación de pares cae rápidamente a cero.

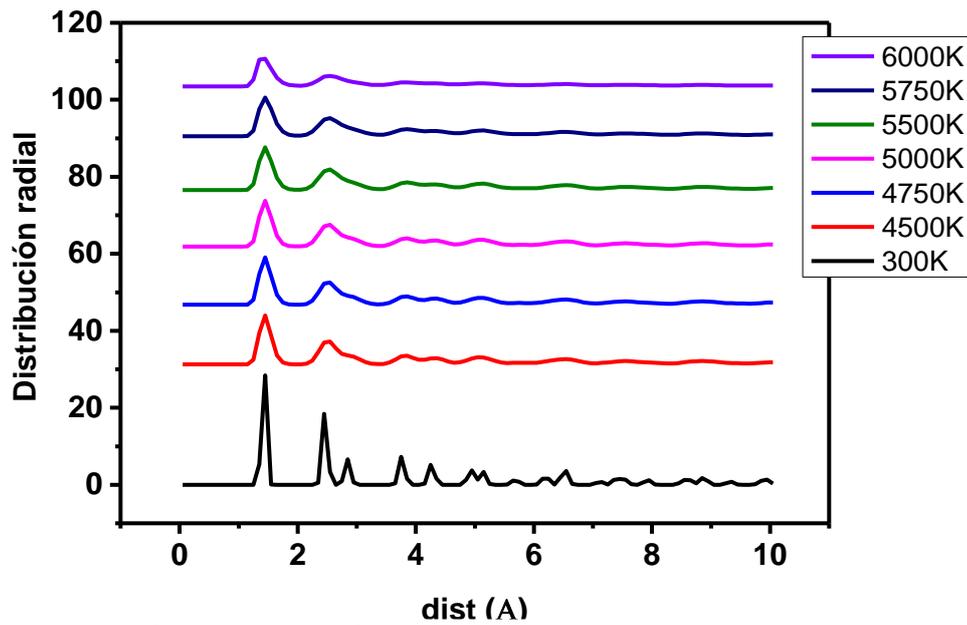


Figura 3.27 Función de correlación por pares obtenida para el grafeno a diferentes temperaturas.

3.2.3 Defectos estructurales

Como se discutió en el Capítulo 1, uno de los defectos más probables desde el punto de vista energético es el defecto de tipo Stone-Wales, consistente en dos parejas de heptágono-pentágono. Es interesante preguntarse, llegados a este punto, cuál es el efecto que debe tener este tipo de defectos en las propiedades mecánicas y de fractura de grafeno.

Para responder esta pregunta se realizó una simulación de tracción a una lámina de grafeno prístino de 60 átomos y una lámina de grafeno de igual tamaño con un defecto Stone-Wales (Figura 3.28). En los dos casos las simulaciones se realizaron utilizando como método de cálculo DFT con el funcional GGA/PBE, y se les aplicó un estrés uniaxial a las dos láminas en la dirección zigzag. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.29 y en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Propiedades mecánicas y de fractura del grafeno prístino y con defecto utilizando GGA/PBE

Sistema	σ^* (GPa)	ϵ^*	E (GPa)	ν
Prístino	95	0.147	968	0.131
SW	86	0.126	928	0.132

Propiedades de Fractura

La curva de tensión-deformación permite hacer una comparación del comportamiento ante la tracción del grafeno prístino (línea roja) y el grafeno con defecto SW (línea negra). Como se puede apreciar el grafeno con defecto se fractura antes que el grafeno prístino. Soportando un 14 % menos de deformación al fracturarse. El resultado indica que la estructura prístina es mucho más estable que la estructura con el defecto SW bajo una pequeña tensión de tracción.

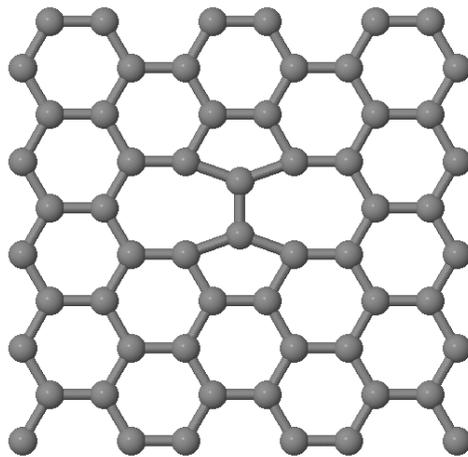


Figura 3.28. Lámina de grafeno con un defecto de Stone-Wales

Propiedades Mecánicas

El módulo de Young del grafeno con defecto es menor que el del grafeno prístino. Un menor valor del módulo de Young corresponde a un material más frágil. Por otra parte los coeficientes de Poisson tienen valores similares con una diferencia de ± 0.001 , lo cual tiene sentido ya que al ser el coeficiente de Poisson una propiedad que depende fundamentalmente de los bordes del material al encontrarse el defecto en centro y ser solo uno, no debería afectar significativamente el comportamiento de esta magnitud.

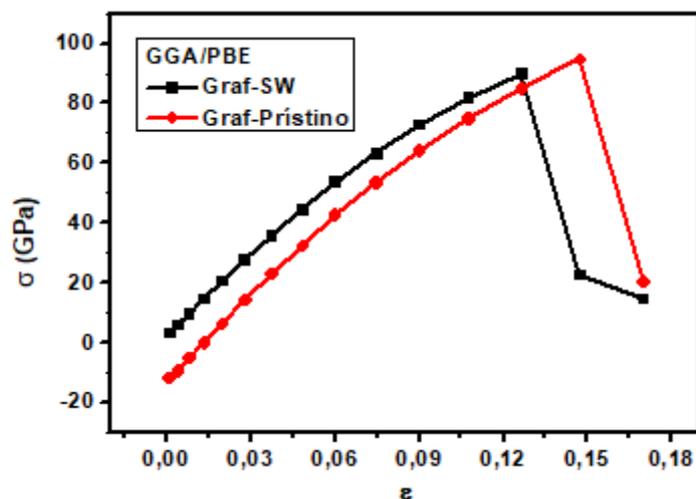


Figura 3.29. Curvas de tensión deformación para una lámina de grafeno prístino y con defecto SW obtenidas con GGA/PBE

3.3 Simulaciones de tracción de grafeno policristalino

En la actualidad la técnica de producción de grafeno a gran escala con mejor relación costo beneficio es por deposición química de vapor. La técnica de CVD consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada (Figura 3.30). Durante el proceso de crecimiento característico de esta técnica, la nucleación, se produce un material policristalino con fronteras de grano, dislocaciones y defectos puntuales.

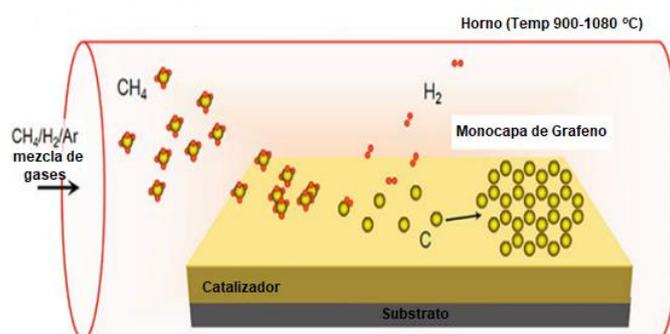


Figura 3.30. Representación química del proceso de deposición química de vapor por el cual se obtiene grafeno industrialmente.

Como ya se conoce tanto por el epígrafe anterior como por lo reportado en la literatura (Epígrafe 1.1.3) la presencia de defectos en una lámina de grafeno trae consigo notables variedades de sus propiedades mecánicas. En el presente epígrafe se realizarán simulaciones de tracción a dos láminas de grafeno

policristalino (PCG1 y PCG2) de 10032 átomos utilizando el potencial SED-REBO a 300 K. Los resultados obtenidos serán comparados con una lámina de grafeno prístino de igual tamaño. Los resultados se muestran en la curva de tensión-deformación obtenida (Figura 3.31) y la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Propiedades mecánicas y de fractura del grafeno prístino y con defecto utilizando GGA/PBE

Sistema	σ^* (GPa)	ϵ^*	E (GPa)
Prístino	129	0.267	834
PCG1	69	0.105	733
PCG5	41	0,077	559

Propiedades de Fractura

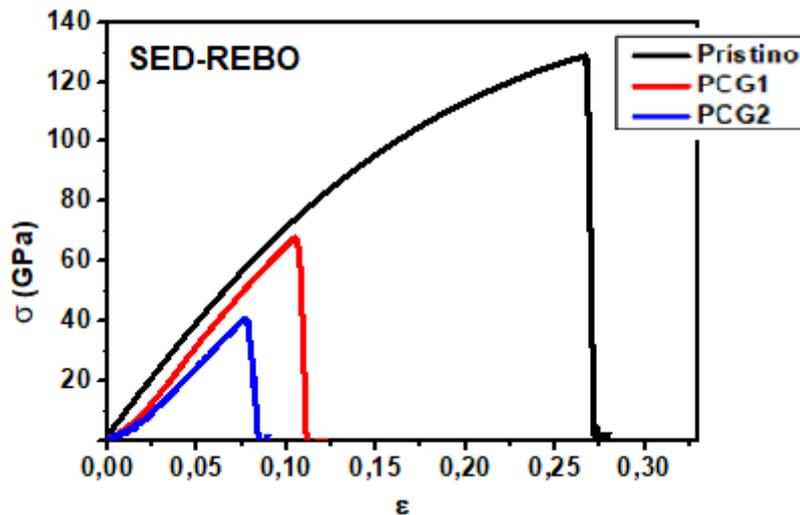


Figura 3.31. Curvas de tensión deformación para láminas de grafeno policristalino PCG1 (rojo), PCG2 (azul) y grafeno prístino (negro) con igual número de átomos obtenidas con el potencial SED-REBO.

Se puede apreciar que los valores de estrés y deformación relativa son significativamente menores para el grafeno policristalino en comparación con el grafeno prístino. De manera general son alrededor de un 50% inferior para el PCG1 y alrededor de un 70% inferior para el PCG2 en comparación con el grafeno prístino. La disminución de estas propiedades de fractura es debido a la presencia de defectos en material, en mayor medida en el PCG2.

Propiedades Mecánicas

El módulo de Young se estima, como en los casos anteriores, al realizar una regresión lineal en la parte de la curva correspondiente a valores de deformación pequeños, donde existe un comportamiento lineal. Es importante señalar que para el caso de las curvas obtenidas para los grafenos policristalinos a valores de deformación unitaria menores que el 1.5% no existe un comportamiento lineal. Existiendo un ligero punto de inflexión señalado en verde (Figura 3.32). Por lo que la regresión lineal se realizó a partir 1.5% de deformación en adelante (Figura 3.33). Este fenómeno puede ser explicado ya que a inicios de la simulación la lámina de grafeno no está totalmente estirada, presenta cierta curvatura. Por lo que los primeros valores de tensión son destinados a aplanar la lámina.

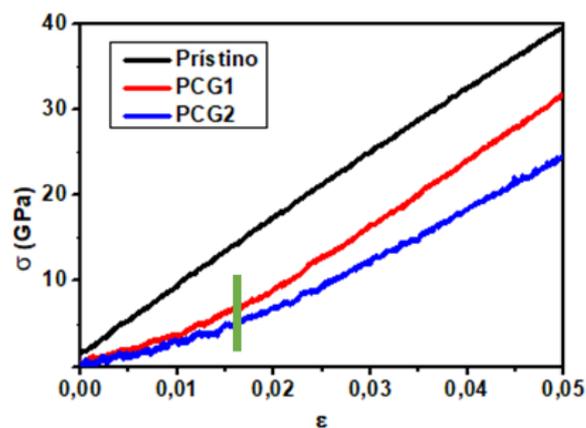


Figura 3.32. Curvas de tensión deformación para láminas de grafeno policristalino PCG1 (rojo), PCG2 (azul) y grafeno prístino (negro) obtenidas con el potencial SED-REBO a pequeños valores de deformación.

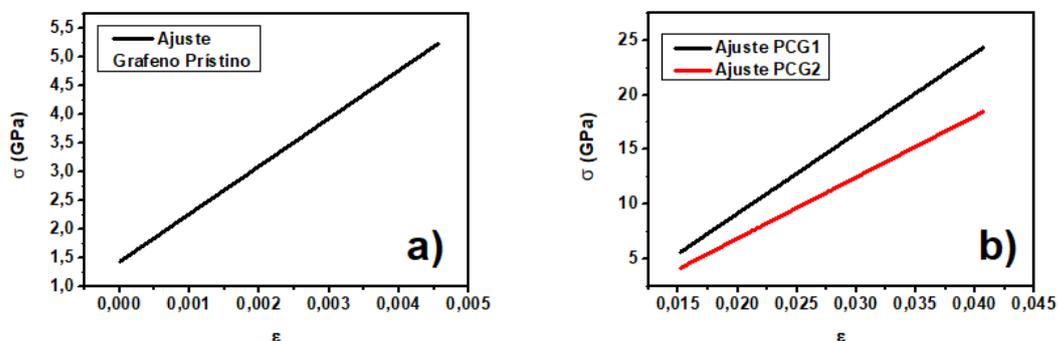


Figura 3.33. Regresión lineal de las curvas de tensión-deformación para el grafeno prístino (a) y policristalino (b) obtenidas con SED-REBO.

De igual manera los valores del módulo de Young obtenidos para los grafenos policristalinos son menores que los obtenidos para el grafeno prístino. Sin embargo siguen siendo valores superiores que el módulo de Young de materiales tan resistentes como el acero ($E= 210$ GPa). Este estudio nos permite comprender la necesidad de desarrollar métodos de síntesis donde se obtengan grafenos con la menor cantidad de defectos posibles, de forma tal que sus propiedades mecánicas sean más cercanas a la de grafeno ideal y por tanto mejores.

Conclusiones

1. Se realizaron simulaciones de tracción a diferentes sistemas de carbono, como láminas de grafeno prístino y policristalino, los resultados obtenidos por la DFT y métodos clásicos son cualitativamente similares.
2. La fractura en la dirección zigzag ocurre a una mayor deformación y tensión que en la dirección armchair, tanto para SED-REBO como para GGA/PBE. Con el funcional LDA la fractura ocurre en las dos direcciones al mismo valor de deformación. Por lo que se decide que el funcional GGA/PBE es el que mejor describe los procesos de fractura.
3. Tanto GGA/PBE como SED-REBO permiten obtener valores del módulo de Young y coeficientes de Poisson que coinciden con los reportados en la literatura, lo cual ratifica la eficiencia de estos métodos para simular propiedades mecánicas.
4. Para sistemas de pocos números de átomos, el tamaño de lámina influye significativamente en las propiedades de fractura de forma tal que mientras mayor sea el tamaño del sistema más rápido ocurrirá la fractura, estos resultados se obtuvieron con SED-REBO y fueron validados con GGA/PBE.
5. Al estudiar sistemas de un mayor número de átomos (>1000) con el potencial SED-REBO se puede apreciar que las propiedades mecánicas y de fractura no varían significativamente en función de este factor.
6. A mayores temperaturas los efectos de tamaño son más significativos
7. Los estudios de temperatura se realizaron con el potencial SED-REBO. Las simulaciones indican que el grafeno podría fundir a una temperatura de 5750 K. Además se estimó que el aumento de la temperatura aumenta la probabilidad de que el material se fracture antes en simulaciones de tracción. A 5000 K la simulación de tracción muestra un comportamiento plástico.
8. La presencia de defectos de Stone-Wales provoca que aumente la fragilidad del material, disminuyendo su módulo de Young y provocando una fractura más

rápida, estos resultados se obtienen con GGA/PBE. Como consecuencia los grafenos policristalinos estudiados con SED-REBO mostraron una disminución significativamente de las propiedades mecánicas y de fractura en comparación con el grafeno prístino

9. La mayoría de los estudios realizados en este trabajo con el potencial SED-REBO son novedosos, por la poca cantidad de reportes donde se utiliza este potencial. Los resultados obtenidos fueron validados por cálculos DFT en la mayoría de los casos.

10. Los cálculos DFT, con funcional LDA son capaces de reproducir de manera correcta la distancia interplanar, los valores obtenidos con GGA y las aproximaciones Grimme-D2 y vdW-DF coinciden con los reportados en la literatura, por lo que existe una adecuada consideración de los efectos de dispersión.

Referencias

1. Novoselov, K.S., et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666.
2. Bunch, J.S., et al., *Electromechanical resonators from graphene sheets*. Science, 2007. **315**(5811): p. 490-3.
3. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.
4. Andreoni, W., *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials*. Vol. 23. 2000: Springer Science & Business Media.
5. Charlier, J.-C., X. Blase, and S. Roche, *Electronic and transport properties of nanotubes*. Reviews of modern physics, 2007. **79**(2): p. 677.
6. Dieter George, E., *Mechanical Metallurgy. SI metric edition*. 1988, McGraw-Hill Series in Material Science and Engineering.
7. Hirth, J. and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, Wiley, New York 1982. 1982.
8. Koch, C.C., et al., *Structural nanocrystalline materials: fundamentals and applications*. 2007: Cambridge University Press.
9. Zhu, T. and J. Li, *Ultra-strength materials*. Progress in Materials Science, 2010. **55**(7): p. 710-757.
10. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
11. Gamboa, A., G.L. Vignoles, and J.-M. Leyssale, *On the prediction of graphene's elastic properties with reactive empirical bond order potentials*. Carbon, 2015. **89**: p. 176-187.
12. Van Lier, G., et al., *Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene*. Chemical Physics Letters, 2000. **326**(1): p. 181-185.
13. Kudin, K.N., G.E. Scuseria, and B.I. Yakobson, *BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations*. Physical Review B, 2001. **64**(23): p. 235406.
14. Xavior, M.A. and H.P. Kumar, *Processing and characterization techniques of graphene reinforced metal matrix composites (GRMMC); A review*. Materials Today: Proceedings, 2017. **4**(2): p. 3334-3341.

15. Novoselov, S., *The Nobel Prize in Physics 2010 honours two scientists, who have made the decisive contributions to this development. They are Andre K. Geim and Konstantin S. Novoselov, both at the University of Manchester, UK. They have succeeded in producing, isolating, identifying and characterizing graphene.* 2010.
16. Meyer, J.C., et al., *Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes.* Nano letters, 2008. **8**(11): p. 3582-3586.
17. Warner, J.H., et al., *Dislocation-driven deformations in graphene.* Science, 2012. **337**(6091): p. 209-212.
18. Huang, P.Y., et al., *Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts.* Nature, 2011. **469**(7330): p. 389-392.
19. Kim, K., et al., *ACS Nano 5 (2011) 2142.* MN< 4 BdWRpY. Rev. Adv. Mater. Sci, 2012. **32**(1).
20. Yu, Q., et al., *Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition.* Nature materials, 2011. **10**(6): p. 443-449.
21. Brayfindley, E., et al., *Stone–Wales Rearrangements in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Computational Study.* The Journal of Organic Chemistry, 2015. **80**(8): p. 3825-3831.
22. Zhou, L. and S.-Q. Shi, *Formation energy of Stone–Wales defects in carbon nanotubes.* Applied physics letters, 2003. **83**(6): p. 1222-1224.
23. Fowler, P.W. and J. Baker, *Energetics of the Stone–Wales pyracylene transformation.* Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1992(10): p. 1665-1666.
24. Kotakoski, J., et al., *Stone-Wales-type transformations in carbon nanostructures driven by electron irradiation.* Physical Review B, 2011. **83**(24): p. 245420.
25. Banhart, F., J. Kotakoski, and A.V. Krasheninnikov, *Structural defects in graphene.* ACS nano, 2011. **5**(1): p. 26-41.
26. Letardi, S., et al., *Atomic hydrogen adsorption on a Stone–Wales defect in graphite.* Surface Science, 2002. **496**(1): p. 33-38.

27. Červenka, J., M. Katsnelson, and C. Flipse, *Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects*. Nature Physics, 2009. **5**(11): p. 840-844.
28. Lahiri, J., et al., *An extended defect in graphene as a metallic wire*. Nature nanotechnology, 2010. **5**(5): p. 326.
29. Yazyev, O.V. and S.G. Louie, *Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries*. Physical Review B, 2010. **81**(19): p. 195420.
30. Buckingham, A. and B. Utting, *Intermolecular forces*. Annual Review of Physical Chemistry, 1970. **21**(1): p. 287-316.
31. Lennard-Jones, J.E., *On the forces between atoms and ions*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1925. **109**(752): p. 584-597.
32. Brenner, D.W., et al., *A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(4): p. 783.
33. Smith, R. and K. Beardmore, *Molecular dynamics studies of particle impacts with carbon-based materials*. Thin Solid Films, 1996. **272**(2): p. 255-270.
34. Che, J., T. Çağın, and W.A. Goddard III, *Generalized extended empirical bond-order dependent force fields including nonbond interactions*. Theoretical Chemistry Accounts, 1999. **102**(1-6): p. 346-354.
35. Stuart, S.J. and B. Berne, *Effects of polarizability on the hydration of the chloride ion*. The journal of physical chemistry, 1996. **100**(29): p. 11934-11943.
36. Perry, M.D. and J.A. Harrison, *Friction between diamond surfaces in the presence of small third-body molecules*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(8): p. 1364-1373.
37. Stuart, S.J., A.B. Tutein, and J.A. Harrison, *A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions*. The Journal of chemical physics, 2000. **112**(14): p. 6472-6486.

38. Perriot, R., et al., *Screened environment-dependent reactive empirical bond-order potential for atomistic simulations of carbon materials*. Physical Review B, 2013. **88**(6): p. 064101.
39. Born, M. and J.R. Oppenheimer, *On the quantum theory of molecules*, 1927.
40. Rg, P. and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. 1989, Oxford University Press, New York.
41. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 1964. **136**: p. 864-871.
42. Kohn, W. and L. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133. 1965.
43. Perdew, J.P., *Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole*. Physical Review Letters, 1985. **55**(16): p. 1665.
44. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
45. Grimme, S., *Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections*. Journal of computational chemistry, 2004. **25**(12): p. 1463-1473.
46. Grimme, S., *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. Journal of computational chemistry, 2006. **27**(15): p. 1787-1799.
47. Dion, M., et al., *Van der Waals density functional for general geometries*. Physical review letters, 2004. **92**(24): p. 246401.
48. Román-Pérez, G. and J.M. Soler, *Efficient implementation of a van der Waals density functional: application to double-wall carbon nanotubes*. Physical review letters, 2009. **103**(9): p. 096102.
49. Zhang, Y. and W. Yang, *Comment on "Generalized gradient approximation made simple"*. Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 890.
50. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical review B, 1992. **45**(23): p. 13244.

51. Thonhauser, T., et al., *Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond*. Physical Review B, 2007. **76**(12): p. 125112.
52. Grimme, S., et al., *Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods*. Chemical reviews, 2016. **116**(9): p. 5105-5154.
53. Kittel, C., *Introduction to solid state*. Vol. 162. 1966: John Wiley & Sons New Jersey.
54. Kaxiras, E., *Atomic and electronic structure of solids*. 2003: Cambridge University Press.
55. Schlegel, H.B., *Optimization of equilibrium geometries and transition structures*. Journal of Computational Chemistry, 1982. **3**(2): p. 214-218.
56. Head, J.D. and M.C. Zerner, *A Broyden—Fletcher—Goldfarb—Shanno optimization procedure for molecular geometries*. Chemical physics letters, 1985. **122**(3): p. 264-270.
57. Koskinen, P., et al., *FIRE: Fast Inertial Relaxation Engine for Optimization on All Scales*. Last accessed: July, 2019. **30**: p. 2006.
58. Verlet, L., *Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*. Physical review, 1967. **159**(1): p. 98.
59. Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals*. Physical Review B, 1993. **48**(17): p. 13115.
60. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational materials science, 1996. **6**(1): p. 15-50.
61. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical review B, 1976. **13**(12): p. 5188.
62. Soler, J.M., et al., *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(11): p. 2745-2779.
63. 2002; Available from: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>.
64. Artacho, E., et al., *Electronic Structure Calculations with Localized Orbitals: The Siesta Method*, in *Handbook of Materials Modeling*. 2005, Springer. p. 77-91.

65. Graziano, G., et al., *Improved description of soft layered materials with van der Waals density functional theory*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012. **24**(42): p. 424216.
66. Lide, D.R., 2009. Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.
67. Spanu, L., S. Sorella, and G. Galli, *Nature and strength of interlayer binding in graphite*. Physical review letters, 2009. **103**(19): p. 196401.
68. Lebègue, S., et al., *Cohesive properties and asymptotics of the dispersion interaction in graphite by the random phase approximation*. Physical review letters, 2010. **105**(19): p. 196401.
69. Shin, H., et al., *Nature of interlayer binding and stacking of sp–sp² hybridized carbon layers: a quantum Monte Carlo study*. Journal of chemical theory and computation, 2017. **13**(11): p. 5639-5646.
70. Grande, R.R.d., *Influence of van der Waals corrections on multi layer graphene/graphite systems in Density Functional Theory*, in *Fisica*. 2017, Universidad Federal do Rio de Janeiro: Brasil.
71. Liu, F., P. Ming, and J. Li, *Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension*. Physical Review B, 2007. **76**(6): p. 064120.
72. Wei, X., et al., *Recoverable slippage mechanism in multilayer graphene leads to repeatable energy dissipation*. ACS nano, 2016. **10**(2): p. 1820-1828.
73. Fthenakis, Z.G. and N.N. Lathiotakis, *Graphene allotropes under extreme uniaxial strain: an ab initio theoretical study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(25): p. 16418-16427.
74. Zhao, H., K. Min, and N. Aluru, *Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension*. Nano letters, 2009. **9**(8): p. 3012-3015.
75. Dewapriya, M., A.S. Phani, and R. Rajapakse, *Influence of temperature and free edges on the mechanical properties of graphene*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2013. **21**(6): p. 065017.

76. Reddy, C., S. Rajendran, and K. Liew, *Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene*. Nanotechnology, 2006. **17**(3): p. 864.
77. Shokrieh, M.M. and R. Rafiee, *Prediction of Young's modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach*. Materials & Design, 2010. **31**(2): p. 790-795.
78. Arroyo, M. and T. Belytschko, *Finite crystal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy-Born rule*. Physical Review B, 2004. **69**(11): p. 115415.
79. Yanovsky, Y.G., et al., *Quantum mechanics study of the mechanism of deformation and fracture of graphene*. Physical Mesomechanics, 2009. **12**(5-6): p. 254-262.
80. Kudin, K.N., G.E. Scuseria, and B.I. Yakobson, *C₂F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations*. Physical Review B, 2001. **64**(23): p. 235406.
81. Van Lier, G., et al., *Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene*. Chemical Physics Letters, 2000. **326**(1-2): p. 181-185.
82. Gao, Y. and P. Hao, *Mechanical properties of monolayer graphene under tensile and compressive loading*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2009. **41**(8): p. 1561-1566.
83. Ni, Z., et al., *Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics*. Physica B: Condensed Matter, 2010. **405**(5): p. 1301-1306.
84. Tsai, J.-L. and J.-F. Tu, *Characterizing mechanical properties of graphite using molecular dynamics simulation*. Materials & Design, 2010. **31**(1): p. 194-199.
85. Ansari, R., S. Ajori, and B. Motevalli, *Mechanical properties of defective single-layered graphene sheets via molecular dynamics simulation*. Superlattices and Microstructures, 2012. **51**(2): p. 274-289.
86. Li, C. and T.-W. Chou, *A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes*. International journal of solids and structures, 2003. **40**(10): p. 2487-2499.

87. Jensen, B.D., K.E. Wise, and G.M. Odegard, *Simulation of the elastic and ultimate tensile properties of diamond, graphene, carbon nanotubes, and amorphous carbon using a revised ReaxFF parametrization*. The Journal of Physical Chemistry A, 2015. **119**(37): p. 9710-9721.
88. Lambin, P., *Elastic properties and stability of physisorbed graphene*. Applied Sciences, 2014. **4**(2): p. 282-304.
89. Cao, G., *Atomistic studies of mechanical properties of graphene*. Polymers, 2014. **6**(9): p. 2404-2432.
90. Chu, Y., T. Ragab, and C. Basaran, *The size effect in mechanical properties of finite-sized graphene nanoribbon*. Computational Materials Science, 2014. **81**: p. 269-274.
91. Javvaji, B., et al., *Mechanical properties of Graphene: Molecular dynamics simulations correlated to continuum based scaling laws*. Computational Materials Science, 2016. **125**: p. 319-327.
92. Liu, A. and Q. Peng, *A Molecular Dynamics Study of the Mechanical Properties of Twisted Bilayer Graphene*. Micromachines, 2018. **9**(9): p. 440.
93. Agius Anastasi, A., et al., *Mechanical properties of pristine and nanoporous graphene*. Molecular Simulation, 2016. **42**(18): p. 1502-1511.
94. Ganz, E., et al., *The initial stages of melting of graphene between 4000 K and 6000 K*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(5): p. 3756-3762.
95. Andrievskii, R., et al., *Melting point in systems ZrC-HfC, TaC-ZrC, TaC-HfC*. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1967. **6**(1): p. 65-67.

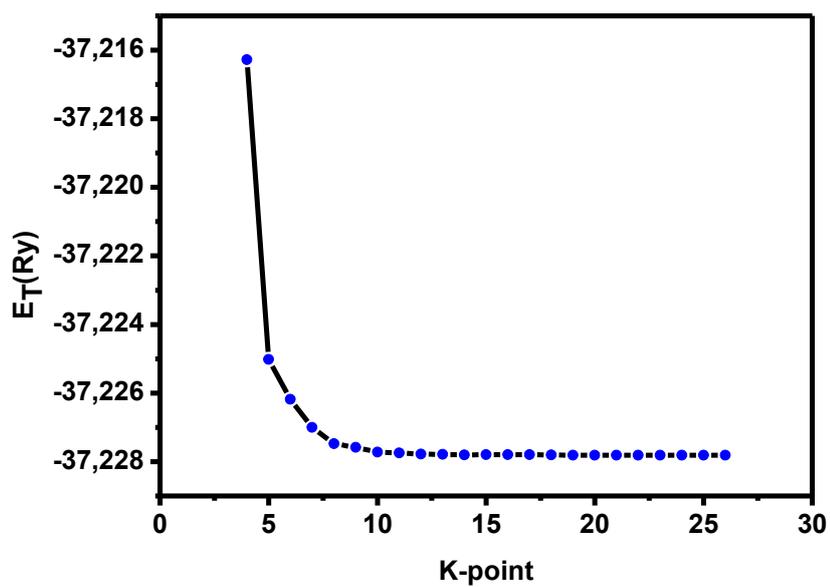
ANEXO A

Distribución de puntos K y energía de corte (Monocapa-PBE) Quantum Espresso

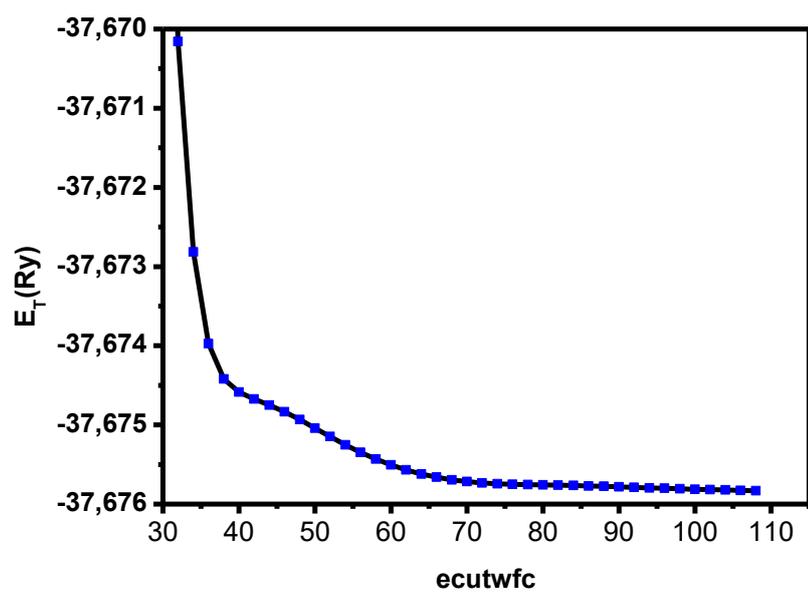
En este anexo se procede a evaluar la convergencia de la energía total del sistema con respecto a la distribución de puntos k en la primera zona de Brillouin y a la energía de corte del conjunto de ondas planas. Todavía no se calcula la distancia de equilibrio C-C dentro del cristal, por lo tanto se utiliza la experimental, 4,65 Bohr, para separar a los átomos dentro de la celda primitiva. Como condiciones para el cálculo, para el caso de la distribución de puntos k se emplea una energía de corte de 70 Ry. Para el caso de la evaluación de la energía de corte se emplea una distribución de 14x14x1. Ambos valores son lo suficientemente elevados para considerar que no influyen en las fluctuaciones observadas de la energía total durante el proceso de convergencia.

La distribución de puntos k es variada desde 2x2x2 hasta 27x27x1; la energía de corte desde 35 hasta 105 Ry. En la Figura A.1 se muestran los resultados para ambos parámetros.

La energía total converge a partir de una distribución de puntos k 10x10x1 [Figura A.1(a)]. En el caso de la energía de corte, la energía total también converge a partir de 70 eV [Figura A.1(b)].



A.1 (a) Convergencia de k-points



A.1 (b) Convergencia de k-energía de corte

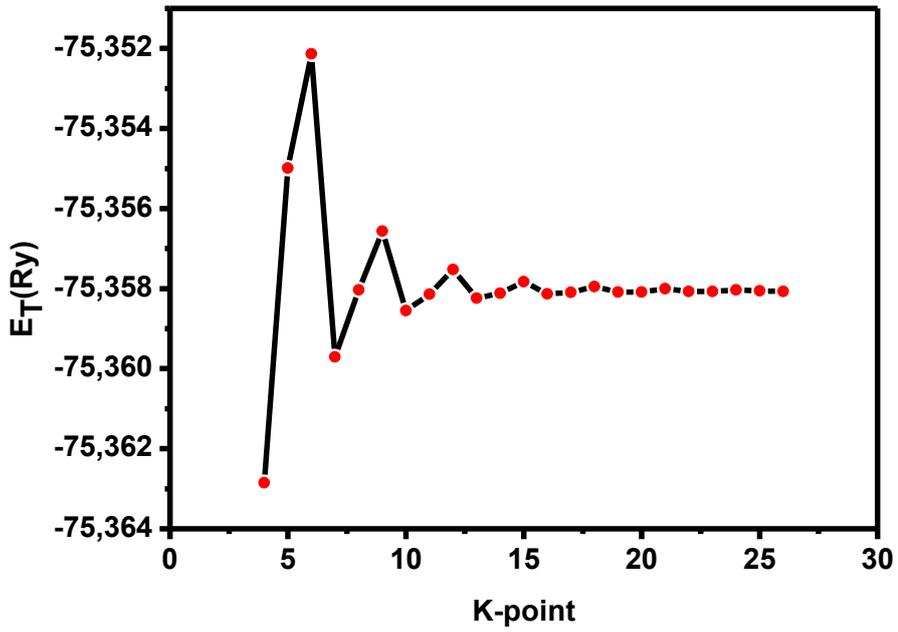
ANEXO B

Distribución de puntos K y energía de corte (Bicapa-PBE-vdW) Quantum Espresso

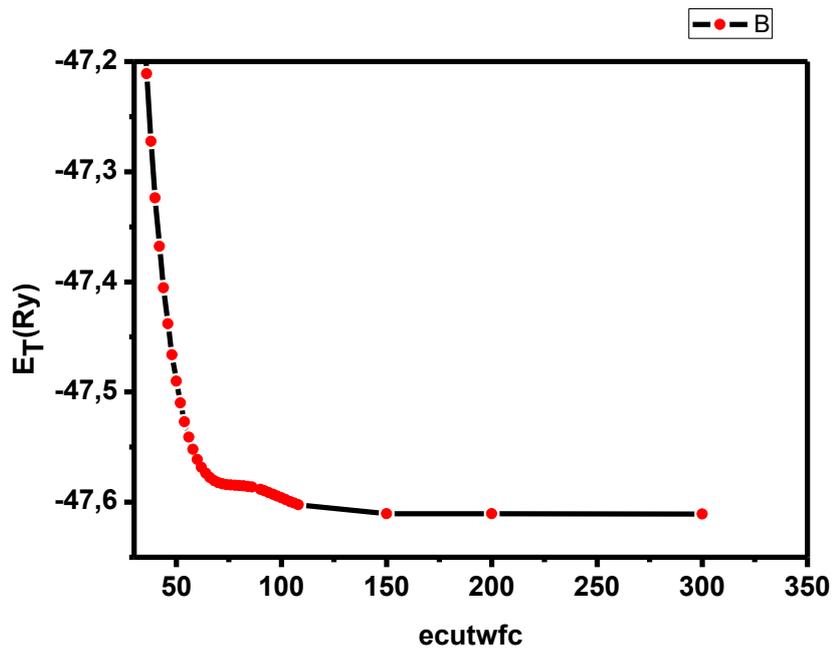
En este anexo se procede a evaluar la convergencia de la energía total del sistema con respecto a la distribución de puntos k en la primera zona de Brillouin y a la energía de corte del conjunto de ondas planas. Todavía no se calcula la distancia de equilibrio C-C dentro del cristal, por lo tanto se utiliza la experimental, 4,65 Bohr, para separar a los átomos dentro de la celda primitiva. Como condiciones para el cálculo, para el caso de la distribución de puntos k se emplea una energía de corte de 150 Ry. Para el caso de la evaluación de la energía de corte se emplea una distribución de 16x16x16. Ambos valores son lo suficientemente elevados para considerar que no influyen en las fluctuaciones observadas de la energía total durante el proceso de convergencia.

La distribución de puntos k es variada desde 2x2x2 hasta 27x27x1; la energía de corte desde 45 hasta 300 Ry. En la Figura B.1 se muestran los resultados para ambos parámetros.

La energía total converge a partir de una distribución de puntos k 16x16x1 [Figura B.1(a)]. En el caso de la energía de corte, la energía total también converge a partir de 150 eV [Figura B.1(b)].



B.1 (a) Convergencia de k-points



B.1 (b) Convergencia de energía de corte

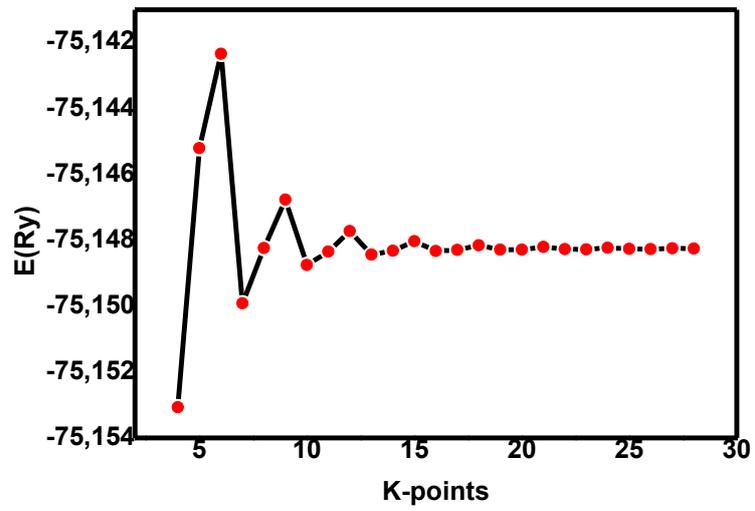
ANEXO C

Distribución de puntos K y energía de corte (Bicapa-LDA) Quantum Espresso

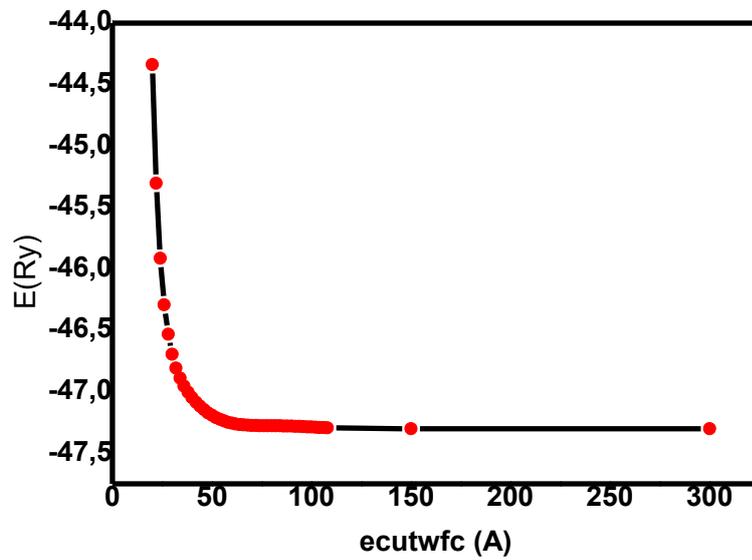
En este anexo se procede a evaluar la convergencia de la energía total del sistema con respecto a la distribución de puntos k en la primera zona de Brillouin y a la energía de corte del conjunto de ondas planas. Todavía no se calcula la distancia de equilibrio C-C dentro del cristal, por lo tanto se utiliza la experimental, 4,65 Bohr, para separar a los átomos dentro de la celda primitiva. Como condiciones para el cálculo, para el caso de la distribución de puntos k se emplea una energía de corte de 150 Ry. Para el caso de la evaluación de la energía de corte se emplea una distribución de 16x16x16. Ambos valores son lo suficientemente elevados para considerar que no influyen en las fluctuaciones observadas de la energía total durante el proceso de convergencia.

La distribución de puntos k es variada desde 2x2x2 hasta 27x27x1; la energía de corte desde 45 hasta 300 Ry. En la Figura C.1 se muestran los resultados para ambos parámetros.

La energía total converge a partir de una distribución de puntos k 19x19x1 [Figura C.1(a)]. En el caso de la energía de corte, la energía total también converge a partir de 150 eV [Figura C.1(b)]



C.1 (a) Convergencia de k-points



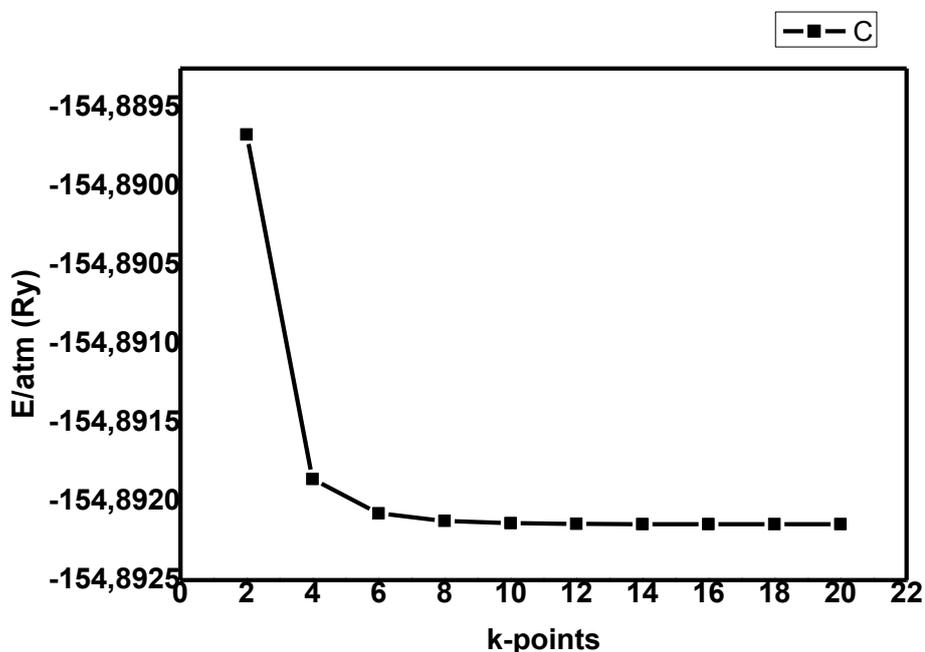
C.1 (b) Convergencia de k-points

ANEXO D

Distribución de puntos K (Monocapa-GGA) SIESTA

En este anexo se procede a evaluar la convergencia de la energía total del sistema con respecto a la distribución de puntos k en la primera zona de Brillouin y a la energía de corte del conjunto de ondas planas. Como condiciones para el cálculo, para el caso de la distribución de puntos k se emplea una energía de corte de 350 Ry, valor lo suficientemente elevados para considerar que no influyen en las fluctuaciones observadas de la energía total durante el proceso de convergencia.

La distribución de puntos k es variada desde 2x2x2 hasta 20x20x20. La energía total converge a partir de una distribución de puntos k 6x6x1. En la Figura D.1 se muestran los resultados para este parámetro.

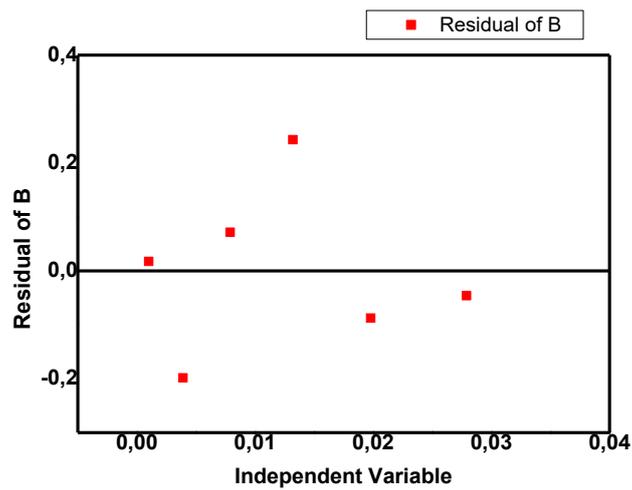


D1. Convergencia de k-points

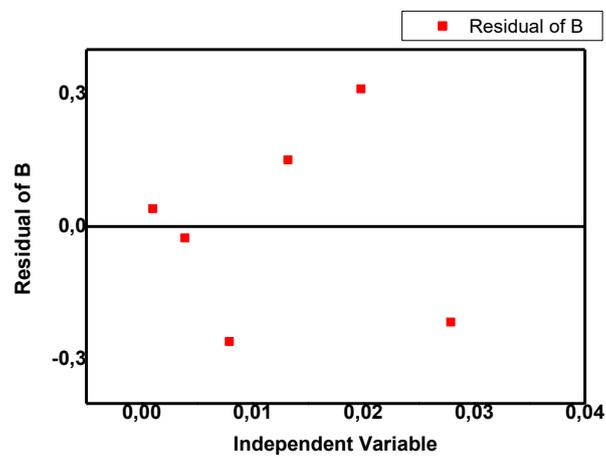
ANEXO E

Gráfico de Residual Monocapa-PBE

Dirección armchair



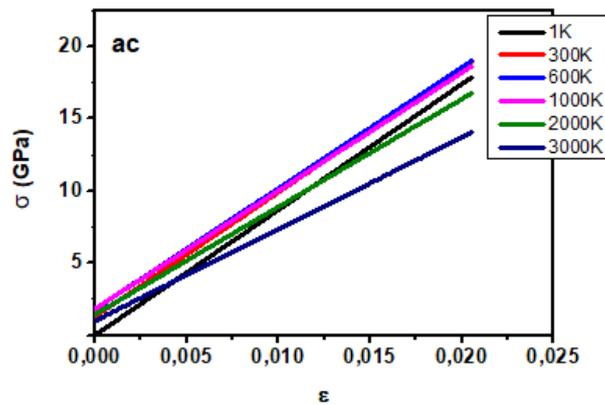
Dirección zigzag



ANEXO F

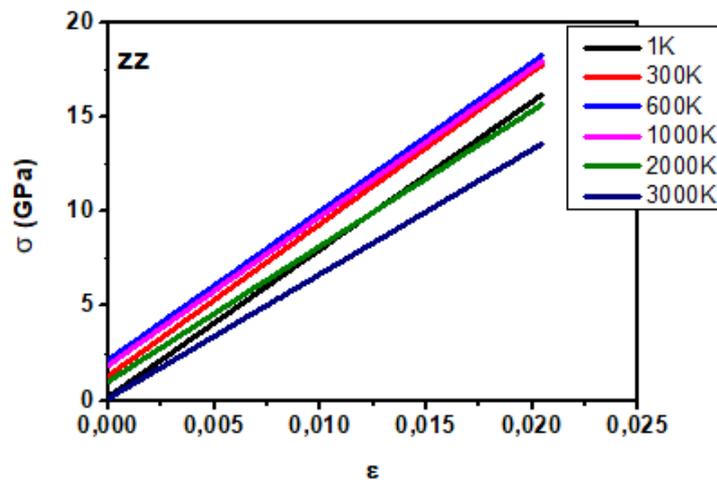
Gráfico de Regresión lineal Monocapa SED-REBO

Dirección armchair



G1. Regresión lineal de las curvas tensión deformación a diferentes temperaturas en la dirección armchair obtenidas con el potencial SED-REBO

Dirección zigzag



G2. Regresión lineal de las curvas tensión deformación a diferentes temperaturas en la dirección zigzag obtenidas con el potencial SED-REBO