



Universidad de Oviedo

Tesis Doctoral

Transporte de magnitudes extensivas en medios desordenados: análisis teórico y aplicaciones prácticas

Autor:

Abel Álvarez Álvarez

Programa de Doctorado en Ingeniería de Producción,

Minero-Ambiental y de Proyectos

2024



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Transporte de magnitudes extensivas en medios desordenados: análisis teórico y aplicaciones prácticas.	Inglés: Transport properties of disordered media: theoretical analysis and practical applications.
2.- Autor	
Nombre: Abel Álvarez Álvarez	
Programa de Doctorado: Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería de Producción, Minero-Ambiental y de Proyectos.	
Órgano responsable: Centro Internacional de Postgrado.	

RESUMEN (en español)

Esta Tesis se centra en el estudio del **transporte eléctrico** en **nanocompuestos desordenados** formados por **nanopartículas conductoras** embebidas en una **matriz aislante**, un tipo de materiales que ha despertado gran interés por sus excelentes propiedades y potenciales aplicaciones tecnológicas.

Dentro de este tipo de nanocompuestos, los que más atención han recibido y más desarrollo han alcanzado en las últimas décadas son aquellos con nanocargas carbonosas de alta conductividad y relación de aspecto, como los **nanotubos de carbono** y los **materiales grafénicos**, y es por eso que serán en los que nos centremos. Particular atención prestaremos a los segundos debido a la experiencia del autor con los mismos.

La conductividad eléctrica efectiva de estos compuestos es muy sensible a la geometría de las nanocargas, su dispersión dentro de la matriz y su concentración. Trataremos aquí de contribuir a mejorar la comprensión de los fenómenos de transporte eléctrico en estos nanocompuestos desordenados, y a esclarecer la influencia de los factores antes mencionados. Este conocimiento es clave tanto para reducir los actuales tiempos de desarrollo de estos materiales como para permitir su posterior fabricación de forma fiable y económica; una necesidad que quedó patente para el doctorando en su etapa laboral en el ámbito de los nanomateriales en ArcelorMittal R&D.

El marco teórico que se ha empleado tradicionalmente para modelar las propiedades eléctricas de los materiales de interés es la **Teoría de la Percolación**. Además de ser adecuada para modelar estos medios, se trata de una herramienta muy versátil que ha sido empleada en una amplia variedad de temáticas. El interés en familiarizarse con esta herramienta de modelado es



otra de las razones que motivaron este trabajo.

Metodológicamente, el estudio realizado en esta Tesis combina tres enfoques. Uno **teórico**, asociado a la comprensión, elaboración didáctica y aplicación de los conceptos y resultados fundamentales de la Teoría de la Percolación. Uno **numérico**, concretado en el desarrollo de un código de simulación que permite generar medios con propiedades geométricas y dinámicas de interés práctico, para las que a menudo no existen resultados analíticos aplicables. Y un tercer enfoque asociado al conocimiento de la realidad **experimental** de los materiales a estudio, fruto de la experiencia práctica del doctorando con estos y de un detallado análisis de la literatura.

Fruto del trabajo realizado se ha conseguido demostrar que, para ciertos medios en los que las nanopartículas son asimilables a elipses y la conductividad está dominada por los enlaces entre las nanopartículas, existe una definición de la concentración, bajo la cual, **la relación entre la conductividad efectiva del medio y la concentración de la carga conductora no depende de los detalles geométricos de las nanopartículas**. Este es un resultado novedoso con implicaciones interesantes tanto teóricas como prácticas, y que ha sido objeto de una publicación.

Un parámetro fundamental para describir el transporte eléctrico de los medios a estudio es el **exponente de transporte**. Los valores experimentales de dicho exponente han mostrado ciertas desviaciones sobre las predicciones generales de la Teoría de la Percolación, lo que ha suscitado discusiones y la propuesta de explicaciones cuya solidez no ha sido aún demostrada.

Basado en los conocimientos experimentales del doctorando y de una revisión exhaustiva de la literatura, se ha realizado un análisis crítico de las metodologías habitualmente empleadas en obtención del exponente de transporte para los nanocompuestos de interés, y particularmente de los basados en nanocargas grafénicas. Este análisis pone de manifiesto **la existencia de un conjunto de fuentes de error que podrían explicar una gran parte de las desviaciones del valor de exponente de transporte observadas**. Así mismo, se proporciona una **valoración de la importancia de cada fuente de error y directrices para mejorar la metodología**.

RESUMEN (en Inglés)

This Thesis is focused on the study of **electric transport within disorder nanocomposites of electrically conductive nanoparticles embedded in an insulating matrix**, a type of materials that have received a lot of attention in the last decades due to their properties and



potential applications.

Among these nanocomposites, the most conspicuous and developed are those containing carbon-based filler with high conductivity and aspect ratios, such as carbon nanotubes (CNTs) and graphene-related materials (GRMs). Therefore, these materials will be in the center of our study, paying special attention to the latter due to the author's personal background working with them.

The effective electrical conductivity of these composites is highly sensitive to nanofillers geometry, dispersion quality and concentration. In this work we aim to improve the understanding of transport phenomena in these materials and to help to describe the influence of the said features. This knowledge is capital to reduce the development time of these materials and to pave the way to their reliable and cost-effective industrial production. This fact became evident for the PhD student during his time working in the development of these materials for commercial applications in ArcelorMittal Global R&D.

Traditionally, the theoretical framework used to describe these materials has been **Percolation Theory**. This framework in addition to be very adequate for these materials has proven to be very versatile, being applied in a wide variety of fields. The interest in this modeling tool was one of the original reasons to start this PhD.

Methodologically, this work combines three different approaches. A **theoretical** one, related to the study, didactic reflection and use of concepts and results coming from Percolation Theory. A **numerical** one, which solidifies in the simulation computer program developed. This code enables the researcher to investigate composites with morphological and dynamical properties of practical interest that could not be properly described by analytical means. Finally, the third approach is based on the knowledge of the **experimental behavior** of these materials, knowledge that is built on the author's personal experience working with these materials and the detailed literature analysis done during this Thesis.

As a result of this work, we could prove that **in certain materials**, those containing nanoparticles that can be modelled as ellipses with neglectable electrical resistance compared with inter-particle junctions, **there exists a certain concentration definition under which the relationship between conductivity and concentration does not depend on the geometrical details of the nanoparticles**. This is an interesting result with theoretical and practical implications.

A key parameter in the description of transport in these materials is the so-called **transport**



Universidad de Oviedo

exponent. The experimentally determined values for this parameter have shown some deviations with respect to Percolation Theory predictions, which has given rise to some controversy and the proposal of new theories trying to explain the deviations —new theories that have not been validated yet.

Based on the experimental knowledge of the candidate and an extensive literature review, a critical analysis of the methodologies used for the obtention of the transport exponent was carried out. The analysis deals mainly with carbon nanotubes and graphene-related materials, paying special attention to the later ones. This work shows that **there is a set of sources of experimental errors that could explain a large part of the reported deviations.** Furthermore, we provide **an evaluation of the importance of each source of error and guidelines to improve the methodology.**

SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE PRODUCCIÓN, MINERO-AMBIENTAL Y DE PROYECTOS.

A Diego,

con la ilusión de que este ejemplo le anime a cultivar sus propias pasiones.

A Lorena y a mis padres,

generosos afluentes de este y otros tantos ríos.

RESUMEN

Esta Tesis se centra en el estudio del *transporte eléctrico* en *nanocompuestos desordenados* formados por **nanopartículas conductoras** embebidas en una **matriz aislante**, un tipo de materiales que ha despertado gran interés por sus excelentes propiedades y potenciales aplicaciones tecnológicas.

Dentro de este tipo de nanocompuestos, los que más atención han recibido y más desarrollo han alcanzado en las últimas décadas son aquellos con nanocargas carbonosas de alta conductividad y relación de aspecto, como los *nanotubos de carbono* y los *materiales grafénicos*, y es por eso que serán en los que nos centremos. Particular atención prestaremos a los segundos debido a la experiencia del autor con los mismos.

La conductividad eléctrica efectiva de estos compuestos es muy sensible a la geometría de las nanocargas, su dispersión dentro de la matriz y su concentración. Trataremos aquí de contribuir a mejorar la comprensión de los fenómenos de transporte eléctrico en estos nanocompuestos desordenados, y a esclarecer la influencia de los factores antes mencionados. Este conocimiento es clave tanto para reducir los actuales tiempos de desarrollo de estos materiales como para permitir su posterior fabricación de forma fiable y económica; una necesidad que quedó patente para el doctorando en su etapa laboral en el ámbito de los nanomateriales en ArcelorMittal R&D.

El marco teórico que se ha empleado tradicionalmente para modelar las propiedades eléctricas de los materiales de interés es la *Teoría de la Percolación*. Además de ser adecuada para modelar estos medios, se trata de una herramienta muy versátil que ha sido empleada en una amplia variedad de temáticas. El interés en familiarizarse con esta herramienta de modelado es otra de las razones que motivaron este trabajo.

Metodológicamente, el estudio realizado en esta Tesis combina tres enfoques. Uno **teórico**, asociado a la comprensión, elaboración didáctica y aplicación de los conceptos y resultados fundamentales de la Teoría de la Percolación. Uno **numérico**, concretado en el desarrollo de un código de simulación que permite generar medios con propiedades geométricas y dinámicas de interés práctico, para las que a menudo no existen resultados analíticos aplicables. Y un tercer enfoque asociado al conocimiento de la realidad **experimental** de los materiales a estudio, fruto de la experiencia práctica del doctorando con estos y de un detallado análisis de la literatura.

Fruto del trabajo realizado se ha conseguido demostrar que, para ciertos medios en los que las nanopartículas son asimilables a elipses y la conductividad está dominada por los enlaces entre las nanopartículas, existe una definición de la concentración, bajo la cual, **la relación entre la conductividad efectiva del medio y la concentración de la carga conductora no depende de**

los detalles geométricos de las nanopartículas. Este es un resultado novedoso con implicaciones interesantes tanto teóricas como prácticas, y que ha sido objeto de una publicación.

Un parámetro fundamental para describir el transporte eléctrico de los medios a estudio es el ***exponente de transporte***. Los valores experimentales de dicho exponente han mostrado ciertas desviaciones sobre las predicciones generales de la Teoría de la Percolación, lo que ha suscitado discusiones y la propuesta de explicaciones cuya solidez no ha sido aún demostrada.

Basado en los conocimientos experimentales del doctorando y de una revisión exhaustiva de la literatura, se ha realizado un análisis crítico de las metodologías habitualmente empleadas en obtención del exponente de transporte para los nanocompuestos de interés, y particularmente de los basados en nanocargas gráficas. Este análisis pone de manifiesto **la existencia de un conjunto de fuentes de error que podrían explicar una gran parte de las desviaciones del valor de exponente de transporte observadas**. Así mismo, se proporciona una **valoración de la importancia de cada fuente de error y directrices para mejorar la metodología**.

ABSTRACT

This Thesis is focused on the study of **electric transport within disorder nanocomposites of electrically conductive nanoparticles embedded in an insulating matrix**, a type of materials that have received a lot of attention in the last decades due to their properties and potential applications.

Among these nanocomposites, the most conspicuous and developed are those containing carbon-based filler with high conductivity and aspect ratios, such as carbon nanotubes (CNTs) and graphene-related materials (GRMs). Therefore, these materials will be in the center of our study, paying special attention to the latter due to the author's personal background working with them.

The effective electrical conductivity of this composites is highly sensitive to nanofillers geometry, dispersion quality and concentration. In this work we aim to improve the understanding of transport phenomena in these materials and to help to describe the influence of the said features. This knowledge is capital to reduce the development time of these materials and to pave the way to their reliable and cost-effective industrial production. This fact became evident for the PhD student during his time working in the development of these materials for commercial applications in ArcelorMittal Global R&D.

Traditionally, the theoretical framework used to describe these materials has been **Percolation Theory**. This framework in addition to be very adequate for these materials has proven to be very versatile, being applied in a wide variety of fields. The interest in this modeling tool was one of the original reasons to start this PhD.

Methodologically, this work combines three different approaches. A **theoretical** one, related to the study, didactic reflection and use of concepts and results coming from Percolation Theory. A **numerical** one, which solidifies in the simulation computer program developed. This code enables the researcher to investigate composites with morphological and dynamical properties of practical interest that could not be properly described by analytical means. Finally, the third approach is based on the knowledge of the **experimental behavior** of these materials, knowledge that is built on the author's personal experience working with these materials and the detailed literature analysis done during this Thesis.

As a result of this work, we could prove that **in certain materials**, those containing nanoparticles that can be modelled as ellipses with neglectable electrical resistance compared with inter-particle junctions, **there exists a certain concentration definition under which the relationship between conductivity and concentration does not depend on the geometrical details of the nanoparticles**. This is an interesting result with theoretical and practical implications.

A key parameter in the description of transport in these materials is the so-called **transport exponent**. The experimentally determined values for this parameter have shown some deviations with respect to

Percolation Theory predictions, which has given rise to some controversy and the proposal of new theories trying to explain the deviations —new theories that have not been validated yet.

Based on the experimental knowledge of the candidate and an extensive literature review, a critical analysis of the methodologies used for the obtention of the transport exponent was carried out. The analysis deals mainly with carbon nanotubes and graphene-related materials, paying special attention to the later ones. This work shows that **there is a set of sources of experimental errors that could explain a large part of the reported deviations.** Furthermore, we provide **an evaluation of the importance of each source of error and guidelines to improve the methodology.**

AGRADECIMIENTOS

Ahora que el barco ya ve puerto, tras un viaje que reconozco duro —un viaje en el que he aprendido a partes iguales de navegación y de mí mismo, y realizado a base de muchas horas ganadas al reloj, a expensas del descanso, de otras opciones de ocio, y de tiempo con los míos—. Ahora, es el momento de hacer una de las cosas más dulces, expresar mi gratitud a quienes me han ayudado.

Este proyecto de Tesis surgió de la voluntad de embridar mi curiosidad y propensión al estudio, que se materializaban en multitud de prospecciones aisladas y efímeras —y por efímeras, necesariamente poco profundas—, en un proyecto formativo e investigador coherente y de mayor profundidad.

Por suerte, esta voluntad, casi necesidad, se encontró con un Director dispuesto a guiarla. Este encuentro no fue casual y por ello agradezco a mi empresa, ArcelorMittal, y en particular a mis superiores en aquel momento, el haber promovido que ambas partes nos embarcáramos en él.

Siguiendo con el capítulo de antecedentes y causas, quiero expresar mi agradecimiento a cada uno de los buenos profesores que he tenido —ni tantos, ni tan pocos—. No puedo dejar de acordarme nominalmente y en orden de llegada, de Antonio Miranda, de Avelino Álvarez y de Fermín Fernández, ejemplos inmejorables de lo que un *maestro* debe ser. Ellos estimularon mi interés por la ciencia, mi confianza y se molestaron en preparar los mimbres para lo que pudiese venir después.

Acercándonos al presente, quiero también acordarme de mis compañeros. En el mundo académico, los integrantes de la Unidad de Modelización Hidro-Geofísica y ensayos no destructivos, con quienes, por mi dedicación a tiempo parcial a este proyecto, no he compartido tanto tiempo como me hubiera gustado, pero que siempre han hecho lo posible por echarme una mano. Especial mención merece David Rubio, con quien he tenido múltiples e instructivas discusiones en torno al modelado numérico y a los estudios de doctorado en general —a veces engrasadas por el aceite de la línea de decapado—. En el ámbito profesional, debo gratitud a mis compañeros del área de Nanomateriales, de los que tanto aprendí, o al menos, eso intenté. También debo gratitud a Pablo García, compañero en el Área de Inteligencia Artificial, quien desinteresadamente se avino a discutir conmigo sobre integrabilidad numérica, simbólica y sobre volúmenes de exclusión; discusiones que me resultaron muy útiles y sugestivas.

Uno de los aspectos más enriquecedores de esta Tesis ha sido el contacto con el Profesor Isaac Balberg, quien supo identificar el potencial de nuestros primeros resultados investigadores y ayudó a conducir parte de este trabajo. Pese a ser él una de las figuras más destacadas en su ámbito de conocimiento y nosotros unos recién llegados a la temática, siempre nos trató *como a iguales*, en discusiones en las que primaba la solidez de los razonamientos y no las jerarquías implícitas. Agradezco y valoro su actitud y su guía, y me congratulo de haber podido disfrutar de la interacción con él.

Es ahora el turno de Paulino Fernández, un director con aromas de *sensei* que, al igual que estos usan las artes marciales casi como excusa para enseñar una filosofía de vida, ha aprovechado el pretexto concreto de esta Tesis para transmitirme lecciones importantes de metodología investigadora, de filosofía de la ciencia y el conocimiento, y de tantos otros temas. Le agradezco, no sólo pero sí especialmente, su humildad sincera y la confianza que desde el inicio me ha brindado.

A mis padres, quienes, desde el principio, además de brindarme un cariño y apoyo inmensos —lo más importante—, se preocuparon de alimentar mi curiosidad, potenciar mi confianza y autoexigencia, y de hacer cuanto estaba en su mano para ayudarme a crecer y progresar. Es difícil exagerar hasta qué punto soy deudor de la lucidez y entrega con la que me criaron.

A Lorena, por su cariño, apoyo y comprensión; por hacer, como consigue con todo, que la vida sea mejor y más fácil. Este proyecto, que ella no eligió, la ha obligado a realizar sacrificios que siempre se ha tomado con paciencia y humor. Por ello —y así lo siento de forma sincera— esta Tesis también es en parte suya.

Lorena, mis padres, el resto de nuestra familia y los amigos, son el combustible que lo mantiene todo en marcha. Sin ellos, todo se vaciaría de sentido, incluido este proyecto. En esa línea, gracias también a Diego, que llegó cuando esta Tesis estaba ya muy avanzada, y que, sin necesidad de esforzarse demasiado, con sus sonrisas y miradas de alto octanaje, ha alimentado los últimos pasos

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1 Motivación y Enfoque Metodológico	2
1.2 Objetivos y Aportaciones	7
1.3 Estructura del Documento	11
2. Nanocompuestos Conductores de Matriz Polimérica con Nanocargas de Gran Relación de Aspecto	13
2.1 Nanocompuestos Conductores de Matriz Polimérica	14
2.2 Nanocompuestos con Cargas de Alta Relación de Aspecto	20
2.2.1 Nanocompuestos Grafénicos	20
2.2.2 Nanocompuestos de CNTs y Nanofibras Metálicas	22
2.2.3 Factores que influyen en la Conductividad Eléctrica del Nanocompuesto	23
2.3 Transporte Eléctrico en Nanocompuestos Conductores de Matriz Aislante	25
2.3.1 Mecanismos de Transporte: intrapartícula e interpartícula	25
2.3.2 Modelado de la Conducción entre Partículas por Efecto Túnel	28
3. Aplicación de la Teoría de la Percolación al Modelado del Transporte Eléctrico en Nanocompuestos Desordenados	31
3.1 Introducción	34
3.1.1 ¿Qué es la Percolación?	34
3.1.2 Conceptos Básicos	40
3.2 Elementos Fundamentales de la Teoría de la Percolación (Enfoque Discreto)	47
3.2.1 Estructura de los <i>Clústeres</i> en el Entorno del Umbral de Percolación. Estructura Fractal	48
3.2.2 La <i>Longitud de Correlación</i> y el Fenómeno de <i>Cross-Over</i> asociado	51
3.2.3 Funciones de Escalado y <i>Universalidad</i>	58
3.2.4 Percolación en Sistemas Finitos y Escalado	61
3.2.5 Percolación en Retículas, Redes Aleatorias y Percolación Continua	65
3.3 Percolación Continua: Fundamentos Geométricos	68
3.3.1 Conceptos Geométricos Básicos: modelos de interacción geométrica y definiciones de concentración	68

3.3.2	Topología Conectiva de la Red: descriptor fundamental, invarianza finita y mapeo a redes discretas	71
3.4	Transporte Eléctrico en Nanocompuestos: Modelos basados en Percolación en Retícula ...	75
3.4.1	Red Resistiva Aleatoria (<i>Random Resistor Network</i>)	75
3.4.2	Estructural Conductiva del Clúster Percolativo: El modelo LNB y el exponente universal de transporte	77
3.5	Transporte Eléctrico en Nanocompuestos: Modelos basados en Percolación Continua.....	81
3.5.1	Modelos con una Resistencia de Enlace No Homogénea	83
3.5.2	Modelos con Distribuciones Potenciales Divergentes de Conductancia: una posible fuente de no universalidad en el exponente de transporte	84
3.5.3	Modelado Percolativo de Sistemas con Transporte por Efecto Túnel	87
3.5.4	Evolución del Exponente de Transporte al alejarse del Umbral de Percolación: otra posible fuente de no universalidad.....	90
3.5.5	Técnicas de Obtención del Exponente de Transporte.....	95

4. Modelado Numérico del Transporte Eléctrico en Nanocompuestos Desordenados ...99

4.1	Enfoque de Modelado: Aspectos Generales.....	101
4.1.1	Modelado Probabilístico	101
4.1.2	Dimensionalidad del Medio	102
4.1.3	Dominio Computacional, Condiciones de Frontera y Condición de Percolación	103
4.1.4	Modelado de Inclusiones Conductoras: Geometría y Condiciones de Contacto	104
4.1.5	Modelo Eléctrico: principales características de la Red de Parámetros Concentrados.....	105
4.1.6	Estructura General y Lógica del Código Numérico	110
4.2	Generación del Modelo Geométrico del Medio. Caso SC.....	113
4.2.1	Inicialización del Dominio	113
4.2.2	Bucle de Poblado: Distribución de propiedades de las partículas.....	113
4.2.3	Bucle de Poblado: Comprobación de contacto con los límites del dominio	116
4.2.4	Bucle de Poblado: Comprobación de contacto entre elipses	118
4.2.5	Descripción de la Conectividad del Medio	125
4.2.6	Descripción de la Concentración de Partículas en el Medio	127
4.2.7	Representación Geométrica	129
4.2.8	Ejemplos de Generación Geométrica en Caso SC	133
4.3	Generación del Modelo Geométrico. Caso HCSS.....	143

4.3.1	Bucle de Poblado: Distribución de propiedades de las partículas.....	146
4.3.2	Bucle de Poblado: Comprobación de contacto entre elipses	150
4.3.3	Ejemplo de generación geométrica en caso HCSS	152
4.4	Solución del Problema de Transporte	159
4.4.1	Asunciones Relativas al Problema de Transporte y Modelo Planteado.....	159
4.4.2	Estructura General del Código de Resolución del Problema Dinámico.....	160
4.4.3	Resolución del Problema Dinámico	161
4.4.4	Representación de Variables Dinámicas	169
4.5	Cómputo de Umbrales de Percolación y del Exponente de Transporte	177
4.5.1	Metodología de Cómputo de Umbrales de Percolación	177
4.5.2	Metodología de Obtención de Exponentes de Transporte.....	179
5.	Estudio de la Influencia de la Excentricidad de la Carga en el Transporte Eléctrico de Compuestos Desordenados	184
5.1	Introducción y Antecedentes	186
5.2	Métodos Numéricos	190
5.3	Resultados y Discusión.....	193
5.3.1	Umbral de Percolación y Exponente asociado a la Longitud de Correlación	193
5.3.2	Estudio del Transporte Eléctrico bajo varias Definiciones de Concentración: Invarianza ante la Excentricidad.....	195
5.3.3	Propiedades Geométrico-Dinámicas: Invarianza frente a la Excentricidad de las Variables Normalizadas.....	202
5.3.4	Aplicación de la Teoría de los Volúmenes de Exclusión al Caso de Inclusiones Elípticas: expresión cuasi-analítica para $A_{ex}(\theta)$ y nueva correlación entre $\langle B_C \rangle$ y momentos de orden superior de A_{ex}	204
5.4	Resumen y Conclusiones	212
6.	Crítica de la Metodología de Caracterización Experimental y su Impacto en el Exponente de Transporte	215
6.1	Metodología de Selección de los Factores a Estudiar	217
6.2	Análisis en detalle de los Principales Factores que podrían introducir Error en la Determinación del Exponente de Transporte	223
6.2.1	Efecto de los Electrodo y Sondas de Medida	223

6.2.2 Errores asociados al uso de una Variable Independiente Errónea en el Ajuste de la Curva Percolativa	233
6.2.3 Efectos de fijar erróneamente el Umbral de Percolación antes del Ajuste de la Curva Percolativa	251
6.2.4 Efecto de la Anisotropía en la Orientación de la Nanocarga	270
6.2.5 Caracterización de Sistemas con Efectos de Medio Finito Relevantes	282
6.2.6 Efecto de la Variabilidad Experimental no reflejada en los Datos	290
6.3 Posible Efecto de los Errores Analizados en el Paisaje de Exponentes de Transporte Publicados	308
7. Conclusiones Generales y Futuras Líneas de Investigación	320
ANEXOS	329
A. Cálculos asociados a la aplicación de la Teoría de los Volúmenes de Exclusión al Caso de Inclusiones Elípticas	330
B. Datos Experimentales de la Gráfica de Exponentes de Transporte	343
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	345

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Evolución habitual de la conductividad con la concentración de la carga en nanocompuestos conductores de matriz aislante	15
Figura 3.1. (Izquierda) Retícula rectangular que representa el dominio correspondiente al nanocompuesto conductor bidimensional. (Derecha) Representación del nanocompuesto donde los nodos conductores conectados entre sí se modelan como un enlace activo.....	35
Figura 3.2. Representación de un medio de $L = 100$ y $p = p_c = 0,5$	36
Figura 3.3. Representación del clúster percolativo en un medio con $L = 1000$ y $p = p_c = 0,5$	37
Figura 3.4. Representación esquemática de los casos de percolación nodal (izquierda) y percolación de enlace (derecha) para una $p = 0,6$ en ambos casos.....	41
Figura 3.5. Sistema percolativo discreto con percolación de enlace de dimensiones 15×15 y $p = 0,53$, donde se considera únicamente la percolación en la dirección horizontal	45
Figura 3.6. Clúster percolativo en un medio de dimensión 1000×1000 en un caso de percolación de enlace a $p = p_c = 0,5$. 50	
Figura 3.7. Medio percolativo con $p = 0,47 < p_c$ y dimensiones 40×40	52
Figura 3.8. Medio percolativo con $p = 0,53 > p_c$ y dimensiones 40×40 . (Arriba) Se representan solo los enlaces activos, todos en color rojo. (Abajo) Aquí se representa en rojo y línea fina los enlaces activos, y en línea gruesa y en diferente color se resaltan los aglomerados de enlaces inactivos (zonas blancas o vacías en la figura de arriba)..	54
Figura 3.9. Probabilidad de percolación, Π , como función de la concentración, η , para varios tamaños de dominio en un caso de percolación continua de discos en 2D	62
Figura 3.10. Imagen extraída de la Figura 3.1 de [109] en la que se muestra un medio percolativo al que se aplica el modelo del queso suizo. (Izquierda) Imagen del medio en el que se resaltan las porosidades esféricas no conductoras. (Derecha) Representación en que se destaca en dorado la estructura conductora y la teselación de Voronoi asociada, que sirve como modelo discreto al que se puede mapear la realidad continua.....	66
Figura 3.11. Posibles formas de modelar la interacción entre partículas. (Izquierda) Modelo de núcleo blando, donde se permiten solapamiento total entre partículas. (Centro) Modelo de núcleo duro, donde dos partículas no puede interpenetrarse, y por tanto sólo es posible el contacto tangente entre ambas. (Derecha) Modelo de núcleo duro y envolvente blanda, donde se permite solapamiento parcial entre partículas.....	69
Figura 3.12. Representación de modelo conductivo en medio percolativo bidimensional de tamaño L	76
Figura 3.13. (Izquierda) Representación esquemática del modelo de conexiones y nodos (links and nodes). (Derecha) Representación del más realista modelo de conexiones, nodos y amasijos (links, nodes and blobs; LNB model).	78
Figura 3.14. Exponente de transporte local obtenido de la curva $\sigma = \sigma(\eta)$ y su dependencia de la distancia relativa al umbral de percolación.	90
Figura 3.15. Evolución del exponente de transporte local con la densidad de partículas por unidad de área (n) para diferentes valores del cociente G_s/G_j , según Ec. 3.51	92
Figura 4.1. Esquema del dominio computacional que representa al nanocompuesto.....	103
Figura 4.2. (Arriba) Representación geométrica de un nanocompuesto simple asumiendo la hipótesis de núcleo blando. El sombreado gris representa la matriz polimérica. (Abajo) Modelo de parámetros concentrados correspondiente.	107

Figura 4.3. Flujo habitual del código cuando se desean obtener las propiedades dinámicas y geométrico-dinámicas de un medio a la concentración x	110
Figura 4.4. Representación de situación singular en la comprobación de cortes con bordes del dominio.	118
Figura 4.5. Diagrama de Flujo del proceso de comprobación de intersecciones entre la partícula introducida (k-ésima) y las ya existentes en el dominio.	119
Figura 4.6. Método para verificar la existencia de una recta separadora. Aquí se verifica si la recta que contiene a los vértices $V_{1,1}$ y $V_{1,4}$ es separadora.	122
Figura 4.7. Relación entre ϕ y η obtenida para el caso de discos ($e = 0$)	128
Figura 4.8. Representación de un medio percolativo empleando el contorno de las elipses	131
Figura 4.9. Representación de un medio percolativo rellenando el interior con el color que corresponda y representando el contorno en negro	132
Figura 4.10. Representación de un medio percolativo rellenando el interior con el color que corresponda	133
Figura 4.11. Medio con distribución en la geometría de las partículas, con variabilidad tanto en el semieje mayor como en la excentricidad (ver descripción de parámetros del Caso 1). La concentración alcanzada es $\phi = 0,65$	135
Figura 4.12. Imagen ampliada del medio del Caso 1 (representado de forma completa en Figura 4.10) centrada en la frontera entre los clústeres rojo y azul.	136
Figura 4.13. Imagen de detalle del área señalada con el marco dorado en la Figura 4.12.....	137
Figura 4.14. Medio con distribución en la geometría de las partículas, con variabilidad tanto en el semieje mayor como en la excentricidad (ver descripción de parámetros del Caso 2). La concentración de partículas es $\phi = 0,65$	138
Figura 4.15. Imagen ampliada del medio del Caso 2 (representado de forma completa en Figura 4.14) para facilitar la visualización de los detalles microscópicos.....	139
Figura 4.16. Representación conjunta de medios del Caso 2. (a) $\phi = 0,8\phi_c$. (b) $\phi = 0,95\phi_c$. (c) $\phi = 0,99\phi_c$. (d) $\phi = \phi_c$. (e) $\phi = 1,01\phi_c$. (f) $\phi = 1,05\phi_c$	141
Figura 4.17. Diagrama de flujo del algoritmo de introducción de partículas en el modelo HCSS.....	148
Figura 4.18. Diagrama de flujo del proceso de comprobación de contacto entre partículas (sombreado en azul; correspondiente con zona también sombreada en azul en Figura 4.17) e interacción con el resto del algoritmo.....	150
Figura 4.19. Representación del medio completo de dimensiones $L_x = L_y = 30.000$ con partículas siguiendo el modelo de contacto HCSS.	153
Figura 4.20. Imagen de detalle del medio en el entorno del clúster verde.	154
Figura 4.21. Distribución de tamaños de semieje mayor	155
Figura 4.22. Distribución de excentricidades	156
Figura 4.23. Distribución de la posición del centro de la elipse (abajo coordenada horizontal, arriba coordenada vertical) ...	157
Figura 4.24. Distribución de orientaciones de las elipses.....	158
Figura 4.25. Esquema eléctrico en el entorno de una partícula interior k (resaltada en dorado) junto con la Ley de Kirchhoff de las Corrientes aplicada a esa partícula.	162
Figura 4.26. Distribución de valores de corrientes de enlace (normalizadas por la corriente máxima en el sistema). La forma de la distribución mostrada es la típica de este tipo de sistemas percolativos.	167

Figura 4.27. Medio percolativo empleado para ejemplificar las opciones de visualización de variables dinámicas ($a = 200$, $e = 0,9428$, $L_x = L_y = 60.000$, $\phi = 1,005\phi_c$)	170
Figura 4.28. Representación 3D de la distribución de tensiones cuando los electrodos se establecen en los márgenes izquierdo y derecho del medio representado en la figura anterior	171
Figura 4.29. Representación 2D de la distribución de tensiones cuando los electrodos se establecen en los márgenes izquierdo y derecho del medio representado en la Figura 4.27	172
Figura 4.30. Representación de la distribución de corrientes en un medio con la geometría mostrada en la Figura 4.27. Se ha establecido un umbral de corte de 0,01% de la corriente máxima que circula por el sistema. La escala de colores representa la magnitud de la corriente circulante en términos porcentuales respecto a la corriente máxima en el sistema.	174
Figura 4.31. Representación ampliada de la región recuadrada en la Figura 4.30, correspondiente con la región [1.000; 2.000] x [4.000; 5.000] de la misma.....	175
Figura 4.32. Probabilidad de percolación para el caso $e = 0$ para diferentes tamaños de dominio ($L/2a$)	178
Figura 4.33. (Izquierda) Representación del flujo de cálculo habitual cuando se busca como resultado final obtener los parámetros dinámicos y geométrico-dinámicos a una determinada concentración. (Derecha) Adaptación de la metodología anterior para obtener de forma eficiente los valores de conductividad necesarios para el cálculo del exponente local de transporte	181
Figura 5.1. (Izquierda) Realización del medio para $e = 0,99$ para $\phi = \phi_c$. Este sistema solo presenta percolación vertical. Los tres principales clústeres aparecen resaltados en color, el resto de las partículas se muestran en negro. (Derecha) Representación de las corrientes eléctricas que fluyen a través del aglomerado percolativo.....	190
Figura 5.2. (Arriba) Probabilidad de percolación para el caso $e = 0$ para diferentes tamaños de dominio ($L/2a$). (Abajo) Ajuste que permite la determinación del umbral de percolación para el caso $e = 0$	193
Figura 5.3. Exponente de transporte local obtenido de la curva $\sigma = \sigma(\phi)$ y su dependencia de la distancia relativa al umbral de percolación. La línea sólida se corresponde con el valor universal del exponente en 2D (1,3).	196
Figura 5.4. Exponente de transporte local obtenido de la curva $\sigma = \sigma(\eta)$ y su dependencia de la distancia relativa al umbral de percolación	197
Figura 5.5. Evolución del prefactor (expresado en unidades arbitrarias) como función de la concentración normalizada.	198
Figura 5.6. Conductividad efectiva (unidades arbitrarias) como función de la concentración normalizada.....	199
Figura 5.7. (Arriba) Densidad de partículas pertenecientes a la columna vertebral del clúster percolativo normalizada por la densidad de partículas crítica, n_c . (Abajo) Densidad de enlaces o conexiones en la columna vertebral del clúster percolativo normalizada por la densidad de enlaces crítica, n_{jc}	202
Figura 5.8. Perímetro del Área de Exclusión para el caso de elipses idénticas de $e = 0,99$ y orientaciones relativas de $\pi/6$, $\pi/3$ y $\pi/2$	205
Figura 5.9. Representación de dos elipses idénticas tangentes. El desplazamiento del centro de B manteniendo la tangencia describe el contorno de la región de exclusión (cuya área es precisamente el área de exclusión).	206
Figura 5.10. Área de exclusión normalizada como función de θ para cuatro excentricidades diferentes.	207
Figura 5.11. Área de exclusión normalizada como función de $\sqrt{1 - e^2 \cos^2 \theta}$ para diferentes excentricidades. El caso $e = 0$ correspondería con un único punto, por lo que no ha sido representado.....	208
Figura 5.12. Relación entre los valores de $\langle B_c \rangle$ [106] y los correspondientes valores de $RSD[A_{exrel}]$. Como puede verse, la relación queda perfectamente descrita por una ley parabólica.	210

Figura 6.1 Histograma del tamaño lateral en una muestra de óxido de grafeno reducido medido mediante microscopía SEM	218
Figura 6.2. (Izquierda-Arriba) Mezclador Silverson de alta cizalladura. (Izquierda-Abajo) Equipo piloto de mezclador toroidal Dispermat. (Derecha-Arriba) Calandra de alta cizalla. (Derecha-Abajo) Mezclador de termoplásticos basado en tornillo sin fin doble.....	219
Figura 6.3. Ejemplos de posibles geometrías generables. La variedad es inmensa, aquí se muestran algunas con las que el autor ha trabajado. (Izquierda) Diferentes diseños de recubrimiento optimizados para varias aplicaciones. (Derecha) Dos vistas de geometría de cubo impreso en 3D a partir de filamentos con carga grafénica.	220
Figura 6.4. Ejemplos de equipos de medida de resistencia de precisión. (Arriba) Multímetro de precisión FLUKE 8846A. (Abajo) SMU KEITHLEY 2450 que permite medir resistencia bajo condiciones prefijadas de alimentación	221
Figura 6.5. Algunas de las geometrías de sonda de ohmímetro más habituales. Estas sondas no serían adecuadas para la caracterización directa de los materiales a estudio.	224
Figura 6.6. Ejemplo de sonda de superficie con electrodos de material polimérico conductor. Existe una amplia oferta de tamaños y geometrías.....	225
Figura 6.7. Representación de la caracterización de una muestra (paralelepípedo azul) en el que se han aplicado unos electrodos (superficies plateadas) que permite la conexión íntima con el instrumental de medida (cables y multímetro, en negro).....	225
Figura 6.8. Valores de conductividad para diferentes concentraciones másicas de los nanocompuestos fabricados a partir de MWCNTs prístinos (P-MWCNTs) (izquierda) y de MWCNTs ligeramente oxidados (O-MWCNTs) (derecha) por Wang et al. [14]	227
Figura 6.9. Valores de conductividad frente a distancia al umbral de percolación en escala doblemente logarítmica. Los valores se corresponden con los nanocompuestos de MWCNTs prístinos (P-MWCNTs) (izquierda) y MWCNTs ligeramente oxidados (O-MWCNTs) (derecha) fabricados por Wang et al. [14].....	228
Figura 6.10. Valores de exponente de transporte para diferentes rangos de concentración en masa (P-MWCNTs, izquierda, y O-MWCNTs, derecha, [14])	229
Figura 6.11. Relación entre concentración en volumen y concentración en masa para diferentes ratios de densidades de las nanopartículas y la matriz	237
Figura 6.12. Relación entre concentración en volumen y concentración en masa para un rango de concentraciones en masa típicamente empleado en nanocompuestos grafénicos.....	238
Figura 6.13. Exponente de transporte obtenido al realizar el ajuste en términos de concentración en masa en un material con curva percolativa universal en 3D ($t = 2$), para diferentes valores de ρ_{np}/ρ_{pot} y diferentes extensiones del intervalo de ajuste	240
Figura 6.14. Valores de exponente de transporte obtenidos para un material de exponente real universal ($t = 2$ en 3D) al suponer erróneamente una $\rho_{np} = 2,26 \text{ g/cm}^3$ para diferentes valores de ρ_{np} real. En este caso la densidad de la matriz polimérica es $1,5 \text{ g/cm}^3$	244
Figura 6.15. Valores de exponente de transporte obtenidos para un material de exponente real universal ($t = 2$ en 3D) al suponer erróneamente una $\rho_{np} = 2,26 \text{ g/cm}^3$ para diferentes valores de ρ_{np} real. En este caso la densidad de la matriz polimérica es $0,9 \text{ g/cm}^3$	245
Figura 6.16. Valores de exponente de transporte obtenidos para un material de exponente real universal ($t = 2$ en 3D) al suponer erróneamente una $\rho_{np} = 1 \text{ g/cm}^3$ para diferentes valores de ρ_{np} real. En este caso la densidad de la matriz polimérica es $1,5 \text{ g/cm}^3$	247

Figura 6.17. Valores de exponente de transporte obtenidos para un material de exponente real universal ($t = 2$ en 3D) al suponer erróneamente una $\rho_{np} = 0,1$ g/cm ³ (arriba) y una $\rho_{np} = 0,01$ g/cm ³ (abajo) para diferentes valores de ρ_{np} real. En este caso la densidad de la matriz polimérica es 1,5 g/cm ³	248
Figura 6.18. Gráfico de conductividades superficiales frente a concentración extraído del artículo [152] (correspondiente con su Figura 3). En él se muestra la metodología empleada para estimar el umbral de percolación.....	253
Figura 6.19. Gráfico de conductividad frente a concentración extraído del artículo de Kim et al. [183], donde puede observarse la metodología empleada para calcular el umbral.....	254
Figura 6.20. Curva de percolación reproducida de la tesis de R. Moriche [179]. En esta curva se muestran resultados para nanoplatelets de grafeno funcionalizados con grupos amino.....	255
Figura 6.21. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 5% superior al real.....	258
Figura 6.22. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 10% superior al real.....	259
Figura 6.23. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 20% superior al real.....	260
Figura 6.24. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 50% superior al real.....	261
Figura 6.25. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 100% superior al real.....	262
Figura 6.26. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 5% inferior al real.....	263
Figura 6.27. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 10% inferior al real.....	264
Figura 6.28. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 20% inferior al real.....	264
Figura 6.29. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 50% inferior al real.....	265
Figura 6.30. Representación esquemática de la evolución de las conductividades en la dirección en que se alinea la carga y en una ortogonal a esta, así como del cociente de ambas, para los tres casos discutidos por Celzard et al.....	274
Figura 6.31. Representación de las posibles situaciones que, incluso en los casos a) y b), podrían dar lugar a exponentes aparentemente isotrópicos (Figura 3 de [196]).....	276
Figura 6.32. Valores de conductividad frente a concentración de los datos experimentales de nanocompuestos de GNPs embebidos en matriz epoxídica obtenidos por de Wu et al. [154].....	278
Figura 6.33. Ajuste de los datos de conductividad frente a concentración de Wu et al. [154] empleando una ley potencial y realizando el ajuste de forma separada. En este caso, un umbral diferente es obtenido para cada dirección espacial.....	279
Figura 6.34. Ajuste de los datos de conductividad frente a concentración de Wu et al. [154] empleando una ley potencial y realizando el ajuste de forma conjunta. En este caso, el mismo umbral de percolación es asumido en ambas direcciones.....	280
Figura 6.35. Calandra de alta cizalla como la empleada en la obtención de los materiales aquí analizados.....	294
Figura 6.36. Medidas de conductividad frente a concentración para muestras experimentales propias de rGO disperso en resina epoxídica.....	295

Figura 6.37. Gráfica conductividad-concentración en el entorno de las medidas a concentración 0,5 y 0,6%	296
Figura 6.38. Gráfica de conductividad-concentración incluyendo las medidas del nuevo lote a una concentración en peso del 0,6%, representadas estas últimas en verde y amarillo	297
Figura 6.39. Promedio y desviación típica para las medidas tomadas en cada lote (azul) en la primera tanda y del conjunto de los dos lotes fabricados al 0,6% de concentración másica (amarillo)	298
Figura 6.40. Valores experimentales de conductividad frente a concentración que permiten intuir una gran variabilidad en el proceso (reproducidos con permiso editorial del trabajo de Wang et al. [6])	299
Figura 6.41. Distribuciones del exponente de transporte para en el caso en que se asume que la distribución de conductividades presenta la variabilidad intralote observada en nuestros datos	301
Figura 6.42. Distribuciones del exponente de transporte para en el caso en que se asume que la distribución de conductividades presenta una variabilidad interlote compatible con lo observado en nuestros resultados	303
Figura 6.43. Valores experimentales del exponente de transporte representados frente a la concentración másica crítica....	308
Figura 6.44. Valores experimentales del exponente de transporte y estimación de desviaciones posibles asociadas al efecto de los electrodos o sondas de medida.....	309
Figura 6.45. Valores experimentales del exponente de transporte y estimación de desviaciones posibles asociadas al efecto de fijar erróneamente el umbral de percolación antes del ajuste de la curva percolativa.	312
Figura 6.46. Valores experimentales del exponente de transporte y estimación de desviaciones posibles asociadas al efecto de la anisotropía en la orientación de las nanopartículas.	313
Figura 6.47. Valores experimentales del exponente de transporte y estimación de desviaciones potenciales asociadas al efecto de una variabilidad experimental no adecuadamente reflejada en los datos.	315
Figura A.1. Representación de dos inclusiones elípticas idénticas tangentes, donde se muestran las relaciones geométricas necesarias para particularizar la Ec. A.3 al caso bajo estudio.	330
Figura A.2 (Izquierda) A_{ex}/A_{ellip} como función de θ para diferentes excentricidades. (Derecha) A_{ex}/A_{ellip} como función de $\cos^2\theta$	332
Figura A.3. (Izquierda) A_{ex}/A_{ellip} como función de $\sqrt{1 - e^2 \cos^2\theta}$ para diferentes excentricidades. (Derecha) A_{ex}/A_{ellip} como función de $\sqrt{1 - \cos^2\theta}$	335
Figura A.4. (Izquierda) Pendiente de la recta obtenida en el ajuste lineal de $A_{ex}/A_{ellip}(\sqrt{1 - e^2 \cos^2\theta})$, como función de la relación de aspecto. (Derecha) Ordenada en el origen para el mismo ajuste, también como función de la relación de aspecto.	336
Figura A.5. (Izquierda) $Var[A_{ex_{rel}}]$ para elipses de diferentes relaciones de aspecto. (Derecha) $RSD[A_{ex_{rel}}]$ para elipses de diferentes relaciones de aspecto.	338
Figura A.6. Relación entre $\langle B_c \rangle$ y $RSD[A_{ex_{rel}}]$ para elipses isotrópicas con solapamiento para un buen número de relaciones de aspecto en el intervalo [1; 500]	339

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Valores de umbral de percolación para varios tipos de retícula	43
Tabla 3.2. Comportamiento de algunas magnitudes percolativas en el intervalo $[p_c, 1]$	46
Tabla 3.3. Exponentes críticos para $d = 2, 3, 4$ y 5 , así como para Redes de Bethe. Los exponentes enteros o expresados en forma de fracción se corresponden con valores exactos (algunos no demostrados formalmente)	60
Tabla 5.1. Umbrales de percolación y valores del exponente asociado a la longitud de correlación para varios valores de excentricidad	194
Tabla 6.1. Listado de valores de $(x_0 - x_c^{est})/x_c^{est}$ y $(x_n - x_c^{est})/(x_0 - x_c^{est})$ para un conjunto amplio de ejemplos experimentales encontrados en la literatura.....	266
Tabla 6.2. Valores de exponente de transporte estimado y porcentaje de error respecto al asumido como real ($t = 2$) obtenidos en ajustes por una ley potencial percolativa partiendo de umbrales de percolación con diferentes niveles de error. Se han tomado rangos de concentración (definidos por $(x_0 - x_c^{est})/x_c^{est}$ y $(x_n - x_c^{est})/(x_0 - x_c^{est})$) presentes en resultados experimentales disponibles en la literatura, con la intención de dar una imagen representativa de los valores de error en el exponente de transporte que podrían llegar a producirse.....	267
Tabla 6.3. Exponentes de transporte obtenidos en nanocompuestos de nanocarga gráfenica orientada de forma anisotrópica. En aquellos casos en los que con los mismos constituyentes se ha fabricado también un nanocompuesto isotrópico, los valores de exponte se aportan con finalidad comparativa.....	271
Tabla 6.4. Valores de los parámetros de la curva potencial para los casos de ajuste separado y conjunto sobre los datos de Wu et al. [154].	280
Tabla 6.5. Relación de tamaños de partícula (dimensión característica) y dimensión del medio (tomando la relevante en los procesos de caracterización empleados) en un conjunto de artículos de la literatura en nanocompuestos.....	285
Tabla 6.6. Percentiles de la distribución de exponentes de transporte para el caso en que se asume que la distribución de conductividades presenta una variabilidad interlote compatible con lo observado en nuestros resultados.	304
Tabla 6.7. Percentil 5 y 95 de la distribución de exponentes de transporte obtenida si en un caso con valor de referencia (el que se obtendría si no consideramos de forma explícita la variabilidad existente) universal se diese la misma dispersión que la observada en nuestros datos experimentales.....	316
Tabla A.1. Valores de A_{ex}/A_{ellip} obtenidos a partir de las simulaciones de MC para elipses (primera fila) comparados con los valores procedentes de dos cálculos puramente geométricos: la relación analítica dada por la Ec. A.2 (segunda fila) y la integración numérica de la expresión dada en la Ec. A.14.	329

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Este primer capítulo busca introducir las líneas generales que definen este trabajo, que pueden resumirse en la respuesta a tres preguntas: en qué consiste el trabajo de investigación realizado, en qué contexto y con qué métodos se desarrolló, y cuáles son las principales razones que nos llevaron a realizarlo.

Con ese fin, en primer lugar se presentarán las motivaciones que animaron la realización de este trabajo y el enfoque metodológico seguido en el mismo. Se cubren de forma conjunta porque parte de las motivaciones que propiciaron el origen de este trabajo no solo explican los objetivos investigadores perseguidos, sino también el enfoque metodológico empleado.

A continuación, se presentan de forma detallada y jerarquizados los objetivos de esta Tesis y se adelantan las principales aportaciones de esta.

Se termina el capítulo con una breve descripción de la estructura del resto del documento, con la única finalidad de proporcionar al lector una visión previa del mismo que pueda ayudarle a organizar su lectura.

1.1 MOTIVACIÓN Y ENFOQUE METODOLÓGICO

Históricamente, la evolución y el bienestar de las sociedades ha dependido en gran medida de la capacidad de las mismas para crear y manipular materiales que cubriesen sus necesidades¹. Precisamente por su vital importancia como catalizador de desarrollo, el campo de la Ciencia y Tecnología de los Materiales ha sido un ámbito de investigación muy activo, sostenido por una importante inversión de recursos, desde la primera mitad del siglo pasado.

En el marco de esa búsqueda de nuevos materiales con propiedades únicas, en el año 1959 el extraordinariamente original R. Feynman dio una conferencia titulada *There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics* [1] invitando a explorar las posibilidades de la materia en las escalas más pequeñas. Este momento se considera que marca el origen conceptual de la **Nanotecnología**². Desde entonces —y especialmente empujado por la gran atención a nivel científico, económico e institucional que el campo ha despertado en las últimas décadas— se han producido importantes avances. Concretamente, se ha conseguido dominar la producción de una amplia variedad de nanomateriales, incluso a grandes volúmenes [2,3], y se ha explorado su integración en diversos sistemas tanto en la escala micrométrica como en la macrométrica³. Una de las **formas de integración** más comunes de los nanomateriales es formando un compuesto, también llamado **nanocompuesto**, en el que las nanopartículas son embebidas en una matriz que puede ser polimérica, cerámica o metálica.

Dentro de este conjunto de nanocompuestos, unos de los más estudiados han sido los **nanocompuestos desordenados**⁴ **formados por nanopartículas conductoras**, como los nanotubos de carbono (CNTs), los nanoalambres metálicos o los materiales grafénicos, **dispersas en una matriz aislante**, habitualmente polimérica.

Estos materiales son interesantes porque, gracias a la excelente conductividad intrínseca de las nanopartículas y a su gran relación de aspecto, pueden alcanzar altas conductividades con concentraciones muy bajas. Esto permite tener materiales que poseen muchas de las propiedades de los materiales poliméricos (como flexibilidad, estabilidad química o incluso transparencia en algunos casos) pero que a la vez tienen una elevada conductividad eléctrica. Esto ha hecho que se hayan encontrado numerosas aplicaciones para los mismos en ámbitos como la electrónica flexible, la sensorica, la optoelectrónica o el almacenamiento de energía [4–7].

¹ Sirva como ejemplo su papel en muchos de los avances tecnológicos ocurridos en el siglo XX, como la revolución del transporte por carretera gracias a la popularización de los automóviles, que no habría sido posible sin el desarrollo de aceros de altas propiedades mecánicas a bajo coste, o en la revolución digital en que llevamos décadas inmersos, que no hubiera sido posible sin el desarrollo de los semiconductores, por citar dos ejemplos.

² Si bien el término fue acuñado unos años más tarde.

³ Sirvan como ejemplo de una aplicación en la escala micrométrica los transistores grafénicos [212] y de una en la escala macrométrica su uso integrado en compuestos de fibra de carbono [213].

⁴ Materiales cuya morfología o propiedades no siguen un patrón regular.

La conductividad eléctrica efectiva de estos materiales, en general su propiedad más relevante, es muy sensible a la geometría de las nanocargas, su dispersión dentro de la matriz y su concentración [8,9]. Llegar a conocer de forma precisa la influencia de estos factores en el comportamiento eléctrico final de los nanocompuestos resulta fundamental, tanto para agilizar la fase de investigación y desarrollo, como para permitir una posterior producción en masa fiable y económica de estos nanocompuestos.

Esto **motiva** uno de los principales objetivos generales de esta Tesis, que es el de **mejorar la comprensión de los fenómenos de transporte eléctrico en estos nanocompuestos desordenados** y, en especial, contribuir a esclarecer la influencia de factores como la concentración, la geometría o la distribución de las nanopartículas.

Por ser los que más nivel de atención han recibido y más desarrollo han alcanzado en las últimas décadas, tiene sentido centrarse en los nanocompuestos con cargas carbonosas de alta relación de aspecto como los nanotubos de carbono o los materiales grafénicos, y prestaremos especial atención a estos últimos, que son los más conectados con la experiencia del autor como se comentará a continuación.

Por su relación con las motivaciones primarias de este trabajo y con la estrategia metodológica seguida, es importante mencionar **dos circunstancias** sin cuya concurrencia esta Tesis no hubiese sido desarrollada, o al menos no de esta forma:

- El autor trabajó durante aproximadamente 5 años en el área de Nanotecnología de ArcelorMittal I+D, años en los que inició estos estudios de doctorado. La familiaridad con la realidad experimental de estos materiales (particularmente con materiales grafénicos, aunque también puntualmente con otras nanopartículas, como CNTs) y con los retos técnicos que presenta su fabricación y explotación comercial fue una de las razones clave que lo animó a estudiarlos en mayor profundidad y tratar de mejorar la comprensión de los mismos.
- Tanto el autor como su director compartían un profundo interés en la herramienta teórica que habitualmente se emplea en el modelado de estos materiales, la Teoría de la Percolación⁵.

Por otro lado, conviene mencionar un **tercer hecho** que, junto con los dos que acabamos de mencionar termina por definir el perfil de esta Tesis: si bien debido a su relevancia práctica e interés científico existen numerosas publicaciones que han tratado de dilucidar las relaciones entre la composición del nanocompuesto y sus propiedades eléctricas mediante caracterizaciones experimentales, modelado

⁵ La Teoría de la Percolación es una rama de la física estadística que busca describir ciertos medios desordenados. En el Capítulo 3 sección 3.1 el lector puede encontrar una introducción relativamente breve a esta materia.

numérico o herramientas teóricas⁶, solo un número muy reducido de trabajos han tratado de abordar el problema desde una aproximación global que involucre conocimiento de estas tres áreas⁷.

El autor y su director consideraron en su momento que era **importante llevar a cabo un estudio aunando el enfoque teórico, numérico y experimental**, pues si bien afrontar un problema desde varios ángulos es, normalmente y con carácter general, una alternativa interesante, en este campo — que parecía relativamente huérfano de ese tipo de enfoque— el beneficio de aplicarla podría ser incluso mayor de lo habitual.

De esta forma, en esta Tesis se han estudiado y modelado los nanocompuestos conductores de matriz aislante apoyándonos en el **marco teórico** que proporciona la **Teoría de la Percolación**. Esta herramienta es idónea para el modelado de medios desordenados⁸ en los que el comportamiento está intrínsecamente condicionado por la conectividad micro y macrométrica entre los constituyentes. En ese sentido, el transporte de energía eléctrica (magnitud extensiva) dentro de nanocompuestos formados por nanopartículas conductoras dispersas en una matriz polimérica encaja adecuadamente con la descripción anterior.

Además, la Teoría de la Percolación es una herramienta **muy versátil** que puede ser aplicada al modelado de una amplia variedad de temáticas, como el flujo en medio poroso, el modelado de propiedades mecánicas y reológicas de polímeros y geles, en modelos de difusión de enfermedades, o para el modelado de reacciones antígeno-anticuerpo, entre otras. Este hecho queda reflejado en las numerosas publicaciones científicas en esta materia⁹.

Por otro lado, la Teoría de la Percolación se conecta con la teoría de los cambios de fase, la física de los sistemas complejos, el fenómeno de la universalidad en dichos sistemas y con una de las áreas más novedosas de la geometría moderna, la geometría fractal —todos ellos aspectos de un **gran interés**

⁶ A modo de ejemplo, mencionar: en lo que respecta a estudios experimentales, [214–216], en lo que se refiere a estudios numéricos, [67,127], y en cuanto a trabajos donde se apliquen herramientas teóricas, [112,121,217].

⁷ La razón para esto probablemente se encuentre, en gran medida, en el hecho de que dos de los enfoques —el teórico y el experimental— están normalmente asociados a perfiles investigadores bastante específicos y relativamente alejados entre sí: los trabajos experimentales son habitualmente realizados por científicos de materiales con carreras investigadores muy orientadas a la síntesis de nanopartículas y nanocompuestos, por lo que las aportaciones y el interés fundamental de sus trabajos se centra en metodologías novedosas de síntesis o dispersión buscando conseguir altas conductividades eléctricas; por otro lado, los conocimientos teóricos más sólidos están en general en perfiles próximos a la física de la materia condensada, la física estadística o la de sistemas complejos, perfiles que muchas veces no tienen acceso a la realidad experimental o lo tienen muy puntualmente. Finalmente, los modelos numéricos no están tan delimitados en cuanto a perfil investigador, siendo en ocasiones realizados por investigadores con cercanía al campo teórico, en otras por investigadores cercanos al ámbito experimental, y en otras por investigadores sin un particular contacto ni con la parte teórica ni con la experimental.

⁸ Aquellos en los que sus propiedades morfológicas y/o dinámicas siguen una distribución espacial no regular.

⁹ Por dar una referencia, en la última década (2014-2023) se han publicado una media de 645 artículos al año en revistas indexadas en los que se menciona "Teoría de la Percolación" en su título, palabras claves o *abstract*, según el registro de *Web of Science*. Téngase en cuenta que la búsqueda es relativamente restrictiva, centrándose en artículos donde la Teoría de la Percolación tenga un papel central, pero la cifra total de artículos que lidian con aspectos relacionados con la Teoría de la Percolación o donde se aplican ideas de esta, será considerablemente mayor.

teórico—. Su utilidad y versatilidad, y las interesantes derivadas teóricas de la misma, explican el interés que el autor y su director tenían en la Teoría de la Percolación antes de iniciar estos estudios.

Solo los sistemas percolativos más simples pueden ser abordados mediante un enfoque puramente analítico y, en consecuencia, cuando se intentan construir, como en el caso de este trabajo, modelos que capturen los principales rasgos de comportamiento de los nanocompuestos conductores de matriz aislante es necesario recurrir a **modelos numéricos**. Por la naturaleza estocástica de los medios a estudio se emplearán modelos basados en el **Método de Monte Carlo**, y aprovecharemos el andamiaje teórico que proporciona Teoría de la Percolación tanto para decidir qué tipo de simulaciones realizar como para interpretar sus resultados¹⁰.

En lo que respecta al modelado numérico la motivación es doble: por un lado, se persigue estudiar situaciones de interés práctico y enfrentarnos a preguntas de interés teórico en Teoría de la Percolación; y por otro, existe un interés en el desarrollo de la herramienta de modelado con vistas a su utilización por otros investigadores a quienes pueda permitir explorar situaciones o fenómenos que sean de interés comercial o académico para ellos.

Finalmente, el **conocimiento de la realidad experimental** que el autor tiene de los medios a estudio ha sido relevante en diferentes momentos en esta Tesis, pero ha sido particularmente **importante a la hora de detectar y analizar el siguiente problema**:

Existe una fuerte controversia sobre la universalidad del *exponente de transporte*, probablemente el más conspicuo de los *exponentes críticos*¹¹, y gran parte de esa controversia proviene de resultados experimentales donde el exponente de transporte obtenido parece contradecir la hipótesis de *universalidad*¹². El autor, en base a su conocimiento de la dificultad y complejidad del tratamiento experimental de estos medios y a la constatación de que en general en la literatura no se presta, al menos de forma explícita, una gran atención al importante número de detalles que permiten garantizar la correcta determinación del exponente de transporte, consideró relevante analizar los posibles errores experimentales que se podrían estar cometiendo y cómo estos podrían afectar al actual paisaje de exponentes de transporte.

¹⁰ Aunque pueden desarrollarse modelos numéricos de estos medios sin apenas conocimiento de la Teoría de la Percolación —de hecho es una situación que parece darse bastante a menudo a juzgar por lo que puede intuirse leyendo algunos trabajos en la literatura—, el conocimiento de la Teoría de la Percolación permita seleccionar casuísticas interesantes de cara a modelar, asegurar que se establecen unas condiciones de simulación adecuadas (por ejemplo, un tamaño del medio y un número de simulaciones adecuado) y ayuda a interpretar los resultados (por ejemplo, de cara a obtener el exponente de transporte, o el umbral de percolación que tendría un medio infinito).

¹¹ En Teoría de la Percolación, como se describirán en detalle en el Capítulo 3, muchas de las magnitudes más relevantes siguen leyes potenciales en el entorno del umbral de percolación, los exponentes de dichas leyes potenciales son los llamados *exponentes críticos*.

¹² Se ha observado que en un gran número de sistemas con detalles microscópicos muy diferentes (tanto a nivel morfológico como dinámico o de comportamiento), las leyes potenciales que rigen a nivel macroscópico comparten el mismo exponente crítico; dependiendo el valor de este únicamente de la dimensionalidad del medio. Este comportamiento insensible a los detalles microscópicos del sistema es a lo que habitualmente se conoce como *universalidad* de los exponentes críticos.

De confirmarse la presencia de fuentes de error relevantes (por frecuencia esperada e impacto) —como de hecho se terminó observando— habría que poner en cuarentena buena parte de los resultados experimentales y las teorías derivadas a partir de ellos, y sería necesario un profundo cambio metodológico.

Este análisis y sus conclusiones son particularmente interesantes porque **la universalidad de los exponentes críticos** —y del exponente de transporte en particular— **es un rasgo de gran importancia en los sistemas percolativos**, pues a nivel teórico es una de sus propiedades más singulares, interesantes e incluso enigmáticas¹³ y, además, la existencia o no de universalidad en el exponente de transporte también tiene importancia práctica¹⁴. Como consecuencia es uno de los aspectos de los nanocompuestos conductores de matriz aislante que más se ha estudiado y más controversia ha generado.

Al hilo de este último comentario, cabe señalar que **el estudio del exponente de transporte recibe una especial atención en esta Tesis**, siendo cubierto no solo en la parte de Crítica Experimental (Capítulo 6), sino también cobrando una gran importancia en los estudios numéricos realizados (Capítulos 4 y 5) y protagonizando —consecuentemente— varias subsecciones del capítulo centrado en la Teoría de la Percolación (Capítulo 3).

¹³ Existen importantes preguntas abiertas en torno a la universalidad, la más evidente es que las razones últimas que la explican (o la causan) no se conocen aún. Lo que sí sabemos es que este tipo de universalidades aparece en sistemas muy variados todos ellos compartiendo la característica de estar compuestos por muchos elementos (sistemas complejos). Se recomienda la lectura de este artículo [218] de Terence Tao si se desea conocer más detalles sobre este tema.

¹⁴ Como se tratará en más detalle en el Capítulo 3, un ejemplo de uso práctico es el siguiente (en la Memoria se dan más ejemplos): ante un proceso físico o de otra naturaleza que se desee modelar, la obtención de alguno de sus exponentes críticos a partir de datos experimentales o numéricos nos permite evaluar, por comparación con el valor universal predicho por la teoría de la percolación, si un modelo basado en esta teoría es adecuado para dicho proceso.

1.2 OBJETIVOS Y APORTACIONES

El objetivo original primario y general de esta Tesis ha sido **el mejorar la comprensión de los fenómenos de transporte eléctrico en los nanocompuestos desordenados de carga conductora y matriz polimérica.**

Este objetivo primario, unido a la voluntad de emplear un enfoque que integrase herramientas teóricas, numéricas y conocimiento experimental, cristalizó en los objetivos que se describen a continuación. Se presentan según una estructura jerárquica encabezada por los objetivos principales a los que siguen los subobjetivos en que pueden descomponerse los primeros:

1. **Investigar, asimilar y estructurar el estado del arte actual en Teoría de la Percolación aplicada al transporte eléctrico en nanocompuestos conductores de matriz aislante**, con dos propósitos: la aplicación por el autor de este conocimiento (que afecta a otros objetivos posteriores) y la construcción de un documento autocontenido que permita al no iniciado obtener una visión de razonable profundidad de dicho estado del arte.

Subobjetivos:

- i. Estudio y asimilación de los fundamentos de la Teoría de la Percolación definidos para su variante discreta.
- ii. Estudio y asimilación del estado del arte en Teoría de la Percolación Continua y, en particular, en su aplicación al comportamiento eléctrico de nanocompuestos conductores de matriz aislante.
- iii. Selección de contenidos, organización y elaboración didáctica de los mismos con objeto de construir un Capítulo autocontenido e hilado de principio a fin, que permita al lector novel en la materia alcanzar una buena comprensión del estado del arte.

El subobjetivo ii) es relevante pues se ha comprobado que existe en la literatura un desconocimiento bastante general de los resultados más recientes del estado del arte, particularmente de algunos muy relevantes sobre el exponente de transporte.

Respecto al subobjetivo iii), el autor y su director no conocen ningún texto de las características del aquí presentado¹⁵, documento que se cree que puede ser de gran utilidad para investigadores experimentales que quieran alcanzar una buena comprensión de la teoría, o de investigadores con inclinaciones más teóricas que se acerquen por primera vez a la Teoría de

¹⁵ Corto, autocontenido, con una notación homogénea y que permita a un lector sin conocimientos previos en Teoría de la Percolación comprender el estado del arte de la misma. Existen monografías de excelente calidad en Teoría de la Percolación (todas ellas en inglés) y artículos de revisión en Percolación Continua, pero los primeros son demasiado generales, dificultando su aprovechamiento por un lector novel con un interés relativamente específico (digamos, mejorar su comprensión del transporte eléctrico en nanocompuestos desordenados) pues será incapaz de determinar qué contenidos son útiles para él y cuáles no tanto; y los segundos son demasiado concretos o acotados, cubriendo en mucho detalle un tema pero exigiendo para su correcta comprensión un importante conocimiento previo sobre otros aspectos de la Teoría de la Percolación.

la Percolación. Es además el único texto que conocemos —en general, no sólo con este enfoque— en castellano centrado en esta temática (Teoría de la Percolación aplicada a nanocompuestos conductores de matriz aislante).

2. **Desarrollo de un modelo numérico para los medios de interés que permita el estudio de la influencia en el comportamiento eléctrico de los parámetros claves que definen estos nanocompuestos.** En particular, las cuestiones geométricas y dinámicas más dependientes de la procesabilidad de los mismos, que son las de mayor interés práctico.

Subobjetivos:

- i. Desarrollo de un código numérico para la generación de la geometría de los medios desordenados.
- ii. Desarrollo de un código numérico para la resolución del problema de transporte eléctrico sobre dichos medios.
- iii. Integrar lo anterior en un código que permita obtener el umbral de percolación y otro que permita obtener el exponente de transporte.
- iv. Elaborar funciones de representación tanto a nivel geométrico como dinámico o eléctrico que permitan una mejor interpretación de los resultados.

Cabe destacar el empleo de estrategias que optimizan el rendimiento del código de forma que puedan realizarse estudios significativos¹⁶ empleando un PC convencional.

El código desarrollado se ha dotado de una gran flexibilidad en cuanto a las posibles geometrías de medio generadas, las condiciones de contacto y la atribución de resistencias de contacto entre partículas, con el objetivo de poder capturar muchas de las configuraciones que se dan en materiales reales debido a las condiciones de procesabilidad. Con esto, se espera que, además de posibilitar los cálculos necesarios para esta Tesis, este código sea una herramienta de utilidad para otros investigadores que deseen simular las condiciones de los materiales con los que trabajan.

Finalmente, se trata de un código construido de forma modular por lo que permitiría incorporar fácilmente adiciones y que podría ser generalizado de forma relativamente sencilla al caso 3D.

3. **Aplicación del modelo numérico a un problema de relevancia en Teoría de la Percolación e interés práctico en el modelado de nanocompuestos: El estudio de la influencia de la relación de aspecto de las partículas** (modelado como la excentricidad

¹⁶ En el sentido de que puedan dar lugar a resultados con una robustez y relevancia que hagan avanzar el estado del arte y, en consecuencia, puedan ser publicables.

Como se verá en el cuerpo de esta Memoria, además de asegurar un procedimiento de cálculo correcto, por tratarse de medios estocásticos, la robustez de los resultados exige de medios de gran tamaño y/o promediados sobre un gran número de simulaciones; de ahí que sea tan importante una buena eficiencia computacional.

de partículas elípticas) **en la conductividad, el exponente de transporte y en otras propiedades geométrico-dinámicas.**

Subobjetivos:

- i. Estudio numérico de la influencia de la excentricidad de las elipses en la conductividad, el exponente de transporte y la densidad de conexiones conductivas entre partículas.
- ii. Establecimiento de relaciones con expertos internacionales en la materia.
- iii. Elaboración de un artículo y su publicación en una revista indexada.
- iv. Estudio numérico de las relaciones entre parámetros geométricos y topológicos cuando se varía la excentricidad de las partículas.

Este trabajo permitió la identificación de una invarianza en las propiedades dinámicas (eléctricas) y geométrico-dinámicas con la excentricidad de las elipses no reportada hasta la fecha. Este resultado tiene interesantes consecuencias teóricas y prácticas.

Estos resultados son fruto de la colaboración con Isaac Balberg, profesor emérito y exdirector del *Racah Institute of Physics* de la Universidad Hebrea de Jerusalén, uno de los investigadores más reputados y con contribuciones más relevantes en Teoría de la Percolación Continua.

El trabajo condujo a una publicación de un artículo titulado *Invariant percolation properties in some continuum systems* en la prestigiosa *Physical Review B* de la Sociedad Americana de Física.

4. Realizar contribuciones en la intersección de los ámbitos teórico y experimental en la caracterización de nanocompuestos conductores de matriz aislante. Esta contribución se concretará en **una evaluación de los errores que pueden producirse en la obtención experimental del exponente de transporte, una revisión de cómo estos errores pueden modificar el actual paisaje de valores de exponente de transporte que se emplean para formular teorías, y unas directrices para experimentadores y teóricos de cara a mejorar globalmente la metodología.**

Subobjetivos:

- i. Revisión detallada de las metodologías experimentales empleadas en la literatura, de forma que se disponga de una base de datos interna de metodologías representativa, que permita conocer el conjunto de estas y la frecuencia con la que se emplean.
- ii. Análisis de las metodologías y los errores potencialmente más significativos, consiguiendo una evaluación de la relevancia de cada uno (según el criterio de nivel de impacto posible en el exponente y frecuencia de aparición de tal error).
- iii. Para cada error, elaboración de unas directrices orientadas a reducir tal error y/o su impacto en la posterior determinación del exponente de transporte.

- iv. Reevaluación del paisaje experimental de exponentes de transporte a la luz de las posibles variaciones que los errores identificados podrían causar.

Este análisis pone de manifiesto un hecho hasta entonces no descrito en la literatura: la existencia de un conjunto de fuentes de error que podrían explicar una gran parte de las desviaciones de la universalidad que se observan en los exponentes de transporte publicados¹⁷. Estos hallazgos deberían convidar a los teóricos a poner en cuestión todos aquellos trabajos donde no se haga una descripción adecuada de la metodología de caracterización —que son la mayoría— y demuestra la necesidad de que los científicos experimentales presten una gran atención a la pulcritud en la caracterización e informen adecuadamente de esta en sus publicaciones. Es decir, deberían conducir a un notable cambio metodológico por parte de unos y otros. La importancia de este resultado se debe en gran medida a la relevancia del exponente de transporte y su universalidad y a la controversia existente sobre la misma, que ha sido ya mencionada en la sección anterior.

¹⁷ Como ya se ha comentado brevemente en la sección anterior, de acuerdo con la Teoría de la Percolación se esperaría que —en casi todas las situaciones y particularmente en percolación continua para 2D y dimensiones más altas— el exponente de transporte sea universal, es decir, compartido entre medios de la misma dimensión con independencia de sus detalles geométricos.

1.3 ESTRUCTURA DEL DOCUMENTO

El documento se compone de 8 capítulos, siendo el primero de ellos este de **Introducción**.

En el **Capítulo 2** se describen las principales características de los **nanocompuestos conductores de matriz polimérica** (particularmente aquellos con nanocargas de gran relación de aspecto), que son la realidad material de interés en esta Tesis. El objeto es presentar toda la información fundamental sobre la realidad física que se modelará y analizará en los capítulos posteriores.

El **Capítulo 3** versa sobre la **Teoría de la Percolación**, el marco teórico habitualmente empleado para el estudio de medios desordenados donde la conectividad de las fases condiciona de forma fundamental su comportamiento, como es el caso de los materiales que nos ocupan. El objetivo de este capítulo es doble. Por un lado, pretende servir como una introducción a la Teoría de la Percolación en la que se presenten todos los conceptos que serán de utilidad en el resto de la Memoria. Por otro, persigue servir a aquellos con un interés en profundizar en la Teoría de la Percolación para entender el estado de desarrollo actual de dicha Teoría en lo concerniente al modelado del transporte eléctrico en medios desordenados¹⁸. El capítulo tiene una estructura adaptada a estos dos objetivos.

En el **Capítulo 4** se explican en detalle los fundamentos y características del **código de simulación numérica** desarrollado en esta Tesis, que permite modelar la geometría y las propiedades de transporte de nanocompuestos conductores de matriz aislante por medio del **Método de Monte Carlo**.

En el **Capítulo 5** se presenta el estudio **de la influencia de la relación de aspecto de la nanocarga** (modelado como la excentricidad de partículas elípticas) **en las propiedades geométricas y de transporte de nanocompuestos conductores de matriz aislante**. Se aplican los conceptos y métodos de la Teoría de la Percolación (Capítulo 3) y la herramienta de simulación numérica desarrollada (Capítulo 4). Se presentarán aquí resultados novedosos, partes de los cuáles han sido publicados en la revista *Physical Review B*, bajo el título "*Invariant percolation properties in some continuum systems*" [10].

El **Capítulo 6** presenta una **evaluación crítica de la actual metodología de obtención experimental del exponente de transporte**. Más concretamente, revisa dicha metodología evaluando los posibles errores experimentales, valora el efecto que estos pueden tener en el paisaje actual de valores de exponente de transporte y proporciona unas directrices para experimentadores y teóricos de cara a mejorar globalmente la actual metodología.

En el **Capítulo 7** se resumen las **conclusiones** principales de este trabajo y las **líneas de investigación futuras**.

¹⁸ Dentro de este segundo objetivo se pretende, por tanto, que pueda actuar como una fuente de referencia útil para, por ejemplo, investigadores experimentales en nanocompuestos conductores que deseen tener una buena comprensión de la teoría, o investigadores con una mayor inclinación hacia la teoría que estén iniciándose en el estudio de las propiedades percolativas de los nanocompuestos desordenados.

Capítulo 2

NANOCOMPUESTOS CONDUCTORES DE MATRIZ POLIMÉRICA CON NANOCARGAS DE GRAN RELACIÓN DE ASPECTO

La **realidad física de interés** en esta Tesis son los nanocompuestos formados por una matriz polimérica aislante en la que se embebe una nanocarga conductora eléctricamente, particularmente aquellos casos en los que la nanocarga es de alta relación de aspecto (como materiales grafénicos y nanotubos de carbono). Como veremos en este capítulo, y a lo largo de la Memoria, este tipo de nanocargas proporcionan ventajas que las hacen muy prometedoras para un buen número de aplicaciones. En consecuencia, la investigación sobre el modelado de sus propiedades físicas es un tema de gran interés.

En este capítulo se describen las principales características de estos nanocompuestos, prestando especial atención a su **morfología**, las **propiedades de sus constituyentes** y los **mecanismos que controlan el comportamiento dinámico** de estos compuestos conductor-aislante. Por tanto, debería aportar las principales claves sobre la realidad material de interés que se modelará en los Capítulos 3-5, y cuya caracterización experimental se revisarán de forma crítica en el Capítulo 6.

2.1 NANOCOMPUESTOS CONDUCTORES DE MATRIZ POLIMÉRICA

Los materiales poliméricos, y particularmente los polímeros sintéticos, se emplean hoy en día con gran asiduidad debido a un buen número de propiedades, entre las que pueden destacarse, de forma general, su flexibilidad y ductilidad, su conformabilidad, su excelente resistencia ante ciertos ataques químicos y su capacidad de aislamiento térmico y eléctrico. Todas estas propiedades, unidas al bajo coste unitario de fabricación de los componentes poliméricos, los han convertido en los materiales de elección para un gran número de aplicaciones.

En lo que respecta a la conductividad eléctrica, los materiales poliméricos pertenecen prácticamente en su totalidad al grupo de los aislantes eléctricos o dieléctricos, con valores de conductividad típicamente por debajo de 10^{-13} S/m, y que pueden alcanzar valores por debajo de 10^{-17} S/m [11].

No obstante, es cierto que existen polímeros sintetizados artificialmente a los que un adecuado diseño de su estructura interna y un dopado con ciertos aditivos les proporciona niveles de conductividad en el orden de magnitud de los metales, incluso mejorando la conductividad específica de éstos. Este grupo de materiales, conocidos como *polímeros conductores intrínsecos*, está formado por poco más de una docena de compuestos [11,12].

Otra forma de obtener conductividad eléctrica en materiales poliméricos es fabricar compuestos de estos con materiales conductores, dando lugar a los llamados *polímeros conductores extrínsecos*. Normalmente, estos compuestos están formados por una matriz polimérica en la que se dispersa o embebe la carga conductora, obteniendo en general una estructura interna desordenada [13,14], aunque existen materiales de este grupo con estructuras ordenadas o jerárquicas [15]. Los materiales estudiados en esta Tesis forman parte del primero de estos dos grupos.

Las cargas empleadas suelen ser, o bien de naturaleza metálica (por ejemplo, plata [16] o cobre [17]), o materiales conductores carbonosos como el negro de humo (*carbon black* en inglés) [18], materiales grafénicos [19,20] o nanotubos de carbono [21].

Cuando la carga conductora tiene al menos una dimensión de escala nanométrica (<100 nm), estos materiales pasan a denominarse *nanocompuestos conductores de matriz polimérica*¹⁹ [22–26].

En dichos materiales se distinguen **tres zonas de comportamiento** según la concentración de la nanocarga conductora:

¹⁹ Nótese que este término no debe confundirse con el inglés *conductive polymer nanocomposites*, que podría traducirse como *nanocompuestos de polímero conductor*. Este segundo término se usa normalmente en la literatura para referirse a nanocompuestos con nanocargas aislante o conductoras y matriz de polímero conductor intrínseco; si bien también se pueden encontrar en la literatura casos en que usa en un sentido más general, que incluye nanocompuestos con matrices tanto aislantes como conductoras [33].

- Una **zona o régimen aislante**, cuando el número de partículas embebidas en la matriz es tan pequeño que se comportan como islas conductoras —formadas por una o unas pocas partículas— en el seno de la matriz polimérica, siendo por tanto esta la que domina la conducción en el compuesto.
- Un **régimen conductivo**, en el que se forma un camino a través de compuesto en el que siempre existe un contacto directo —o casi directo— entre las partículas conductoras, por lo que la conductividad del sistema estará controlada por la de la nanocarga.
- Entre estos dos regímenes, tenemos la **zona percolativa** en la que existe un camino conductor que atraviesa el compuesto pero en el que las partículas no están en contacto, aunque sí eléctricamente conectadas a través de mecanismos de conducción a distancia (los mecanismos de transporte se explicarán en más detalle en la Sección 2.3).

Los comportamientos explicados para cada régimen generan gráficas de tipo sigmoide en las curvas de conductividad frente a concentración, tal y como se representa en Figura 2.1 donde los tres regímenes son fácilmente identificables.

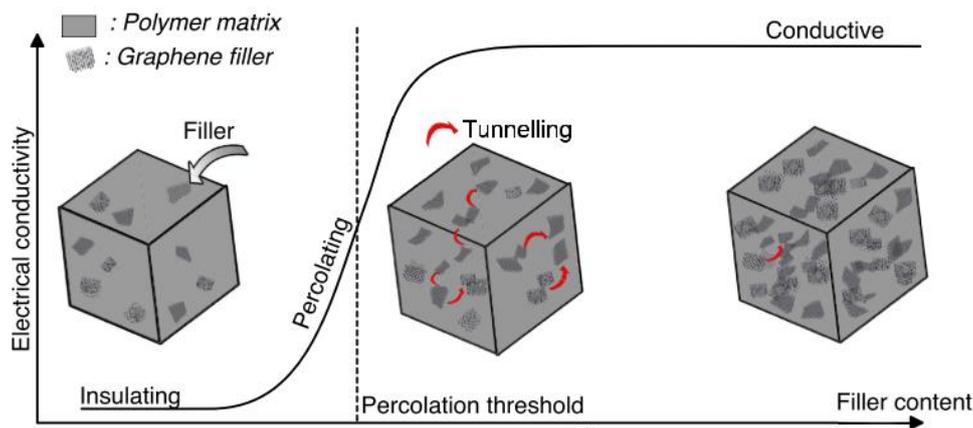


Figura 2.1. Evolución habitual de la conductividad con la concentración de la carga en nanocompuestos conductores de matriz aislante. Figura extraída de [8]²⁰.

Otro punto fundamental en las curvas de conductividad-concentración es el **umbral de percolación**. Este concepto será definido y analizado con más rigor en el Capítulo 3 en el marco de la teoría de la percolación. En todo caso, tiene sentido introducir aquí el concepto, aunque sea con una forma menos formal.

El **umbral de percolación** es la concentración a partir de la cual se forma un camino conductor a través de la nanocarga que abarca todo el nanocompuesto y, por tanto, sería la primera concentración a la que el material es conductor. Como veremos cuando expliquemos el transporte por efecto túnel

²⁰ Reproducida bajo los términos de la licencia *Creative Commons Attribution 3.0 licence* (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

(véase sección 2.3.2), la naturaleza de este mecanismo hace que esta transición entre la no conducción —o equivalentemente, una conductividad muy baja igual a la del polímero— y la conducción, no se limite a un único valor sino a un intervalo de concentraciones. Sin embargo, en general, la transición es lo suficientemente brusca, y dicho intervalo lo suficientemente estrecho, como para que la transición puntual sea un modelo adecuado.

En lo que se refiere a la fase continua, la matriz polimérica, se han empleado una inmensa variedad de polímeros de diferente naturaleza. Se utilizan con bastante frecuencia resinas termoestables, como epoxis [27] o poliuretanos termoestables [28]; también es muy habitual el uso de termoplásticos, como por ejemplo el policarbonato [29], el polietileno [13] o el PLA [30]; finalmente también existen casos con elastómeros, como el PDMS [5].

Aunque hasta ahora hemos hablado de **concentración** de la nanocarga sin definirla formalmente, pues no era necesario para la discusión realizada, conviene ahora introducir las dos definiciones de concentración más habitualmente empleadas en el ámbito experimental²¹:

En general, en un material compuesto con n fases la **concentración en volumen del componente i -ésimo (x_i)**²² se define como²³:

$$x_i = \frac{V_i}{V_T} = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^n V_j}, \quad (2.1)$$

donde V_i es el volumen de la fase i -ésima y V_T el volumen total de la muestra (suma de las n fases involucradas si se pueden asumir volúmenes aditivos, como es el caso de forma general en sólidos). En muchos casos la concentración en volumen se expresa en tanto por ciento, lo que habitualmente se indica añadiendo “vol%” tras el valor que corresponda.

Los nanocompuestos sobre los que centraremos la atención en esta Tesis son, a efecto de los análisis aquí considerados, bifásicos, siendo una de las fases las nanopartículas y la otra el polímero. En consecuencia, la ecuación anterior puede particularizarse, obteniendo:

$$x_{np} = \frac{V_{np}}{V_{np} + V_{pol}}, \quad (2.2)$$

donde el subíndice np se refiere a las nanopartículas y el pol a la matriz polimérica.

²¹ Veremos en el Capítulo 3 que en el ámbito de la teoría de la percolación surge alguna forma añadida de medir la concentración, pero en todo caso íntimamente ligadas con la concentración en volumen.

²² Es también habitual referirse a la concentración en volumen del componente i -ésimo como v_i , pero en esta Tesis emplearemos x_i siempre que queramos referirnos a concentración en volumen en resultados experimentales.

²³ Se introducirán aquí las definiciones de concentración en tanto por uno. Sin embargo, es importante resaltar que también es habitual, tanto en la concentración volumétrica como másica, encontrarlas expresadas en tanto por ciento.

En ocasiones, bien por una mala dispersión o por la generación de volátiles y una incorrecta desgasificación de la mezcla, puede quedar atrapada una cantidad relevante de gas en la pieza final, en cuyo caso la concentración volumétrica real de nanopartículas será menor y vendrá dada por:

$$x_{np} = \frac{V_{np}}{V_{np} + V_{pol} + V_{gas}}, \quad (2.3)$$

donde V_{gas} es el volumen de gas.

La concentración en volumen tiene un sentido geométrico, por tanto, se relaciona directamente la conectividad interna de las nanopartículas y, por ende, con la condición de percolación. Por ello las definiciones habitualmente usadas en teoría de la percolación pueden considerarse variantes de esta definición.

Sin embargo, durante la fabricación de nanocompuestos lo habitual no es trabajar en términos de volúmenes sino de masas (tanto en el ámbito investigador como productivo, pero más si cabe en este último), y de ahí que se emplee habitualmente la **concentración en masa o en peso** (w)²⁴, que aquí introduciremos ya en su versión bifásica:

$$w_{np} = \frac{m_{np}}{m_T} = \frac{m_{np}}{m_{np} + m_{pol}}, \quad (2.4)$$

donde m_{np} , m_{pol} y m_T son la masa de nanopartículas, polímero y la total, respectivamente. Análogamente al caso de la concentración en volumen, es habitual encontrar la concentración en masa expresada en tanto por ciento, lo que típicamente se explicita añadiendo "w%" tras el valor que corresponda.

La concentración en masa y en volumen se relacionan a través de las densidades de los constituyentes, según la ecuación:

$$w_{np} = \frac{x_{np}}{x_{np} + \rho_{np}/\rho_{pol}(1 - x_{np})}, \quad (2.5)$$

donde ρ_{np} y ρ_{pol} son las densidades de ambas fases.

La presencia de gas en el nanocompuesto, salvo que sea en cantidades muy grandes, puede considerarse que no afecta a la Ec. 2.4, pues m_{gas} será en general despreciable por la baja densidad de este. Sin embargo, sí que modificará la relación entre w_{np} y x_{np} (Ec. 2.5).

²⁴ Se usa indistintamente concentración en masa o en peso. Por otro lado, también es habitual emplear la nomenclatura w_t para esta concentración.

Existen diversas **técnicas de fabricación** de nanocompuestos conductores de matriz polimérica, pero todas ellas pertenecen a una de estas cuatro estrategias (o familias de técnicas):

- **Mezcla por medio de solventes** (*solvent blending*): Consiste en la incorporación de las nanopartículas al polímero en presencia de un solvente. Esta estrategia es la típicamente empleada con polímeros de alto peso molecular y polímeros termoestables, y la más comúnmente empleada para la fabricación de nanocompuestos de matriz polimérica [31]. En ella, las nanopartículas se incorporan en el solvente o en uno de los dos componentes (en caso de termoestables de dos componentes), incorporación que puede realizarse por medio de sonicación u otras técnicas de dispersión. Posteriormente, el solvente y el polímero se mezclan mecánicamente normalmente empleando alguna técnica (como, por ejemplo, el agitador toroidal o agitadores de alta cizalla) que permita la agitación vigorosa de la mezcla para conseguir una dispersión homogénea y la rotura de aglomerados. Dependiendo del caso puede ser necesaria una etapa específica de eliminación del solvente, o que dicha eliminación tenga lugar durante la mencionada agitación.
- **Mezcla en fusión** (*melt blending*): Esta metodología, solo apta para polímeros termoplásticos, consiste en calentar la matriz por encima de su punto de fusión, para después incorporar la nanocarga por medio de alguna técnica de alta cizalla, como las extrusoras de doble husillo. El polímero fundido tiene normalmente mayor viscosidad que en el caso de mezcla por medio de solvente, lo que puede suponer un reto para la dispersión. Sin embargo, en los termoplásticos esta es la técnica más fácilmente escalable y más respetuosa con el medio ambiente [32].
- **Polimerización *in situ*** (*in-situ polymerization*): En este caso se introduce la nanocarga en el monómero puro o en una solución del monómero, y después la mezcla resultante se polimeriza por medio de técnicas que inducen dicho proceso, como la aplicación de ciertas radiaciones o de calor. Esta técnica suele permitir obtener buenas dispersiones y un contacto íntimo entre las dos fases, aunque implica ciertas dificultades técnicas.
- **Formación de las partículas *in situ***: Esta alternativa, la menos extendida de las citadas, consiste normalmente en la adición del precursor de la nanocarga en un polímero, que luego es sometido a algún tipo de tratamiento térmico o electroquímico, lo que conduce a la formación de las nanopartículas en su interior [33,34].

Tras la aplicación de estas técnicas que permiten obtener la mezcla de las nanopartículas y la matriz polimérica, habitualmente se aplica alguna técnica de las clásicas en conformado de polímeros, como la inyección, la extrusión, el moldeo por compresión, el termoconformado, etc.

Como se comentará en la sección 2.2.3 y en el Capítulo 6, las condiciones de procesado de la mezcla y el conformado posterior condicionarán en gran medida la estructura interna de compuesto, y por tanto sus propiedades. Esto es particularmente cierto en el caso de la conductividad eléctrica, que es la estudiada en detalle en esta Tesis.

Este tipo de nanocompuestos conductores combinan las propiedades habituales de los polímeros con la conductividad eléctrica, lo que ha hecho que su uso se haya extendido en ámbitos como los recubrimientos y los materiales antiestáticos, en la electrónica impresa (particularmente en su versión flexible) y en la fabricación de adhesivos conductores (muy útiles en la industria electrónica), entre otros.

Especialmente interesantes han resultado ser aquellos **nanocompuestos con cargas de alta relación de aspecto**, pues esta geometría permite que se forme una red conductora dentro del polímero a concentraciones muy bajas. En las últimas dos décadas, el desarrollo de nanomateriales de alta relación de aspecto y alta conductividad intrínseca, como los materiales grafénicos, los nanotubos de carbono y otras nanofibras metálicas, han permitido conseguir compuestos con niveles de conductividad altos a muy baja carga. Esto proporciona importantes ventajas en términos de procesabilidad, flexibilidad, ligereza, propiedades ópticas y coste. Estos nanocompuestos con cargas de alta relación de aspecto serán cubiertos en más detalle en la sección 2.2.

2.2 NANOCOMPUESTOS CON CARGAS DE ALTA RELACIÓN DE ASPECTO

Confirmando una idea intuitiva y explicando algunos resultados experimentales ya existentes en ese momento, en 1986 Balberg [35] demostró formalmente, aprovechando el marco de la *Teoría de la Percolación*, que las nanocargas de alta relación de aspecto pueden formar una estructura conductora a concentraciones muy bajas. Esto hace muy interesante a este tipo de nanocargas.

En los últimos años se ha conseguido sintetizar nanopartículas de alta relación de aspecto con conductividades eléctricas muy altas, que luego han sido integradas en matrices poliméricas. Así, se han obtenido nanocompuestos con materiales grafénicos [36,37], nanotubos de carbono (CNTs) [21,38] y nanofibras metálicas [37]. En nanocompuestos de grafeno [30,39] y CNTs [40,41] se han llegado a alcanzar umbrales de percolación de tan solo el 0,01 vol%.

2.2.1 Nanocompuestos Grafénicos

Existen excelentes artículos de revisión en la literatura [8,42,43] a los que acudir para una descripción detallada de las características de este tipo de nanocompuestos. Aquí se presentará brevemente la variedad de nanocargas grafénicas que pueden encontrarse en compuestos conductivos desordenados²⁵ de grafeno y sus características geométricas y conductivas, que es la información fundamental para comprender los modelos y estudios desarrollados en capítulos posteriores.

El conjunto de cargas que pueden encontrarse en los nanocompuestos conductores grafénicos no constituye un conjunto monolítico, sino más bien una **familia** de materiales **bastante heterogéneos tanto en geometría, como en estructura física y química**:

- **Grafeno prístino**²⁶ (del inglés *pristine graphene*): Esta es la forma de grafeno que más se ajusta a la estructura y propiedades teóricas del grafeno bidimensional monocapa. Típicamente se obtiene por exfoliación mecánica [42], de ahí que también pueda designarse con ese nombre²⁷. Es la presentación de grafeno que mayores niveles de conductividad presenta, pues se trataría de una estructura monocapa sin impurezas ni defectos. Se han alcanzado conductividades de hasta $(6 \times 10^5 \text{ Sm}^{-1})$ [44].

²⁵ Quedarán fuera de esta descripción aquellos con estructura ordenada o jerárquica, como por ejemplo laminados de capas de grafeno (normalmente CVD) y polímero [15], pues se alejan de las realidades físicas modeladas y analizadas en esta Tesis, que son siempre medios desordenados.

²⁶ Aquí "prístino" se usa como traducción literal de *pristine*, con el sentido que tiene en inglés de "limpio o puro". Este uso del término prístino no es recomendado por la RAE, pero se hará aquí una excepción con objeto de recordar la voz inglesa, que es la designación más extendida en literatura científica.

²⁷ Esta técnica fue, de hecho, la que permitió a Geim y Novoselov obtener el grafeno por primera vez [219].

La producción a gran escala de este tipo de grafeno es compleja, lo que ha hecho que habitualmente se opte por otros métodos que dan lugar a la familia completa de materiales grafénicos o *materiales relacionados con el grafeno* (del inglés, *graphene-related materials, GRMs*) [8]. Además, en muchas ocasiones su dispersión en matrices poliméricas es compleja si no se funcionalizan²⁸.

- **Grafeno obtenido por deposición química de vapor o grafeno CVD:** La tecnología de deposición química de vapor permite obtener áreas *grandes* de grafeno monocapa o multicapa. Es una técnica que normalmente resulta en niveles de conductividad muy altos, dada la gran pureza de la estructura final, y geometrías con gran relación de aspecto; sin embargo, su fabricación industrial sigue presentando importantes retos [8].
- **Grafeno exfoliado en líquido:** esta vía permite la exfoliación de láminas de grafeno, mediante la aplicación de intensas fuerzas de cizalla sobre grafito inmerso en un líquido (normalmente agua con algún surfactante para facilitar la estabilidad del grafito). Como este proceso no altera la estructura de las láminas de grafeno, suelen obtenerse productos de gran pureza y, por tanto, buena conductividad (hasta 3000 Sm^{-1} [8]). Dependiendo de las condiciones de cizalla en el fluido, se obtienen grafenos con un mayor o menor número de capas, típicamente en el rango 1-10, con tamaños laterales de hasta $1 \mu\text{m}$ [45,46]. El tamaño lateral habitualmente limitado es uno de los puntos débiles de este método.
- **Nano-plaquetas de grafeno (GNPs, del inglés *graphene nanoplatelets*):** cuando a partir de la exfoliación de grafito se obtienen nanopartículas con un tamaño lateral muy grande (típicamente hasta $100 \mu\text{m}$ [47], aunque puede incluso superar esta cifra) en términos relativos al espesor, normalmente se emplea esta nomenclatura²⁹. Las técnicas para obtener la exfoliación varían, siendo las más comunes la expansión térmica y la exfoliación mecánica. En muchas ocasiones la exfoliación viene precedida de algún tratamiento que favorezca la exfoliación, como la intercalación de otras especies atómicas en el grafito (formando los compuestos de grafito intercalado, *GICs*, por sus siglas en inglés).

Eléctricamente, presentan niveles de conductividad inferiores a las formas más puras de grafeno (prístino, CVD y exfoliado en líquido), pues normalmente la etapa de pretratamiento del grafito modifica la estructura de este, teniendo un efecto negativo en el transporte. Dado

²⁸ En el campo de la nanotecnología, la funcionalización consiste en la modificación superficial de la nanopartícula con la incorporación de otros elementos químicos o moléculas para dotarla de nuevas o mejores propiedades químicas o físicas.

²⁹ Nótese que, pese a que ha habido algunos esfuerzos en la dirección de la estandarización de la nomenclatura, a día de hoy aún no existe en la literatura un uso unificado de algunos términos. Este es el caso de los GNPs, que en ocasiones se emplea de forma restringida para nanopartículas con espesores de hasta 3nm (10 capas de grafeno), pero que en muchos casos se emplea para referirse a materiales de hasta 100nm de espesor; y que puede encontrarse incluso empleado para denominar a cargas que no son estrictamente nanométricas (ninguna dimensión principal por debajo de los 100nm, [47]).

que la conductividad intrínseca de los materiales grafénicos está muy condicionada por su espesor, en el caso de los GNPs puede encontrarse una importante dispersión de valores de conductividad en la literatura.

Los GNPs son el material grafénico más competitivo económicamente y cuya producción ha alcanzado volúmenes mayores, por ello son el material más comúnmente empleado en la fabricación de nanocompuestos conductores de matriz polimérica.

- **Óxidos de grafeno y óxidos de grafeno reducidos**³⁰: Una forma de obtener grafeno es a partir de la exfoliación de grafito que ha sido sometido a un tratamiento oxidativo (siendo el más popular el método de Hummers [48]). Esta oxidación favorece la posterior exfoliación del grafito, tras la cual, se obtiene *óxido de grafeno (GO)*. El GO presenta una funcionalización covalente que tiene un importante efecto reductor de la conductividad eléctrica, pudiendo alcanzar conductividades en el orden de $2 \times 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$ [8]. Estos niveles de conductividad de la nanocarga no son en general suficiente para obtener nanocompuestos conductores en matrices poliméricas.

En consecuencia, para aplicaciones conductivas, el GO es normalmente sometido algún tipo de tratamiento de reducción que permite recuperar parcialmente las características iniciales de la estructura gráfitica, obteniendo *óxido de grafeno reducido (rGO)*.

Dependiendo del procedimiento de reducción y el número de capas (espesor) del rGO los niveles de conductividad pueden variar mucho, desde valores por debajo de 10^{-1} Sm^{-1} hasta valores por encima de 10^5 Sm^{-1} [8].

2.2.2 Nanocompuestos de CNTs y Nanofibras Metálicas

Los nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés) son una de las principales nanopartículas con forma de filamento o alambre (geometría 1D) empleadas en la fabricación de nanocompuestos poliméricos. Aunque sus características geométricas y conductivas pueden variar bastante de unos casos a otros, es posible establecer una clasificación más sencilla que para el caso de los materiales grafénicos:

- **Nanotubos de carbono de una única capa (SWCNTs, por sus siglas en inglés)**: Estas nanopartículas consisten en un cilindro o tronco de cono hueco formado por una monocapa de grafito (es decir, grafeno). Esta estructura proporciona excelentes propiedades mecánicas y conductivas a los SWCNTs. Típicamente constan de diámetros entre 0,4 y 3 nm, y longitudes de hasta varios micrómetros [49]. En cuanto a la conductividad, que está profundamente

³⁰ Nótese que los óxidos de grafeno y óxidos de grafeno reducidos cuando dan lugar a partículas de gran tamaño lateral se consideran nano-plaquetas de grafeno. Es decir, los dos últimos grupos no son completamente disjuntos; siendo la oxidación uno de los posibles tratamientos para facilitar la posterior exfoliación.

afectada por la temperatura, puede llegar a niveles de $2,5-4 \times 10^4$ S/m a temperatura ambiente [50].

- **Nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs)**, por sus siglas en inglés): Consisten en SWCNTs formando una estructura de cilindros anidados, que se encuentran unidos débilmente por fuerzas de van Der Waals. El diámetro de estas nanopartículas puede llegar a los 100 nm [49]. La conductividad eléctrica de los MWCNTs varía con el número de capas que incluyan.

Existen una gran variedad de técnicas para fabricar SWCNTs y MWCNTs, técnicas que influyen en la geometría y en la estructura química de las monocapas grafénicas que forman los cilindros y, por tanto, que condicionarán enormemente la conductividad eléctrica de las nanopartículas. Para una revisión de estas técnicas se recomienda acudir a artículos especializados, como por ejemplo, [50]. En cuanto a relación de aspecto (longitud/radio), puede variar mucho, pero existen ejemplos con valores de hasta 5000, siendo bastante habitual encontrarse con nanotubos con relaciones de aspecto en el entorno de los centenares [9]. Las relaciones de aspecto más altas se obtienen habitualmente en SWCNTs, como resulta, por otra parte, razonable.

Las **nanofibras metálicas** (también llamadas nanoalambres) constituyen una alternativa bastante empleada cuando se desea aportar conductividad eléctrica a matrices poliméricas con cargas unidimensionales. Los tres metales más utilizados son la plata [16], el oro y el cobre [17], aunque también puede encontrarse otros, como el cobalto o el níquel. De los tres más empleados, el cobre es el menos estable y por tanto tendente a la oxidación, pero su precio más competitivo ha hecho que sea también bastante empleado.

En cuanto a dimensiones, tienen diámetros muy variables, entre algunos nanómetros (véase por ejemplo [50] donde se fabrican nanoalambres de 7 nm de diámetro) y más del centenar de nanómetros [51]. Las longitudes son muy variables pero están típicamente entre unas cuantas micras y el centenar de micras [51], permitiendo por tanto obtener elevadas relaciones de aspecto.

Finalmente, en lo que se refiere a conductividad intrínseca, los nanotubos de plata y oro tienen valores próximos a los habituales en estos materiales en su presentación como sólido macrométrico, siendo en el caso del cobre menor a su valor macrométrico debido a la formación de óxidos [51].

2.2.3 Factores que influyen en la Conductividad Eléctrica del Nanocompuesto

Los tres factores fundamentales que influyen en la conductividad final del nanocompuesto son:

- **Nanopartículas empleadas:** La distribución de geometrías y conductividades (asumiendo que habitualmente ambas características, y particularmente la primera, no son homogéneas sino que presentan una determinada distribución estadística) condicionan de forma muy relevante la conductividad final del nanocompuesto.

Se ha visto en las secciones 2.2.1 y 2.2.2 la gran variabilidad de conductividades intrínsecas que estas nanopartículas pueden tener, incluso dentro de una misma familia.

Por otro lado, la geometría de las partículas tiene un papel muy relevante en la conductividad final del nanocompuesto, véanse, por ejemplo: [8,9], con multitud de ejemplos experimentales; el análisis comparado proporcionado en [52]; o las evidencias numéricas proporcionadas en [10,53].

- **La carga o concentración de nanopartículas:** Evidentemente, tal y como se representa esquemáticamente en la Figura 2.1 y puede apreciarse en la práctica totalidad de resultados experimentales en la literatura donde se varía la concentración de la nanocarga (sirvan las Figuras 6.18, 6.38 o 6.40, como ejemplos), la concentración de las nanopartículas permite alterar en varios órdenes de magnitud la conductividad final del nanocompuesto.
- **Las características de la dispersión de la nanocarga en la pieza final:** Entendida como la distribución geométrica de la nanocarga finalmente conseguida en el polímero, que vendrá determinada por el grado de homogeneidad en el reparto de las partículas, la aglomeración o no de estas, la posible ruptura (disminución de la relación de aspecto) de las nanopartículas en la dispersión, la posible isotropía o, por el contrario, la orientación preferencial de la carga. Son numerosos los trabajos donde se pone de manifiesto la enorme importancia de todos estos factores en la conductividad final del compuesto, véanse por ejemplo: [8,54–56].

En definitiva, es la elección de los constituyentes y las técnicas de fabricación del nanocompuesto las que determinan los tres factores anteriores y, por tanto, estos dos elementos aparecerán habitualmente en las discusiones de resultados experimentales en el Capítulo 6.

2.3 TRANSPORTE ELÉCTRICO EN NANOCOMPUESTOS CONDUCTORES DE MATRIZ AISLANTE

2.3.1 Mecanismos de Transporte: intrapartícula e interpartícula

El transporte a través de un nanocompuesto conductor de matriz aislante es el resultado combinado de fenómenos de transporte que tienen lugar a través de las nanopartículas, en el seno del polímero y entre partículas.

Las **nanopartículas** normalmente empleadas en aplicaciones conductoras, y particularmente las que se han cubierto en la sección 2.2, presentan niveles de conductividad altos (véase dicha sección para más detalles), con un ratio con respecto a la conductividad de las matrices habitualmente empleadas en el orden de 10^{12} a 10^{18} [57].

En el caso del **grafeno**, en su configuración ideal (grafeno prístino) se comporta como un semimetal pues la banda de valencia está en contacto con la de conducción. Sin embargo, como ya se ha explicado, los materiales grafénicos contienen habitualmente impurezas y/o defectos (un caso típico son los rGOs). En estos materiales los mecanismos de transporte son más complejos y normalmente están dominados por procesos de *hopping* o de *electroconductividad a saltos*, que consiste en la excitación de los portadores de carga hacia posiciones deslocalizadas libres.

Los mecanismos de *electroconductividad a saltos* pueden ser de dos tipos: salto entre vecinos próximos o saltos de alcance variable (VRH, por sus siglas en inglés). Normalmente ambos conviven, pero uno es predominante. La ecuación general para el transporte por *hopping* es $\sigma(T) = \sigma_0 e^{-(T_0/T)^\gamma}$, donde T es la temperatura del medio, σ_0 y T_0 constantes, y γ es el *exponente de hopping* que depende del mecanismo que predomine. Se recomienda acudir a [8] y [58] para encontrar más detalles sobre los mecanismos de transporte en materiales grafénicos.

En el caso de los **CNTs**, estos pueden tener comportamiento metálico o semiconductor según la orientación del vector de quiralidad³¹. Finalmente, las **nanofibras metálicas** presentan, como su propio nombre indica, conductividad metálica. Los valores típicos de conductividad de ambas nanopartículas han sido mencionados en la sección 2.2.

Los materiales grafénicos y los CNTs (tanto SWCNTs como MWCNTs) presentan una fuerte anisotropía conductiva, pudiendo presentar conductividades varios órdenes de magnitud inferiores en las direcciones más desfavorables (perpendicular al plano en el grafeno y dirección radial en CNTs).

³¹ El vector de quiralidad describe la orientación de la malla hexagonal de grafeno con respecto a la dirección longitudinal del nanotubo de carbono.

El **transporte a través de la matriz polimérica** es normalmente despreciable cuando se modela el comportamiento del compuesto completo debido a los altos niveles de resistividad de estos materiales.

Finalmente, dado que normalmente las nanopartículas no están en contacto eléctrico perfecto entre ellas (incluso entre las muy próximas suele mediar una capa de polímero si los niveles de mojabilidad son buenos), es fundamental incluir el **transporte entre partículas (interpartícula)** en el análisis del transporte.

El transporte entre partículas próximas no se produce a través del polímero; o mejor dicho, este no es el mecanismo que prevalece. En base al comportamiento del coeficiente de temperatura resistivo en nanocompuestos de CNTs y a los fundamentos de los mecanismos de transporte, Gong et al. [59] pudieron establecer que dos mecanismos controlan el transporte entre partículas.

Para temperaturas entre el cero absoluto y la temperatura de transición vítrea, T_g , el mecanismo predominante es el **efecto túnel** (mecanismo que será explicado en más detalle en la sección 2.3.2), mientras que por encima de esa temperatura domina el **hopping asistido térmicamente**.

Ambos mecanismos imponen resistencias de contacto que son en general mucho mayores que las resistencias a través del interior de las partículas, por ello es habitual recurrir a modelos del nanocompuesto en los que se considera conducción perfecta a través de las nanopartículas, y solo se considera la resistencia de los contactos (véase, por ejemplo, [53,60–64]). Este enfoque es el empleado en el modelo numérico presentado en el Capítulo 4 y, en consecuencia, en el caso estudiado en el Capítulo 5 y publicado en [10].

Respecto a la asignación del valor de la resistencia de unión³² entre partículas, algunos artículos emplean un valor constante u homogéneo, es decir, el mismo en todas las partículas que se consideran en contacto [60,65,66]. Este tipo de asignación es habitual en aquellos procesos percolativos que se modelan mediante la hipótesis de *núcleo blando* (*SC*, por sus siglas en inglés), es decir, cuando se permite solapamiento espacial³³ entre partículas (véase sección 3.3.1 para una explicación más detallada de las hipótesis de contacto).

La otra alternativa, que busca modelar de forma más realista la física del proceso, asigna a cada par de nanopartículas una resistencia dependiente de la posición relativa de ambas partículas [67–69]. Como se verá en la sección 2.3.2, según la física del *efecto túnel*, que es el mecanismo de transporte entre partículas predominante en el rango de temperaturas habitualmente de interés en

³² El término *resistencia de unión* (*junction resistance*, típicamente empleado en inglés), se refiere a la resistencia eléctrica existente entre dos partículas conectadas por alguno de los dos mecanismos de transporte antes citados (*efecto túnel* y *hopping*). Nótese que por la naturaleza de esos dos mecanismos, aunque se use el término “unión”, este no implica una unión en el sentido de contacto mecánico entre las partículas.

³³ Como se explica en la sección 3.3.1, existen modelos simplificados de los nanocompuestos que permiten que las nanopartículas se solapen —o equivalentemente, se interpenetren—. Estos modelos, aunque suponen una simplificación de la realidad, donde las partículas son rígidas y no pueden interpenetrarse, han dado muy buenos resultados reproduciendo el comportamiento de nanocompuestos reales [70].

nanocompuestos conductores de matriz polimérica, la resistencia de unión depende de posición relativa de las nanopartículas. En general, cuando se emplea este modelo para la resistencia entre partículas se emplea una hipótesis de contacto de *núcleo duro con envoltura blanda (HCSS)*, donde las partículas constan de una estructura o núcleo interior que no puede ser penetrado por otras partículas, y una envoltura blanda que abarca el área de acción del *efecto túnel*, que sí puede ser interpenetrada (véase sección 3.3.1).

Nótese que aunque la segunda opción emplea una representación más realista del transporte y la geometría a nivel microscópico, tal y como Balberg analiza en [70], los resultados experimentales publicados para nanocargas de alta relación de aspecto parecen estar más alineados con los resultados obtenidos mediante modelos SC que HCSS. Una posible explicación para este hecho, también proporcionada en dicho trabajo, reside en la geometría curvada que presentan en muchos casos las nanopartículas reales (es decir, no perfectamente plana en el caso de los materiales grafénicos, ni perfectamente lineal en el caso de los CNTs).

Por el momento solo se ha comentado la opción de modelar el comportamiento **resistivo** de las uniones entre partículas pues el interés en esta Tesis es el modelado del comportamiento en **corriente continua**. Sin embargo, existen trabajos donde el interés reside en el comportamiento en corriente alterna, y por tanto, la impedancia de unión entre partículas se modela como una impedancia compleja con el objeto de incluir el comportamiento capacitivo de la unión conductor-polímero-conductor [71,72].

Como se comenta en el Capítulo 4, aunque el modelo numérico concebido e implementado en esta Tesis está originalmente pensado para trabajar con impedancias reales, puede también ser empleado con impedancias complejas, pues algebraicamente no supone una modificación sustancial.

En algunos casos, se han empleado modelos más complejos para la resistencia entre partículas, conduciendo a **leyes V-I no lineales** (es decir, comportamiento no Óhmico). Esto es equivalente a representar la unión como una resistencia que es función de la corriente circulante o de la tensión de alimentación. Por ejemplo, en [73,74] se modelan nanocompuestos que contienen nanoalambres con resistencias de contacto con conductancias de la forma $G(i_{j,k}) = c (i_{j,k})^\alpha$, donde $i_{j,k}$ es la corriente circulante entre las dos partículas, j y k , c es una constante de proporcionalidad y α un exponente que controla la no-linealidad del componente³⁴.

³⁴ El doctorando desarrolló, fundamentalmente con objeto formativo y exploratorio, alguna variante numérica del código del Capítulo 4 que introduce la posibilidad de leyes no lineales, pero como no se profundizó en ellos, no se reportan en esta Memoria.

2.3.2 Modelado de la Conducción entre Partículas por Efecto Túnel

El mecanismo de transporte predominante entre nanopartículas en el rango de temperaturas de interés en nanocompuestos es el **Efecto Túnel**. Existen múltiples evidencias que sostienen esta afirmación [59,75–78].

El efecto túnel es un fenómeno cuántico en el cuál una partícula, por ejemplo un electrón, es capaz de atravesar una barrera de potencial pese a que, según las leyes de la física clásica no tiene la energía suficiente para hacerlo.

Este fenómeno es una consecuencia directa de las leyes de la mecánica cuántica que rigen la dinámica de las partículas en la escala microscópica, y particularmente, de la naturaleza ondulatoria de la materia que queda descrita matemáticamente a través la ecuación de onda de Schrödinger. De hecho, bajo la aproximación WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin), se puede demostrar que un electrón tiene probabilidad no nula de atravesar una barrera de potencial finita (véase, por ejemplo, [79]).

El modelado del transporte por efecto túnel entre dos partículas separadas por un medio aislante, también llamada unión o junta conductor-aislante-conductor, la planteó por primera vez Simmons [80], empleando precisamente la aproximación WKB. Otras formulaciones más avanzadas, como el formalismo del Hamiltoniano de Transferencia de Bardeen [81], fueron introducidas posteriormente para modelar el comportamiento de microscopios de efecto túnel (microscopios *STM*, por sus siglas en inglés) [82]. Ambrosetti aplicó este formalismo al caso de nanocompuestos conductores [83], llegando a la conclusión de que por ambos métodos, la expresión para la conductancia entre partículas³⁵ compartía la forma:

$$g_{j,k} = g_0 e^{-\frac{d_{j,k}}{\varepsilon_{ET}}}, \quad (2.6)$$

donde g_0 es un prefactor que se corresponde con la conductancia cuando hay contacto mecánico, $d_{j,k}$ es la distancia que separa las partículas j -ésima y k -ésima³⁶ y ε_{ET} es la distancia característica por efecto túnel³⁷, que está típicamente en el orden de los nanómetros. La diferencia entre los dos métodos solo conducía a diferencias de detalle en la expresión del prefactor [83].

La expresión recogida en la Ec. 2.6 es la que se emplea habitualmente para **modelar el transporte por efecto túnel en nanocompuestos** [67–69].

³⁵ Esta expresión solo es válida en el caso de partículas cuya dimensión característica esté en el orden del centenar de nanómetros o mayor [83] (algo que como es visto es habitual en nanopartículas de gran relación de aspecto).

³⁶ Habitualmente se emplea la distancia mínima.

³⁷ En la literatura es habitual encontrar la distancia o longitud característica por efecto túnel denotada como ξ , pero en esta Memoria se ha preferido emplear otra notación para evitar confusión con la longitud de correlación.

Analizaremos a continuación algunas **consecuencias** del empleo de esta ley para modelar el transporte entre partículas.

Según la Ec. 2.6, g es estrictamente positiva cayendo exponencialmente con la distancia. En consecuencia, entre dos partículas, por distantes que se encuentren, siempre mediará una conductancia de enlace. Esto modifica drásticamente el paradigma clásico en percolación continua de conectividad solo con vecinos próximos (véase sección 3.3 donde esto se discute en más detalle) [84]. De hecho, estrictamente, un sistema de estas características siempre estaría completamente conectado, y por tanto no tendría sentido hablar de umbral de percolación estrictamente³⁸.

Sin embargo, debido al decaimiento exponencial de la conductancia, lo que se ha hecho habitualmente es considerar ε_{TE} como un límite "práctico" al alcance de la conducción por efecto túnel, más allá del cuál se considera que la conductancia es tan baja que deja de ser relevante. Esta asunción devuelve al problema al ámbito de la teoría de la percolación. Se pueden distinguir entonces **dos situaciones límite**:

- $a \gg \varepsilon_{TE}$, donde a es la longitud característica de la nanopartícula: En este caso, la conducción por efecto túnel solo podrá ser relevante entre vecinos próximos³⁹.
Esta es la situación que habitualmente se da en nanocargas de gran relación de aspecto como el grafeno o los CNTs, y por ello ha sido el modelo empleado en un buen número de artículos [64,68,85–87].
- $a \ll \varepsilon_{TE}$: En este caso existirá una conductancia relevante entre vecinos no próximos, y en consecuencia un modelo clásico percolativo no es adecuado. Este problema fue resuelto empleado el *método del camino crítico* a principio de los 70 [88,89], aunque en aquel caso en el contexto de la *electroconductividad a saltos* o *hopping*.

En ambos casos las partículas suelen modelarse como un **núcleo duro cubierto por una envoltura blanda** de espesor $\varepsilon_{TE}/2$, conocido como modelo HCSS (véase sección 3.3.1 para una explicación detallada). La conductancia entre partículas en contacto se calcula según la Ec. 2.6. En consecuencia, ambas situaciones **pueden ser modeladas con el código numérico desarrollado en esta Tesis** y explicado en detalle en el Capítulo 4.

De todos modos, el código numérico se ha desarrollado pensando en ser aplicado fundamentalmente al caso a), puesto que es el de aplicación en las nanocargas de mayor interés en esta Tesis, y porque en el caso b) pueden aplicarse otras herramientas, como el método del camino crítico, o incluso sería

³⁸ Solo podrá hablarse por tanto de un modelo percolativo si la conductancia tiene alguna distancia de corte, es decir, una distancia a partir de la cuál las partículas no se pueden considerar conectadas. En otras palabras, una distancia de corte que haga que la transición aislante-conductor sea brusca.

³⁹ El concepto de vecinos próximos se usa aquí desde el punto de vista de distancia euclídea (puramente geométrico).

aceptable una aproximación de núcleo blando (SC, también incluido en el código numérico desarrollado en esta Tesis) en casos diluidos⁴⁰.

A modo de **resumen**, el transporte eléctrico en nanocompuestos conductores de matriz polimérica con nanocargas de alta relación de aspecto, como los materiales grafénicos y los CNTs, constituye la realidad física de interés en esta Tesis. En este capítulo se han introducido dichos nanocompuestos, poniendo especial atención a la descripción de su **morfología**, las **propiedades** de sus constituyentes y los **mecanismos de transporte eléctrico** en dichos materiales.

Esta información sobre la realidad física de los materiales a estudio será relevante a lo hora de modelar la geometría y el transporte eléctrico en dichos materiales, tareas que se emprenderán en los Capítulos 3-5, y a la hora de analizar de forma crítica los métodos experimentales de caracterización de estos materiales en el Capítulo 6.

Como se ha visto en este capítulo, los nanocompuestos de interés son materiales desordenados formados por fases de propiedades muy disimilares. El marco teórico para modelar materiales o sistemas con estas características es habitualmente la Teoría de la Percolación. En el Capítulo 3 se introducirán los fundamentos de dicha Teoría —que luego será aplicada en los Capítulos 4-6— y se expondrá el estado del arte en la descripción del transporte en nanocompuestos por medio de esta herramienta.

⁴⁰ Esto es debido a que el núcleo duro es muy pequeño comparado con la envolvente blanda, de forma que, para situaciones de poca concentración, el núcleo duro apenas condiciona la geometría conectiva global del sistema, y por tanto puede asumirse que únicamente hay un núcleo blando de diámetro ε_{TE} .

Capítulo 3

APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE LA PERCOLACIÓN AL MODELADO DEL TRANSPORTE ELÉCTRICO EN NANOCOMPUESTOS DESORDENADOS

La *Teoría de la Percolación* es el marco teórico habitualmente empleado en el modelado de medios desordenados formados por fases muy disimilares en los que la propiedad de interés depende de forma fundamental de la conectividad de las fases. Los nanocompuestos presentados en el Capítulo 2 encajan en esta descripción y por ello han sido tradicionalmente tratados como medios percolativos.

Consideramos que la Teoría de la Percolación es fundamental para la comprensión del trabajo realizado en esta Tesis por su aportación en tres aspectos: proporciona el **marco conceptual** para describir estos medios, suministra **herramientas** para su modelado y proporciona **contexto**, permitiendo entender la relevancia del trabajo realizado en esta Tesis que está asociado en gran medida a preguntas abiertas en el ámbito de la Teoría de la Percolación. A continuación desarrollaremos algo más estas ideas:

- **Marco conceptual:** Como medios percolativos que son, los nanocompuestos conductores de matriz aislante polimérica tienen propiedades muy particulares. Por citar dos: a una determinada concentración de la nanocarga presentan un comportamiento análogo a un cambio de fase; sus propiedades efectivas —siempre que trabajemos con medios finitos— son variables aleatorias. La Teoría de la Percolación proporciona un conjunto de conceptos e ideas que ayudan al estudio y la comprensión de los comportamientos observados (numérica o experimentalmente) en estos materiales. Por tanto, será de gran ayuda en los Capítulos 4, 5 y 6.
- **Herramientas y metodologías:** El estudio de los medios percolativos tiene peculiaridades, por ejemplo: la obtención de los valores efectivos de las propiedades en medios de gran tamaño⁴¹ (como son en general los reales) a partir de resultados numéricos en dominios

⁴¹ En relación al tamaño de la heterogeneidad microscópica —en nuestro caso, las nanopartículas—.

considerablemente menores no es directa. Por ello, es necesario conocer bien la Teoría de la Percolación para entender la validez de los resultados obtenidos y, en ocasiones, es necesario aplicar ciertas metodologías para estimar los valores que tendría un medio equivalente de gran tamaño⁴². Estas herramientas y metodologías serán aplicadas en las simulaciones numéricas cubiertas en los Capítulos 4 y 5, y se incorporarán a los análisis de resultados experimentales del Capítulo 6.

- **Contextualización del trabajo:** El trabajo realizado en los Capítulos 5 y 6 se relaciona principalmente con preguntas abiertas en relación con el exponente de transporte, la universalidad y otras formas de invarianza. Para poder entender bien la relevancia del trabajo y cómo se relaciona con el conocimiento ya existente, es importante conocer el estado del arte en Teoría de la Percolación

En cuanto al alcance de esta sección se pretende que, por un lado, pueda servir como una introducción adecuada para lectores no iniciados en Teoría de la Percolación y, por tanto, se presentan todos los conceptos fundamentales que serán de utilidad en el resto de la Memoria; pero al mismo tiempo, también se pretende que pueda servir a lectores que tengan la voluntad de alcanzar un nivel de comprensión mayor e incluso desarrollar trabajo propio en el campo de la Teoría de la Percolación, para llegar a entender el estado de desarrollo actual de dicha Teoría en lo concerniente al modelado del transporte eléctrico. Este último punto se considera relevante pues, si bien existen excelentes referencias que cubren parte de los puntos aquí tratados (por ejemplo: [90–94]), no existe ninguna (al menos que el autor y su director conozcan) que cubra todos los conceptos relevantes de forma autocontenida, con un desarrollo correctamente hilado y una notación homogénea.

Por consiguiente, este capítulo se escribe con una intencionalidad añadida a la de permitir la comprensión de las secciones posteriores, y que consiste en poder servir como una fuente de referencia para investigadores experimentales en nanocompuestos desordenados que deseen tener una buena comprensión de la teoría, o investigadores con una mayor inclinación a la teoría que estén iniciándose en el estudio de las propiedades percolativas de nanocompuestos desordenados, objetivos para los que las fuentes existentes arriba citadas no resultan particularmente operativas o eficientes⁴³.

El capítulo tiene una estructura que persigue contribuir a que puedan cumplirse los dos objetivos indicados en el párrafo anterior. Además, en cada sección (3.1-3.5), el lector encontrará al inicio de la misma un comentario sobre su contenido, lo que aporta cada subsección y algunos consejos sobre

⁴² También conocido como el equilibrio termodinámico, correspondiente al límite cuando el tamaño del medio tiende a infinito.

⁴³ Como ya se ha comentado en el Capítulo 1, estas fuentes, siendo de excelente calidad, son: o bien demasiado generales y extensas, y el lector novel que desee entender mejor los aspectos percolativos de los nanocompuestos conductores desordenados será incapaz de discriminar qué contenidos son útiles para su propósito y cuáles no; o demasiado específicas, cubriendo de forma concreta y en detalle un tema, pero exigiendo un buen conocimiento general de muchos otros aspectos de la Teoría de la Percolación no contenidos en esa fuente.

cómo organizar la lectura de la misma, con objeto de que pueda sacar el máximo provecho al documento según sean los objetivos con los que se acerca al mismo.

Repasaremos ahora brevemente y de forma general el contenido del Capítulo:

La **sección 3.1** busca ser una primera introducción a la Teoría de la Percolación con un enfoque más expositivo que técnico o de detalle (pretendiendo no sacrificar el rigor en el proceso).

La **sección 3.2** cubre todos los elementos que el autor considera fundamentales en Teoría de la Percolación, la mayoría ya introducidos en la sección anterior, pero en este caso con un enfoque más técnico, alcanzando un nivel de detalle considerablemente mayor que en la anterior, e introduciendo más formulación matemática.

Tanto la sección 3.1 como la 3.2 se apoyarán en modelos en retículas, que son los modelos discretos con los que nació la Teoría de la Percolación. Se ha hecho de esta forma, más que por una cuestión de respeto al desarrollo histórico de la materia, por razones didácticas y de contexto.

La mayoría de los conceptos fundamentales en Teoría de la Percolación se definieron en primer lugar para modelos en retículas y luego fueron extendiéndose a los modelos continuos. Aunque en general, definido el concepto en redes discretas, su extensión continua suele ser relativamente natural, sigue siendo más sencillo introducirlos a un lector novel en la materia empleando la versión discreta.

La **sección 3.3** introduce las particularidades geométricas de la *Percolación Continua*, que es la rama de la Teoría de la Percolación que se aplicará en los Capítulos 4-6. Esta es una extensión al continuo de lo expuesto en las dos secciones anteriores.

La **sección 3.4** introduce los fundamentos del modelado del transporte eléctrico en Teoría de la Percolación, nuevamente partiendo de los modelos de retículas por razones didácticas, para luego extenderlo al continuo en la sección siguiente.

La **sección 3.5** cubre la aplicación de la Percolación Continua al transporte eléctrico de nanocompuestos conductores de matriz aislante. En ella se expone la comprensión actual que la Percolación Continua ha alcanzado del transporte eléctrico en estos materiales y, particularmente, del comportamiento del exponente de transporte y su universalidad; dicho exponente es probablemente, junto con el umbral de percolación, la variable que más relevancia ha adquirido en Teoría de la Percolación y las principales aportaciones de esta Tesis⁴⁴ giran en torno a ella.

⁴⁴ En el Capítulo 5 se emplea el código numérico expuesto en el Capítulo 4 para, entre otras cosas, estudiar el transporte eléctrico y obtener el exponente de transporte, verificando su universalidad en el umbral y encontrando una invarianza con la excentricidad de las inclusiones al alejarse del umbral bajo ciertas definiciones de concentración. En el Capítulo 6 se analizan posibles fuentes de error en la metodología experimental que pudieran causar artificialmente desviaciones de la universalidad.

3.1 INTRODUCCIÓN

Esta sección pretende actuar como una primera introducción a la Teoría de la Percolación. Por tanto, se han tratado de explicar las diferentes ideas desde un enfoque más conceptual que técnico (sin renunciar al debido rigor), evitando introducir formulación matemática o penetrar en los detalles e implicaciones de cada concepto. La visión más técnica se proporciona en las secciones 3.2-3.5.

La **subsección 3.1.1** introduce el concepto de *percolación* y muchos de los conceptos fundamentales de la teoría. En la **subsección 3.1.2** se hace hincapié, por separado, en algunos de esos conceptos, pero siempre manteniendo el espíritu de primera introducción que tiene toda esta sección.

3.1.1 ¿Qué es la Percolación?

Seguramente, la mejor forma de explicar este concepto en toda su dimensión sea mediante un ejemplo.

Tal y como se ha explicado en el Capítulo 2, los nanocompuestos conductores de matriz polimérica están formados por una nanocarga conductora que se embebe en una matriz, o fase continua, de naturaleza aislante. Dos nanopartículas estarán en contacto eléctrico cuando estén, o bien en contacto físico, o a una distancia menor que la *distancia de corte*—o *límite*— para el transporte por efecto túnel. Aunque la matriz polimérica no es un aislante eléctrico perfecto, su baja conductividad hace que, a casi todos los efectos, pueda considerarse como si lo fuera.

Supongamos que queremos modelar el transporte eléctrico en un nanocompuesto dispuesto en forma de recubrimiento fino y que, por tanto, puede modelarse como bidimensional (escogemos un material bidimensional a efectos de simplificar la representación gráfica, pero los conceptos e ideas que se explicarán a continuación se trasladan de forma natural a tres o más dimensiones). Con el fin de construir un modelo simplificado, imaginemos que el nanocompuesto es representado a través de una retícula o malla rectangular como la mostrada en la Figura 3.1 (Izquierda) que cubre toda su extensión.

Cada nodo de la retícula tiene cuatro vecinos inmediatos —no se permitirán conexiones diagonales—, con los que podrá estar o no conectado eléctricamente. Por tanto, se considera que entre dos vecinos media un **enlace** que puede estar **activo** o **inactivo**. Diremos que está *activo*⁴⁵ cuando existe un camino conductor que conecta ambos nodos, es decir, un camino a través de la estructura conductora del nanocompuesto —formada por las nanopartículas y las regiones entre nanopartículas en que puede existir conducción por efecto túnel— que los une. En la Figura 3.1 (Derecha) puede verse un ejemplo en que solo se representan los enlaces activos.

⁴⁵ Usaremos el término enlace *activo* cuando existe una conexión eléctrica entre los dos nodos; el enlace estará *inactivo* en caso contrario. En la literatura en inglés es habitual el empleo del término enlace *abierto* (en inglés, *open*) para referirse a un enlace *activo*, en el sentido de *abierto a la conducción*. Sin embargo, se ha preferido evitar esa nomenclatura ya que se considera que puede resultar confusa, pues podría hacer pensar en un circuito *abierto*, que es lo contrario de lo que se trata de expresar.

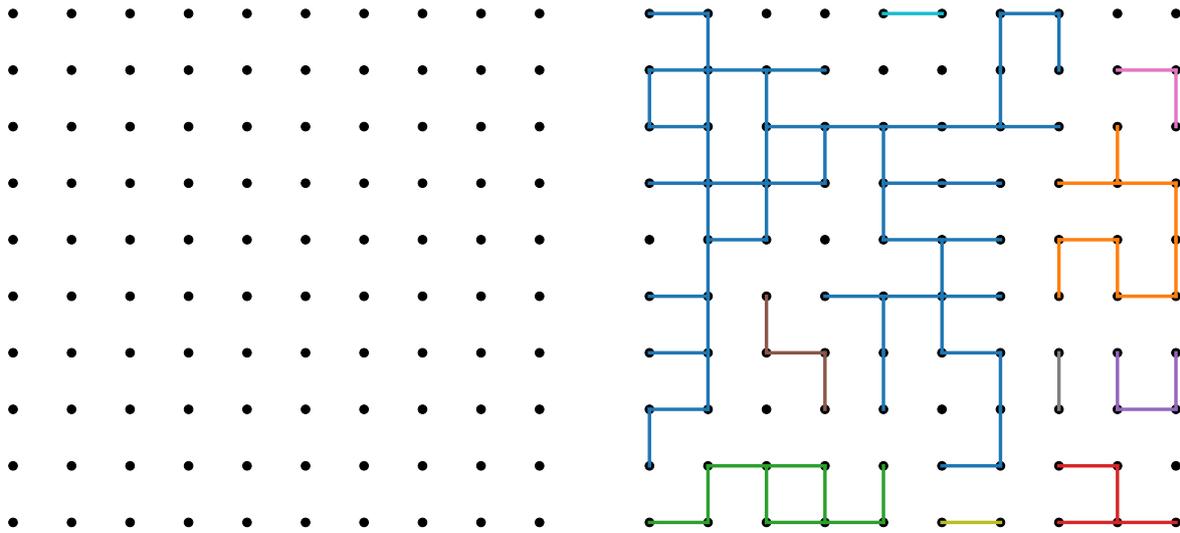


Figura 3.1. (Izquierda) Retícula rectangular que representa el dominio correspondiente al nanocompuesto conductor bidimensional. (Derecha) Representación del nanocompuesto donde los nodos conductores conectados entre sí se modelan como un enlace activo. Los enlaces pertenecientes al mismo clúster comparten el mismo color (en este caso $p = p_c = 0,5$).

Supongamos ahora que, con objeto de caracterizar la resistencia eléctrica efectiva del nanocompuesto, disponemos dos electrodos, uno en contacto con el borde izquierdo del dominio y otro con el borde derecho, y posteriormente, establecemos una diferencia de potencial entre ambos. El cociente entre esa diferencia de potencial y la corriente que fluya nos dará la resistencia efectiva.

Solo fluirá corriente eléctrica si existe un camino de *enlaces activos* que conecte el borde izquierdo del dominio con el derecho. Si esto ocurre, podría decirse que la corriente ha **percolado** (expresión que proviene del latín *percōlāre*, que significa “filtrar, colar”) a través de la estructura, inspirados por el flujo en medio poroso, al que también se adaptan este tipo de modelos. A esa estructura conductora que conecta ambos extremos del dominio se le llama **aglomerado, racimo o clúster** (como préstamo del inglés) **percolativo** —representado en azul en la Figura 3.2—. El resto de las estructuras completamente conectadas internamente pero asiladas, pues no abarcan todo el dominio, reciben el mismo nombre, pero sin el adjetivo *percolativo*. En la Figura 3.2 se muestran los 4 **clústeres no percolativos** de mayor tamaño; el resto de enlaces activos se muestran en negro.

Aunque dependiendo del tamaño del parámetro de retícula escogido y de los procesos de fabricación del nanocompuesto, esta hipótesis puede no cumplirse, asumiremos en este primer modelo que todos los enlaces están activos con probabilidad p e inactivos en caso contrario, siendo p idéntica para todos los enlaces e independiente del estado de sus vecinos.

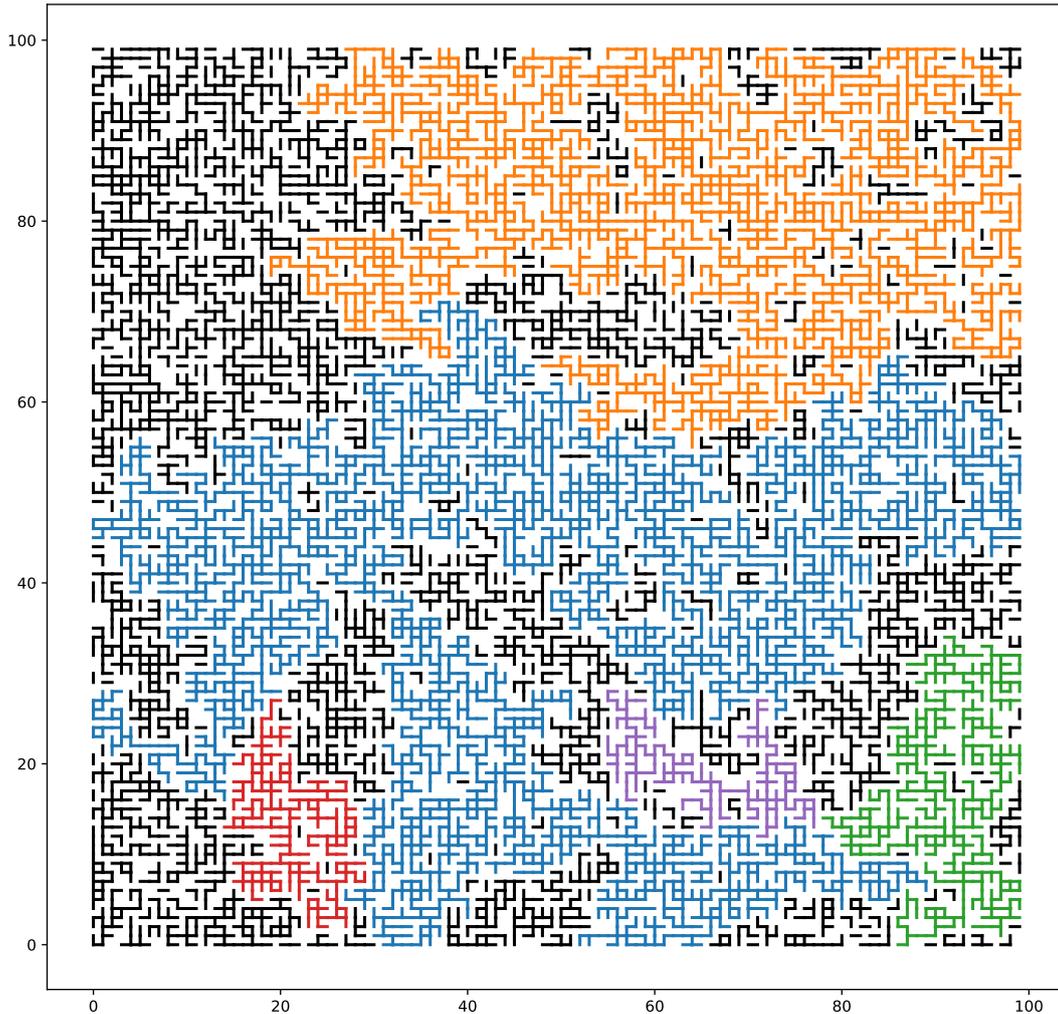


Figura 3.2. Representación de un medio de $L = 100$ (tomando como unidad el parámetro a de la retícula) y $p = p_c = 0,5$. En este caso se ha producido la percolación en dirección horizontal, siendo el racimo azul el percolativo. Se representan en color los 4 mayores clústeres **no** percolativos, el resto de enlaces activos se representan en negro.

Parece claro que, para concentraciones de nanopartículas (uniformes espacialmente) muy bajas, la probabilidad p será también muy baja y resultará harto improbable que se forme un camino conductor que una los extremos del dominio (en medios suficientemente grandes será, de hecho, virtualmente imposible). Según aumentamos la concentración de partículas, p crecerá hasta llegar un momento en que sea más probable que haya un camino conectando ambos extremos que lo contrario. Este momento de transición en el que surge el primer *clúster* percolativo se denomina **umbral de percolación (p_c)**. La teoría de la percolación presta especial atención a lo que ocurre en términos geométricos y dinámicos durante esa transición, que se trata de lo que en física se conoce como un *fenómeno crítico*.

Como se explicará más adelante, en el entorno del umbral de percolación los *clústeres* tienen una estructura geométrica muy especial conocida como **estructura fractal**. Esto, aunque se trate de una

característica geométrica, tiene implicaciones profundas a nivel dinámico en todos aquellos procesos donde la conectividad es relevante, como en el caso del transporte eléctrico.

Cuando se observa la estructura del clúster percolativo representado en la Figura 3.3 pueden detectarse zonas (véase por ejemplo la enmarcada en granate) donde este se estrecha y existen unos pocos caminos percolativos en paralelo por los que tiene que fluir toda la corriente del sistema. Esto condicionará de forma muy relevante la conductividad de todo el material. Como se demostrará más adelante, la dependencia que tienen este tipo de magnitudes físicas, como la conductividad, de la geometría del clúster, hace que en un entorno próximo al umbral de percolación por la derecha, estos materiales tengan conductividades que dependen del tamaño del medio según leyes potenciales del tipo $\sigma \propto L^\mu$ ($\mu(2D) = 1,3$), con L el tamaño de dominio.

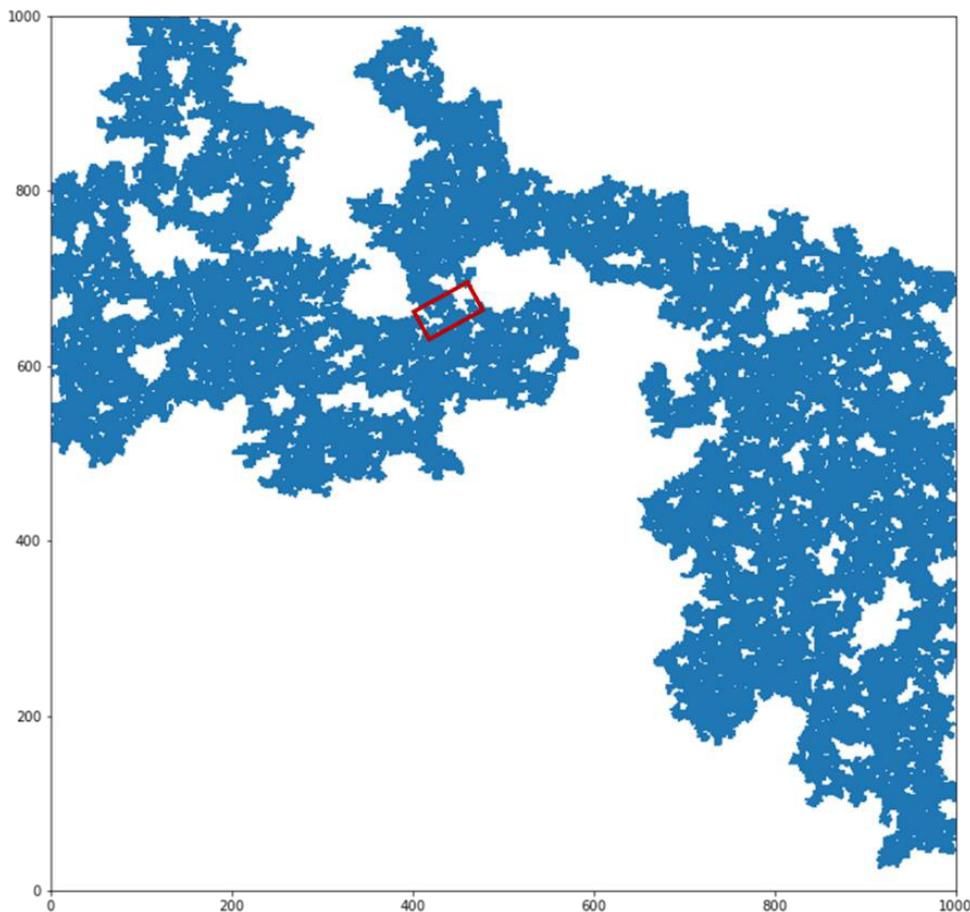


Figura 3.3. Representación del clúster percolativo en un medio con $L = 1000$ y $p = p_c = 0,5$. Puede observarse la geometría del mismo, que permite intuir estructura en un amplio rango de escalas (algo propio de los conjuntos fractales). El recuadro granate llama la atención sobre una zona de estrechamiento del aglomerado, una característica geométrica habitual en el entorno del umbral de percolación y que condiciona de forma importante la conductividad del sistema completo.

Estas **leyes potenciales** son comunes en teoría de la percolación, y se ha observado en un gran número de modelos y simulaciones que sus exponentes, llamados **exponentes críticos**, no dependen

de los detalles locales o microscópicos del proceso percolativo (por ejemplo, son independientes de la geometría de la nanopartícula embebida en el nanocompuesto), dependiendo únicamente de la dimensionalidad del sistema. A esta característica se la denomina **universalidad**⁴⁶ de los exponentes críticos.

Por ejemplificar la importancia de la singular geometría del clúster percolativo y las leyes potenciales derivadas de esta, consideraremos por un momento otro problema de interés práctico donde se aplica la teoría de la percolación, la extracción de recursos petroleros.

Uno puede imaginar que el modelo reticular anterior representa una región de roca porosa, de forma que los nodos se correspondan con poros donde se almacena petróleo, y que los enlaces representen la potencial conectividad entre dichos poros. En este caso, un enlace estará *activo* cuando exista un camino en la estructura porosa conectando los dos nodos asociados a dicho enlace. Si nos encontramos por encima del umbral de percolación ($p > p_c$), la estrategia óptima es perforar en una zona perteneciente al *clúster* percolativo. La cantidad de petróleo accesible entonces a ese punto de extracción será la **masa del clúster percolativo (M)**, representada en este modelo por el número de enlaces *activos* pertenecientes a éste. Intuitivamente, se podría esperar que esa cantidad M creciera —en el caso de un modelo 2D como el presentado— de forma proporcional al área del dominio de roca porosa (L^2), sin embargo, en las proximidades del umbral de percolación, el clúster tiene estructura en un amplio rango de escalas o, en otras palabras, tiene estructura fractal, lo que conduce a que $M \propto L^{1.896}$, donde el exponente 1,896 es la dimensión fractal del *clúster* (se recomienda al lector que desee profundizar algo más en geometría fractal la fuente [95])

Las leyes potenciales discutidas para la conductividad y la masa del clúster percolativo dejan de tener vigencia según nos alejamos del umbral de percolación y aumentamos el tamaño del dominio (véanse 3.2.3 y para más detalles), pasando entonces los materiales a comportarse de una forma más convencional, es decir, con una conductividad que no depende del tamaño del medio⁴⁷ y una masa del clúster proporcional al área del dominio.

En esta introducción a los procesos percolativos y a la teoría de la percolación, nos hemos apoyado en ejemplos de **percolación en retícula**, fundamentalmente, para favorecer la claridad de la explicación

⁴⁶ No se dispone de una prueba formal de esta *universalidad*. Sin embargo, existen un buen número de simulaciones a partir de modelos con características muy variadas (modelos discretos con retículas de diferentes geometrías y modelos continuos) y de evidencias experimentales, que apuntan a dicha universalidad. Las evidencias actuales apuntan a la existencia de una *universalidad* que comprende un amplio rango de medios. Al mismo tiempo se sabe que dicha *universalidad* no es totalmente *general* pues se ha encontrado al menos un caso en percolación continua que conduce a exponentes no universales (en la sección 3.5.3 se cubre este caso en detalle).

⁴⁷ Es infrecuente encontrarse con muestras de nanocompuesto que presenten conductividades dependientes del tamaño de la muestra porque, en general, las muestras que se caracterizan tienen un tamaño suficientemente grande como para que el rango de concentraciones donde se observan leyes del tipo $\sigma \propto L^\mu$ sea un intervalo muy estrecho a la derecha del umbral de percolación, lo que hace estadísticamente improbable que una muestra cualquiera tenga una concentración que pertenezca a ese intervalo.

y la comprensión de los conceptos, pero también para permitir una aproximación más similar a la que siguieron los pioneros en la materia. Como se explica en la sección 3.2.5, a partir de las ideas desarrolladas en percolación en retícula, una vez las capacidades de cómputo lo permitieron, surgió la teoría de la **percolación continua**, donde se emplean esencialmente los mismos conceptos, pero sobre representaciones geométricas y físicas de los medios más realistas.

El estudio y modelado de un ejemplo concreto de sistemas percolativos, los **nanocompuestos conductores de matriz polimérica**, constituyen el objeto principal de esta Tesis, y la **Teoría de la Percolación** será la herramienta teórica fundamental en que se apoye el estudio. Como se ha podido intuir con los ejemplos presentados, y se demostrará a lo largo de esta Memoria, esta es una herramienta muy poderosa en el modelado de medios desordenados donde el transporte está controlado primordialmente por la conectividad de las fases.

Históricamente, la *Teoría de la Percolación* tiene su origen en el trabajo de Flory [96] y Stockmayer [97] que en el contexto de la Segunda Guerra Mundial, estudiaron los procesos de polimerización y cómo estos pueden dar lugar a una *gelación*. En este proceso cadenas de polímeros ramificados se unen progresivamente hasta formar una macromolécula única (análogo a la formación de un *clúster* percolativo). Su estudio se centró en modelos sobre un tipo particular de retícula, las *Redes de Bethe*, que por sus características topológicas, regularidad y ausencia de ciclos, permiten obtener resultados analíticos con relativa facilidad.

De todos modos, tanto el nombre de la disciplina como el enfoque de rigor matemático que posteriormente esta conservaría, se deben al trabajo de Broadbent y Hammersley [98] quienes, partiendo del interés inicial del primero en el flujo en medio poroso —trabajaba en el desarrollo de máscaras antigás para minas— estudiaron el transporte de un fluido genérico (sin introducir consideraciones relevantes sobre la naturaleza del fluido) en un medio aleatorio también genérico.

Desde entonces la disciplina ha avanzado notablemente, introduciendo nuevos conceptos y técnicas, produciendo resultados teóricos relevantes, y encontrando numerosas aplicaciones prácticas (véase [93] para una excelente revisión de la teoría y sus aplicaciones; para entender cómo la disciplina ha evolucionado en los últimos años, puede acudir a estas dos obras de revisión: [99] y [100]). En este avance, han sido relevantes tres elementos: el desarrollo de nuevas ideas teóricas (como la teoría de la renormalización), los avances en capacidades de cómputo y el uso de la herramienta en aplicaciones prácticas (por ejemplo, en áreas como la exploración y explotación de petróleo y gas o la ciencia de los materiales).

3.1.2 Conceptos Básicos

i Percolación en retículas

En la sección anterior se introdujo el concepto de percolación mediante un ejemplo en el que material era asimilado a una retícula cuadrada bidimensional. Se explicó entonces que existen modelos que no recurren a retículas, persiguiendo ser representaciones más realistas de los medios físicos, y que están comprendidos dentro de la *Percolación Continua*. En la sección 3.5 se introducirán estos modelos en detalle. De todos modos, sin abandonar las representaciones basadas en retícula, estas pueden tener diversas geometrías, siendo la retícula cuadrada tan solo un ejemplo.

Por otro lado, la dimensionalidad de la red también puede variar, desde el caso más básico de percolación unidimensional (una situación casi trivial pero utilizada en muchas ocasiones para introducir conceptos, por ser sencillo obtener resultados exactos), pasando por las más habituales en dos y tres dimensiones, pero pudiendo también extenderse a dimensiones mayores.

Algunas geometrías de retícula típicas en dos dimensiones, además de la cuadrada, son la triangular y la de panal de abeja. En tres dimensiones, las más típicas son la cúbica simple, la cúbica centrada en las caras, la cúbica centrada en el cuerpo y la de diamante. En dimensiones superiores, las más comúnmente utilizadas son las basadas en hipercubos simples.

Existe otro ejemplo de red regular, las *redes de Bethe* (también llamadas árboles de *Cayley* o árbol regular), que son grafos infinitos acíclicos y que por su particular topología han sido bastante utilizadas a nivel teórico. El interés de estas redes reside en que son una buena herramienta para estudiar el comportamiento de redes de alta dimensionalidad, pues tienen características similares a los que presentarían las redes regulares en el límite asintótico de alta dimensionalidad y son fáciles de tratar por medios analíticos.

En percolación en retículas, existen dos tipos fundamentales de modelos: la *percolación de enlace* y la *percolación nodal*. La **percolación de enlace** (*bond percolation*, en inglés) es la explicada en el ejemplo de la sección anterior, donde entre nodos contiguos de la retícula se asume que existe un enlace, que estará *activo* con probabilidad p o *inactivo* con probabilidad $(1 - p)$. Se considera que cuando está *activo*, permite el paso de un flujo u otra señal, y por tanto los nodos están conectados de forma efectiva. Un conjunto conectado de enlaces activos se dice que forma un *clúster*, aglomerado o racimo.

Análogamente puede definirse la **percolación nodal** (*site percolation*, en inglés), donde es cada nodo de la retícula el que puede estar *ocupado* con probabilidad p o estar *vacío* con probabilidad $(1 - p)$. Cuando dos nodos contiguos están ocupados se dice que están conectados; un conjunto conectado de nodos ocupados forma un *clúster*. En la Figura 3.4 se representan ambas situaciones.

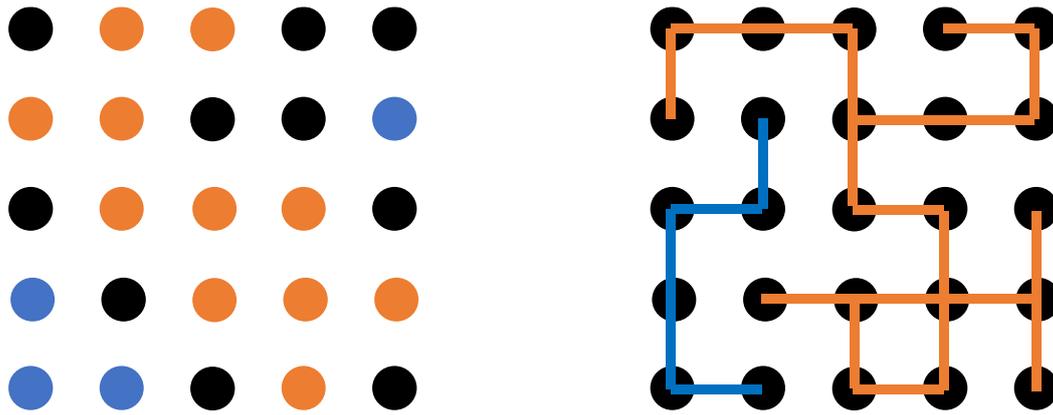


Figura 3.4. Representación esquemática de los casos de percolación nodal (izquierda) y percolación de enlace (derecha) para una $p = 0,6$ en ambos casos. Los elementos que forman parte del aglomerado percolativo se representan en naranja, el resto de nodos ocupados y enlaces activos se muestran en azul.

Pese a sus evidentes similitudes, estas dos formas de definir el proceso percolativo conducen a diferencias fundamentales que hacen que, por ejemplo, el umbral de percolación se alcance a una concentración p diferente en la mayoría de geometrías de retícula⁴⁸. Estas diferencias también hacen que dependiendo de la realidad que se modele, resulte más adecuado recurrir a una u otra forma de percolación.

Estos son los dos tipos de percolación en retícula fundamentales, y los que se han empleado para desarrollar los principales conceptos teóricos. Como en esta memoria el acercamiento a la percolación en retículas se hace precisamente con el fin de introducir los conceptos y resultados más relevantes de la *Teoría de la Percolación*, sobre los que luego se desarrolla la *Percolación Continua*, no abordaremos formas de percolación en retícula más complejas. Sin embargo, sí conviene mencionar que existen.

Por ejemplo, en ocasiones se han empleado definiciones mixtas que combinan percolación de tipo *nodal* y de *enlace* (véase, por ejemplo, [101], donde un modelo mixto es aplicado al estudio de la propagación de una epidemia). Así mismo, a lo largo de esta Memoria siempre trabajaremos en versiones de **percolación estática** es decir, en las que la estructura geométrica de la red no evoluciona en el tiempo. Sin embargo, para el modelado de ciertos procesos resulta conveniente emplear versiones en que la probabilidad de que un nodo este ocupado o un enlace esté activo depende del tiempo, por ejemplo en el campo del modelado de los conductores iónicos sólidos [102] o en la epidemiología [103], tratándose entonces de **percolación dinámica**.

⁴⁸ Para más detalles sobre los umbrales en uno y otro modelo de percolación, véase subsección ii más adelante en esta misma sección.

ii Umbrales de percolación

El **umbral de percolación** es la probabilidad crítica (p_c), o concentración crítica (x_c) en *Percolación Continua*, a partir de la cuál aparece un clúster percolativo en un medio infinito. Por tanto, para cualquier probabilidad (o concentración) por debajo del umbral no se formará un clúster que abarque todo el dominio, y para cualquier probabilidad (o concentración) superior siempre habrá tal clúster⁴⁹. Este clúster que abarca todo el dominio, como hemos definido previamente, recibe el nombre de **clúster percolativo** o *clúster infinito*.

Nótese que esta magnitud solo está definida formalmente para medios infinitos (en lo que habitualmente se conoce como límite termodinámico). En medios finitos, la transición no es tan brusca y por tanto solo puede aspirarse a definir un equivalente finito del umbral de percolación, que además dependerá del tamaño del medio. Aplicando *técnicas de escalado de medio finito* (véase sección 3.2.4 para más detalles), pueden obtenerse estimaciones del umbral de percolación a partir de resultados numéricos o experimentales en medios finitos.

El valor del umbral depende tanto de la geometría base, como de la dimensionalidad del medio y del tipo de proceso percolativo definido, como se muestra en la Tabla 3.1 (por ejemplo: para una misma geometría de retícula la percolación de enlace o nodal tienen diferentes umbrales).

La obtención de umbrales de percolación de forma exacta es un problema extremadamente complicado. Pese a que se ha realizado un intenso trabajo en este ámbito, únicamente ha sido posible obtener de forma exacta el umbral de percolación para algunas geometrías de retícula en dos dimensiones (véase Tabla 3.1 donde se muestran algunos ejemplos).

En las últimas décadas, aprovechando el avance en capacidad de cómputo, se ha obtenido numéricamente, y por tanto de forma aproximada, el umbral de percolación para un gran número de sistemas, tanto en retículas como en percolación continua. En la Tabla 3.1 puede verse algunos valores para el primer tipo de sistemas, mientras que en la sección 3.3.2 se tratarán brevemente algunos resultados de valores de umbral para el caso continuo.

⁴⁹ Si en un medio infinito exactamente a la probabilidad o concentración umbral se produce percolación no está en general claro. Para algunos casos, como los modelos de retícula rectangular de enlaces en 2D y en altas dimensiones ($d \geq 7$), se ha podido demostrar que **no** hay percolación justo a la concentración denominada umbral de percolación; sin embargo, para la inmensa mayoría de situaciones se desconoce si existe percolación exactamente en el umbral.

Tabla 3.1. Valores de umbral de percolación para varios tipos de retícula. Se indica la dimensionalidad del sistema, d , así como los umbrales para percolación de enlace, p_{c_b} , y nodal, p_{c_s} [93,94]. Los valores fraccionarios o expresados en términos de funciones elementales son resultados exactos.

Geometría de retícula	d	p_{c_b}	p_{c_s}
Cuadrada	2	$1/2$	0,5927
Panel de Abeja	2	$1 - 2\sin(\pi/18) \cong 0,6527$	0,6962
Triangular	2	$2\sin(\pi/18) \cong 0,3473$	$1/2$
Cúbica Simple	3	0,2488	0,3116
BCC	3	0,1795	0,2464
FCC	3	0,119	0,199
Diamante	3	0,3886	0,4299
Hipercubo	4	0,1601	0,197
Hipercubo	5	0,1182	0,141

iii Magnitudes percolativas

Existen una serie de magnitudes que describen la morfología —aspectos geométricos y topológicos— y las propiedades de transporte de los sistemas percolativos, permitiendo caracterizar cuantitativamente el comportamiento de estos.

Estas magnitudes se definieron originalmente en el ámbito de la percolación en retículas, y esa será la definición que se presentará a continuación. Comprendida esta definición, su extensión a percolación continua es bastante natural. En todo caso, en la sección 3.5 se hará un breve comentario sobre cómo extender estas definiciones a sistemas continuos.

Como se verá a continuación, el valor de estas variables evoluciona con la probabilidad (p), que en continuo será sustituida por la concentración (x). Así mismo, para una probabilidad o concentración dada, su valor es único en el límite termodinámico (sistema infinito), variando con el tamaño para sistemas finitos (de forma análoga a lo que ocurre con el umbral de percolación).

Dado que pueden definirse un gran número de magnitudes percolativas, aquí se presentarán únicamente las más relevantes, prestando especial atención a aquellas que se manejarán en el trabajo presentado en los capítulos 5 y 6:

- **Fortaleza del clúster percolativo o probabilidad percolativa, $P(p)$** : Es la probabilidad de que, en un sistema con una determinada probabilidad de ocupación o activación —según se trate de percolación nodal o de enlace—, p , un nodo o enlace cualquiera del sistema pertenezca al clúster percolativo. En medios con distribuciones de probabilidad de ocupación o activación homogéneas (lo que en el continuo sería un sistema con distribución de

nanopartículas homogénea e isotrópica), otra forma de definir P es como el cociente entre el tamaño del clúster percolativo y el tamaño total del dominio.

- **Fracción Accesible, $X^A(p)$:** Es la fracción de elementos del sistema percolativo (nodos o enlaces) que pertenecen al *clúster* infinito. Por definición: $X^A(p) = p \cdot P(p)$.

- **Fracción perteneciente a la columna vertebral, $X^B(p)$:** Es la proporción de enlaces pertenecientes al clúster percolativo que participan en el proceso de transporte. En procesos conductivos, el transporte requiere que exista un lazo cerrado a través del clúster que incluya al enlace para que pueda haber conducción a través del mismo. En consecuencia, los enlaces que están conectados con el clúster solo por uno de sus extremos, también conocidos como callejones sin salida (los llamados *dead-ends* en inglés), no participaran en el transporte.

En la Figura 3.5 se muestra en azul el clúster percolativo de un proceso de percolación de enlace con $p = 0,53$ (considerando en este caso únicamente percolación en horizontal). Los enlaces en azul más oscuro forman la columna vertebral del mismo, mientras que los enlaces en azul claro son los *dead-ends*.

Esta es una magnitud geométrico-dinámica, pues si bien en medios suficientemente grandes puede obtenerse únicamente atendiendo a aspectos geométricos⁵⁰, su inspiración es claramente dinámica.

- **Longitud de correlación, $\xi(p)$:** Esta es la longitud más relevante en un sistema percolativo. Tiene dos interpretaciones según estemos por encima o por debajo del umbral:
 - Para probabilidades por debajo del umbral de percolación, se corresponde con el radio característico⁵¹ de los aglomerados.
 - Por encima del umbral, representa el radio característico de los *agujeros* existentes en el clúster percolativo (formados por los aglomerados de enlaces o nodos no ocupados; situación dual a la anterior).

Por tanto, es la longitud que define la escala característica de la heterogeneidad macroscópica presente en el medio y, en consecuencia, diverge en $p = p_c$. Por debajo de esa longitud el sistema puede considerarse macroscópicamente heterogéneo, por encima puede considerarse homogéneo.

⁵⁰ En rigor, pueden existir enlaces que no sean *callejones sin salida*, pero que, aun así, no transporten corriente, por estar ambos extremos a igual potencial. Sin embargo, estas situaciones son muy poco probables y, por tanto, en sistemas suficientemente grandes no tendrán un impacto relevante en la estimación de X^B , lo que permitiría determinar dicha magnitud atendiendo solo a criterios geométricos.

⁵¹ Una explicación de por qué representa un radio *característico* y en qué sentido exacto se usa aquí el término característico puede encontrarse en la sección 3.2.2. Este es un detalle técnico no relevante si sólo se desea tener una comprensión intuitiva del término.

El lector interesado en conocer más detalles de la longitud de correlación puede acudir la sección 3.2.2, dedicada íntegramente a la misma⁵².

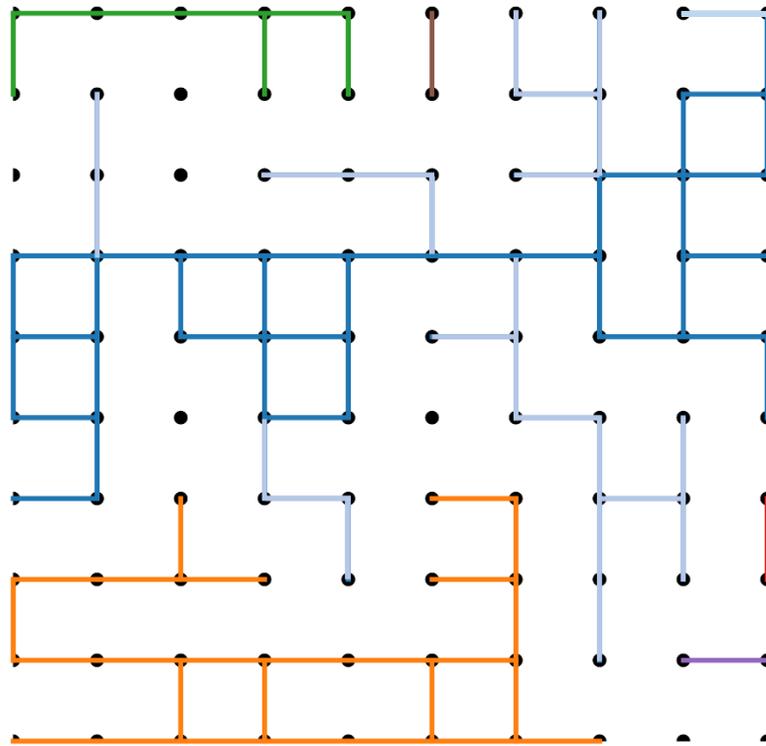


Figura 3.5. Sistema percolativo discreto con percolación de enlace de dimensiones 15x15 y $p = 0,53$, donde se considera únicamente la percolación en la dirección horizontal. El clúster percolativo se representa en azul, con la columna vertebral en un azul más oscuro y los dead-ends en un azul más claro.

- **Número medio de clústers de tamaño s** (por nodo de la red), $n_s(p)$: Como su nombre indica, se obtiene de dividir el número de clústers de tamaño s por el número de nodos de la retícula. Es una magnitud muy importante en la descripción de la población de clústers en un medio.
- **Conductividad eléctrica efectiva, $\sigma(p)$, $\sigma_e(p)$ o $g_e(p)$** : Es la conductividad que tendría que tener un medio homogéneo que presentase la misma respuesta eléctrica que el compuesto a estudio y su misma geometría. En medios que a nivel macroscópico presentan un comportamiento eléctrico lineal (óhmico), es decir donde la relación $I - V$ es lineal (donde I

⁵² La longitud de correlación es una variable clave en la descripción de los sistemas percolativos. Es un concepto más complicado de definir y comprender que el resto de las magnitudes aquí explicadas. Además, tiene importantes implicaciones que, *a priori*, no son evidentes. Para un lector interesado en una definición somera de esta magnitud, lo aquí expuesto debería ser suficiente; si se desea entender mejor el concepto y los procesos que regula, se recomienda acudir a la sección 3.2.2.

representa la corriente total que fluye a través del compuesto y V la diferencia potencial establecida entre los electrodos):

$$\sigma_e(p) = F_G \cdot \frac{I}{V}, \quad (3.1)$$

donde F_G es un factor geométrico, que en 2D toma el valor L/w y en 3D L/A , donde L es la distancia entre electrodos, w el tamaño del medio en la dirección transversal al flujo, y A la sección del medio en la dirección normal al flujo.

Según el problema de transporte que se desee modelar pueden emplearse análogamente otras magnitudes efectivas como la difusividad, el módulo elástico, o la constante dieléctrica. No se han incluido aquí por estar esos procesos físicos fuera del alcance del estudio realizado en esta Tesis.

En la sección 3.2.3 se tratará la evolución de estas magnitudes con la concentración en el entorno del umbral de percolación, que sigue un comportamiento de ley potencial, que como se ha introducido en la sección previa, supone una de las principales características distintivas de los medios percolativos.

En todo caso, con la intención de describir el comportamiento de algunas de estas magnitudes percolativas para $p > p_c$, en la Tabla 3.2 se recogen los comportamientos límite de dichas magnitudes en el intervalo $(p_c, 1]$. Dado que son todas ellas funciones monótonas de p , conocer los valores límite permite una adecuada reconstrucción del comportamiento en dicho intervalo. Por otro lado, todas las magnitudes recogidas en la Tabla 3.2, salvo $\xi(p)$, son nulas para $p < p_c$, de ahí que no haya sido descrito su comportamiento en ese intervalo. Por lo que se refiere a $\xi(p)$, $\lim_{p \rightarrow 0^+} \xi = 0$, mientras que

$$\lim_{p \rightarrow p_c^-} \xi = \infty.$$

Tabla 3.2. Comportamiento de algunas magnitudes percolativas en el intervalo $(p_c, 1]$. Al tratarse todas ellas de funciones monótonas en ese intervalo, conocer los valores límite permite una reconstrucción cualitativa del comportamiento de dichas magnitudes. σ_{fc} es la conductividad de la fase conductora, asumiendo que se modela un medio aislante-conductor.

Magnitud Percolativa	$\lim_{p \rightarrow p_c^+} Mag$	$\lim_{p \rightarrow 1^-} Mag$
$P(p)$	0	1
$X^A(p)$	0	1
$X^B(p)$	0	1
$\xi(p)$	∞	0
$\sigma_e(p)$	0	σ_{fc}

3.2 ELEMENTOS FUNDAMENTALES DE LA TEORÍA DE LA PERCOLACIÓN (ENFOQUE DISCRETO)

La mayoría de los conceptos fundamentales en Teoría de la Percolación ya ha sido mencionados e introducidos con un enfoque no demasiado técnico o de detalle en la sección anterior. Para un lector que no persiga una comprensión demasiado profunda de dichos conceptos, las nociones dadas en dicha sección pueden ser suficientes para seguir buena parte de esta Memoria.

No obstante, se considera importante dar al lector interesado en un conocimiento más en detalle de la Teoría, la oportunidad de profundizar más en ella. En esta sección se presentan aquellos elementos que el autor considera fundamentales en Teoría de la Percolación, expuestos de una forma relativamente sintética e hilada. El orden interno de esta sección asegura que todos los conceptos necesarios para entender cada subsección han sido presentados en subsecciones previas. A continuación se resume el contenido de la misma:

La **subsección 3.2.1** se centra en la morfología del clúster percolativo en el umbral de percolación (justo en el punto crítico, es decir, cuando $p = p_c$), y en las consecuencias que tiene la naturaleza fractal de este.

La peculiar estructura y las propiedades del clúster crítico pueden observarse en los medios percolativos también fuera del umbral de percolación a ciertas escalas de tamaño. La *longitud de correlación*, la única longitud característica macroscópica⁵³ que puede definirse en medios percolativos, es precisamente la que controla en qué dimensiones o escalas el medio percolativo se comporta como si estuviera en el punto crítico ($p = p_c$) pese a no estarlo, y en cuáles se comporta de forma convencional. El concepto de *longitud de correlación* y esta transición entre comportamiento crítico y no crítico, se explican en la **subsección 3.2.2**.

Estas características geométricas singulares se manifiestan en las propiedades de transporte de los nanocompuestos —particularmente cerca del umbral de percolación— cuyo estudio es uno de los objetivos de esta Tesis (véase Capítulo 5).

Una de las consecuencias de la estructura fractal (que presentan los medios percolativos en el umbral de percolación a cualquier escala de tamaño a la que se observen, y fuera del umbral, únicamente a ciertas escalas) es la aparición de leyes potenciales que controlan las principales magnitudes percolativas (ya introducidas en 3.1.2). Estas leyes se conocen habitualmente como *funciones de escalado*. Sin bien no hay una prueba general rigurosa, existen buenas razones para pensar que los exponentes de estas leyes potenciales —*exponentes percolativos*— son invariantes dimensionales, lo

⁵³ Macroscópica en relación a la escala microscópica, que sería la escala de la celda en percolación en retícula o de la partícula en percolación continua.

que se conoce como *universalidad de los exponentes de transporte*. Todos estos conceptos se discuten en detalle en la **subsección 3.2.3**.

Gran parte de esta Tesis gira en torno a la obtención de uno de los exponentes percolativos, probablemente el más conspicuo, llamado *exponente de transporte*⁵⁴. Por eso se considera importante entender bien la naturaleza de dichos exponentes y su origen, que parte de las ideas geométricas explicadas en la subsección 3.2.1.

La mayoría de las ideas y conceptos en teoría de percolación están definidos formalmente en un dominio infinito. En la **subsección 3.2.4** se explica cómo obtener a partir de medios finitos —todos los medios, ya sean físicos o numéricos, son finitos— los valores propios del límite infinito. Estas técnicas se aplican en el Capítulo 5 para obtener el umbral de percolación y tienen relevancia en algunas discusiones dentro del Capítulo 6.

Finalmente, en la **subsección 3.2.5** se conecta la percolación en retículas, históricamente la primera versión o versión clásica de Teoría de la Percolación, que es la que se emplea en las secciones 3.1, 3.2 y 3.3 para introducir los conceptos fundamentales de dicha teoría, con la Percolación Continua (sección 3.3 y 3.5) que es la que se aplica en los Capítulos 4, 5 y 6. El objetivo es ayudar a entender cómo estas dos formas de percolación se relacionan.

3.2.1 Estructura de los *Clústeres* en el Entorno del Umbral de Percolación. Estructura Fractal

En el entorno del umbral de percolación los *clústeres* o aglomerados tienen unas características geométricas muy singulares. Como se mostrará un poco más adelante en este capítulo, esas mismas singularidades pueden observarse también para probabilidades de ocupación (o concentraciones) alejadas del umbral, siempre que se contemplen los aglomerados a una escala lo suficientemente pequeña.

Aunque algunas de las particularidades geométricas de los clústeres han sido mencionada en secciones previas, el objetivo de esta es discutir las en detalle e introducir algunos conceptos e ideas fundamentales a la hora de describir los medios percolativos. Como veremos en esta sección y otras posteriores (véase sección 3.4 y 3.5), la estructura geométrica y topológica de los clústeres controla de forma clave los procesos de transporte a través de estos sistemas, y por tanto su comprensión es fundamental si se desea construir modelos que describan dichos fenómenos.

⁵⁴ El código numérico desarrollado en el Capítulo 4 aunque permite obtener otras muchas propiedades del medio, tiene entre sus objetivos fundamentales el cálculo de dicho exponente. El Capítulo 5 analiza ciertas invarianzas geométricas en el comportamiento del exponente de transporte fuera del umbral. Finalmente, en el Capítulo 6 se analizan posibles fuentes de error en la obtención experimental de exponentes que podrían explicar buena parte de los comportamientos *no universales* observados.

Comencemos por una variable que describa el tamaño lineal del aglomerado. Dado que la forma de estos es en general bastante irregular, emplearemos el **radio de giro del clúster** como variable representativa de su tamaño lineal. El radio de giro de un aglomerado de tamaño s puede definirse como:

$$R_s = \sqrt{\sum_{i=0}^s \frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_0|^2}{s}}, \quad (3.2)$$

donde \vec{r}_0 es el centro de masas del aglomerado,

$$\vec{r}_0 = \sum_{i=0}^s \frac{\vec{r}_i}{s}. \quad (3.3)$$

Llamaremos \bar{R}_s al valor promedio de los radios de giro de todos los aglomerados de tamaño s en el medio infinito. Por tratarse \bar{R}_s de una medida lineal del aglomerado, cabría esperar que $\bar{R}_s \propto s^{1/d}$, con d la dimensionalidad del medio. Sin embargo, en el entorno del umbral de percolación:

$$\bar{R}_s \propto s^{1/D_f}, \quad (3.4)$$

donde D_f es la **dimensión fractal de los aglomerados** ($D_f(2D) = 91/48$; $D_f(3D) = 2,53$). Las evidencias disponibles apuntan a que D_f es independiente de los detalles microscópicos del proceso percolativo.

La misma dimensión fractal controlará la masa del clúster y la probabilidad de percolación (pues la segunda está íntimamente relacionada con la primera):

$$\begin{aligned} M &\propto L^{D_f} \\ P &\propto L^{d-D_f}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde L es la dimensión de la región cuadrada (o cúbica en 3D) del dominio infinito que se está observando.

En el umbral de percolación, por tanto, los **clústeres** son **conjuntos fractales**, presentando como tal las siguientes características:

- *Estructura fina*, es decir, estructura en un rango arbitrario de escalas. Rango que en el caso de los procesos percolativos en retícula infinita está acotado inferiormente (por el tamaño de celda de la retícula) pero no superiormente.
- Una *dimensión fractal* diferente de la dimensión topológica.
- *Autosemejanza estadística*: Es decir, que el **clúster** presenta, en promedio, la misma morfología a cualquier escala a la que se observe (siempre que nos alejemos lo suficiente del tamaño de celda de la retícula).

La naturaleza fractal de los aglomerados puede ser ya intuitiva al observarlos. Sirva como ejemplo la Figura 3.6, donde en el clúster percolativo representado se intuye la estructura fina del mismo y su autosemejanza estadística. Sin embargo, es la observación de las dimensiones fractales la evidencia fundamental para sostener que los aglomerados percolativos son conjuntos fractales.

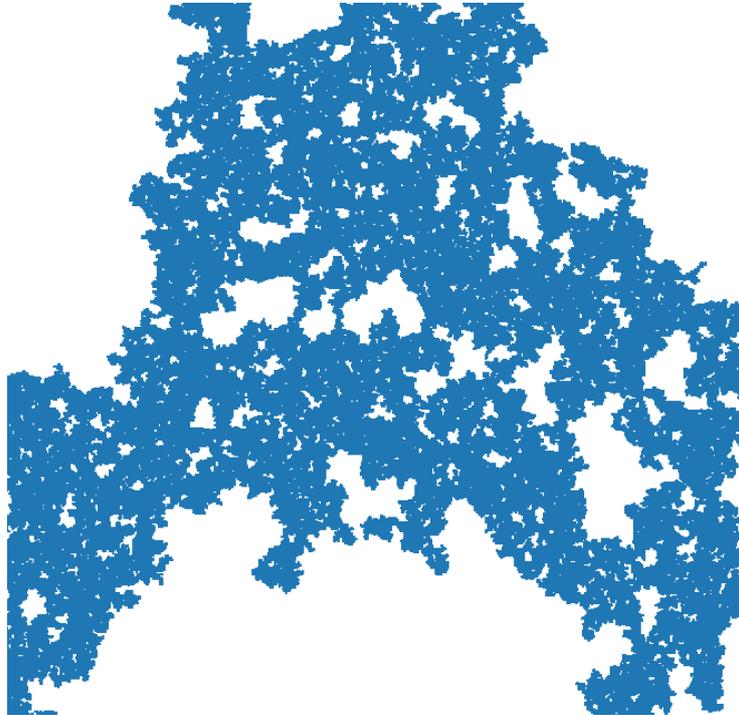


Figura 3.6. Clúster percolativo en un medio de dimensión 1000x1000 (en unidades relativas al tamaño de celda) en un caso de percolación de enlace a $p = p_c = 0,5$. En esta imagen únicamente se representan los enlaces ocupados pertenecientes al racimo percolativo.

La **columna vertebral del clúster**, definida en la sección 3.1.2 y a la que se hará referencia en los Capítulos 4 y 5 por su papel clave en las propiedades eléctricas del sistema completo, también se tratará de un conjunto fractal, con dimensión fractal D_{bb} (véase Tabla 3.3):

$$\begin{aligned} M_{bb} &\propto L^{D_{bb}} \\ X^B &\propto L^{d - D_{bb}} . \end{aligned} \tag{3.6}$$

Otra característica geométrica de vital importancia en el transporte es la presencia de **enlaces al rojo o red-bonds**, que son aquellos enlaces que, si se rompen, dejan separado el clúster en dos subconjuntos no percolativos⁵⁵.

⁵⁵ Dado que son enlaces que conectan de forma única dos subconjuntos del clúster, también se les llama *enlaces de conexión única* (del inglés *singly-connected bonds*).

Por estos enlaces circulará toda la corriente que entre al sistema (al nanocompuesto en nuestro caso), lo que tiene dos consecuencias:

- Condicionarán de forma crítica el transporte en todo el sistema, pues, en primer lugar, si se rompe uno de esos *red-bonds*, el sistema pasará de conductor a aislante. En segundo lugar, su número y resistencia microscópica tendrá un papel muy relevante en el valor de la conductividad efectiva, como veremos en detalle en la sección 3.2.2 a través del modelo *Links-Nodes-Blobs*.
- En un sistema con resistencia eléctrica de enlace microscópica homogénea serán los puntos que más potencia calorífica generarán por efecto Joule y, por tanto, los más calientes (de ahí el nombre de enlaces al rojo).

Como hemos comentado, el número de estos enlaces (M_{rb}) tiene una gran influencia en la conductividad efectiva del medio. Pues bien, el conjunto de *enlaces al rojo* también es fractal, con dimensión fractal D_{rb} (véase Tabla 3.3), y en consecuencia su número también viene descrito por una ley potencial:

$$M_{rb} \propto L^{D_{rb}} . \quad (3.7)$$

Otras distancias características que pueden definirse en los aglomerados, como las asociadas a los *caminos auto-evitados* (*self-avoiding walks*), tienen también asociadas sus respectivas dimensiones fractales. Estas distancias son útiles para el modelado de la estructura de ciertos polímeros, la conducción por saltos en semiconductores y en ciertos procesos difusivos. Dado que no son especialmente relevantes en el modelado de la conducción en los nanocompuestos de interés en esta Tesis, no serán expuestos aquí (se remite al lector interesado en estas variables a la sección 5.3 de [94]).

3.2.2 La Longitud de Correlación y el Fenómeno de *Cross-Over* asociado

La **longitud de correlación** (ξ), que ya fue definida de forma sintética en la sección 3.1.2, es una de las magnitudes percolativas más relevantes. En esta sección ahondaremos en este concepto, partiendo de una definición más formal del mismo y profundizando en el papel que juega en la descripción de la geometría de los medios percolativos.

Este concepto, tiene una gran importancia tanto desde el punto de vista conceptual/teórico como metodológico en Teoría de la Percolación. Más en concreto, en esta Tesis:

- Es fundamental para comprender por qué un buen número de magnitudes percolativas se rigen por funciones de escalado o potenciales, y cómo estas cambian según la escala a la que se observa el material percolativo (véase sección 3.2.3 dedicada a esta explicación). El trabajo

presentado en esta Memoria gira en gran medida en torno a la universalidad del exponente asociado a la ley potencial de la conductividad efectiva, por tanto, una cierta comprensión del origen de las leyes potenciales es deseable.

- Es una pieza clave en el andamiaje teórico que permite extrapolar los resultados numéricos en sistemas finitos a los resultados en un medio infinito (o equivalentemente medios muy grandes), y condicionará, por tanto, aspectos como la elección del tamaño del dominio de cómputo o el número de realizaciones del método de Monte Carlo necesarias (de relevancia para lo expuesto en los Capítulos 4 y 5).
- Como consecuencia de lo anterior, es también relevante para asegurar una correcta caracterización dinámica de los nanocompuestos percolativos, como se verá en el Capítulo 6.

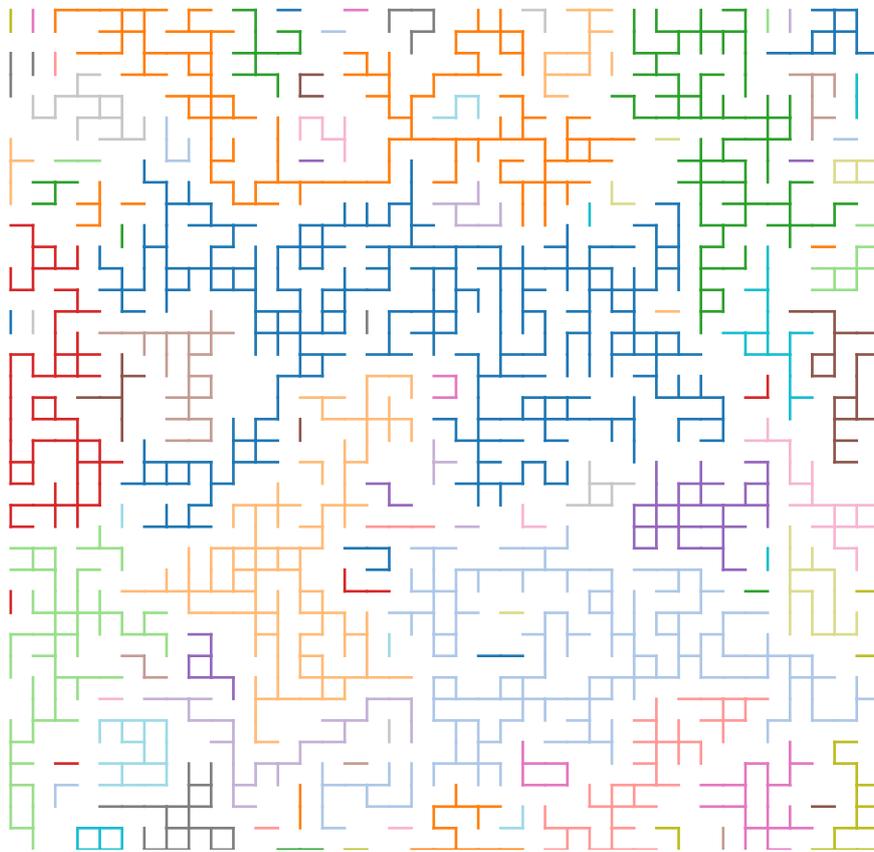


Figura 3.7. Medio percolativo con $p = 0,47 < p_c$ y dimensiones 40x40 (siempre en unidades relativas al tamaño de celda). Se representan únicamente los enlaces activos, empleando con el mismo color todos los enlaces del mismo aglomerado⁵⁶. En este caso ningún aglomerado ha percolado. La longitud de correlación en este caso es una medida del tamaño característico de esos aglomerados no percolativos.

⁵⁶ Dada la gran cantidad de aglomerados existentes (nótese que, en rigor, hasta un enlace activo aislado es un aglomerado) ha sido necesario repetir colores, por tanto, hay aglomerados diferentes con el mismo color, pero dada la variedad de colores empleados, resulta sencillo discriminar visualmente los diferentes aglomerados.

En la definición proporcionada en la sección 3.1.2 de la longitud de correlación se mencionó que era la longitud más relevante en un sistema percolativo —en realidad es la única longitud característica que puede definirse— y se definió del siguiente modo:

- Para probabilidad por debajo del umbral de percolación, se corresponde con el radio característico de los aglomerados.
- Por encima del umbral, representa el radio característico de los *huecos o agujeros* existentes en el clúster percolativo (formados por los aglomerados de enlaces o nodos no ocupados; situación dual a la anterior).

Es decir, intuitivamente, en una situación como la mostrada en la Figura 3.7 donde $p = 0,47 < p_c$, es una longitud característica del tamaño de los aglomerados —no percolativos— presentes en el medio.

Y en una situación con $p = 0,53 > p_c$ como la mostrada en la Figura 3.8 (Arriba), se trataría del tamaño característico de los vacíos presentes en la estructura de enlaces conductivos. En la Figura 3.8 (Abajo), para facilitar la visualización de la forma y tamaño de las estructuras que forman los huecos constituidos por enlaces inactivos —que son aquellas cuyo radio característico representa ξ —, se resaltan dichos enlaces inactivos mostrando de un mismo color todos los enlaces que forma parte del mismo hueco o aglomerado de enlaces inactivos.

En consecuencia, tanto para $p < p_c$ (Figura 3.7) como para $p > p_c$ (Figura 3.8), ξ representaría el radio característico de las heterogeneidades relevantes para el comportamiento del sistema (el nanocompuesto en nuestro caso).

Esta definición puede ser suficiente para seguir razonablemente bien esta Memoria, pero según los intereses del lector, puede resultar una definición superficial. Particularmente, puede resultar insatisfactorio no comprender mejor a qué nos referimos cuando empleamos el término radio o longitud *característica*. En las próximas líneas se tratará de explicar esto, así como de dar más información sobre el comportamiento de ξ .

Según lo que se acaba de comentar, un lector no particularmente interesado en detalles técnicos en Teoría de la Percolación podría evitar las siguientes dos subsecciones y leer directamente "Resumen de las características de ξ ".

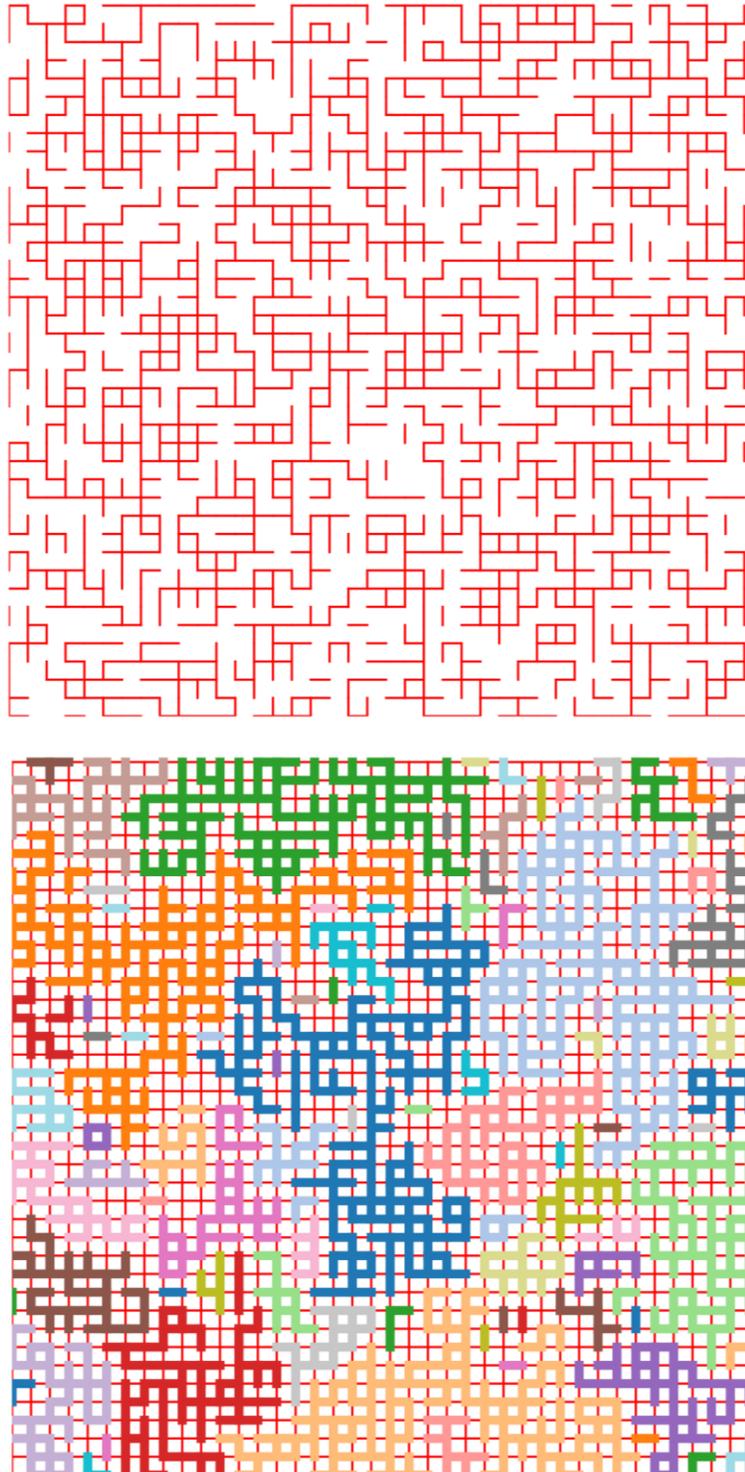


Figura 3.8. Medio percolativo con $p = 0,53 > p_c$ y dimensiones 40x40. (Arriba) Se representan solo los enlaces activos, todos en color rojo. Aquí se incluye el aglomerado percolativo y otros menores. Puede verse que en esa estructura hay huecos, es decir, zonas blancas asociadas a enlaces no activos (no representados). (Abajo) Aquí se representa en rojo y línea fina los enlaces activos, y en línea gruesa y en diferente color se resaltan los aglomerados de enlaces inactivos (zonas blancas o vacías en la figura de arriba). La longitud de correlación describe cuando $p > p_c$ el tamaño característico de estas regiones de enlaces no activos (zonas no conductivas).

Una explicación más detallada del concepto de *longitud de correlación*

De cara a hacer nacer el concepto de *longitud de correlación*, será necesario introducir un concepto auxiliar que juega un papel importante en la definición de la misma: la *función de correlación*, $g(r)$. Esta función, también denominada en ocasiones *función de conectividad*, se define como la probabilidad de que un nodo⁵⁷ situado a una distancia r de un nodo ocupado, también esté ocupado y forme parte del mismo *clúster* que el primero.

Volviendo a la *longitud de correlación*, esta busca ser una medida de la distancia *típica* entre dos partículas que pertenecen al mismo *clúster*. Tiene por tanto sentido emplear algún tipo de media sobre la distribución de distancias entre dos partículas del mismo racimo o aglomerado. Concretamente, la elegida en su momento fue un promediado de las distancias al cuadrado (claramente inspirado en el concepto físico del *momento de inercia*):

$$\xi = \sqrt{\frac{\sum_r r^2 g(r)}{\sum_r g(r)}}, \quad (3.8)$$

donde \sum_r implica, para cada r , contabilizar todos los nodos a distancia r del nodo referencia (es decir, ya tiene en cuenta el hecho de que en un anillo de radio r en torno a un punto, hay más nodos cuanto mayor sea el radio).

Como puede verse, esta definición, aunque parte de la idea de la distancia más probable entre dos partículas del mismo *clúster*, acaba llevándonos a la definición de *radio* o *longitud lineal promedio* de los *clústeres*, que es la incluida en 3.1.2.

En base a la definición de ξ , resulta razonable que esté relacionada con el *radio de giro* (R_s), introducido en la sección 3.2. Puede demostrarse (el lector interesado en la demostración puede acudir a la sección 3.2 de [7]) que:

$$\xi^2 = \frac{2 \sum_s R_s^2 s^2 n_s}{\sum_s s^2 n_s}. \quad (3.9)$$

Por tanto, el valor de ξ en las proximidades del umbral de percolación estará dominado por el radio de aquellos *clústers* que más contribuyan al momento de orden dos del tamaño de *clúster* ($\sum_s s^2 n_s$). Existen muchas magnitudes en teoría de la percolación cuyo valor está controlado por sumas sobre la distribución de *clústers*, y por tanto estarán íntimamente relacionadas con ξ .

Lo expuesto en el anterior párrafo implica que el valor de ξ será del orden del radio de los aglomerados que controlan el comportamiento del sistema percolativo, de ahí que en la definición más breve

⁵⁷ Sería equivalente usar los enlaces para definir este concepto siempre que se mantenga la coherencia en el resto de la explicación. Se opta aquí por uno de los dos para evitar resultar reiterativo con la repetición de la fórmula "nodo o enlace".

presentada en la sección 3.1.2, dijésemos que representaba el “radio característico” de los aglomerados. Profundizaremos un poco más en esta idea en las próximas líneas.

Desarrollos realizados a partir de las soluciones de los casos simples que permiten un abordaje analítico (percolación unidimensional y redes de Bethe), llevan a concluir que en estas sumas sobre la distribución de *clústeres* sólo intervienen de forma relevante los aglomerados con un volumen (s) del orden de s_ξ (los de tamaño mayor son tan infrecuentes que no tienen apenas impacto), y que este valor diverge en el entorno del umbral según:

$$s_\xi \propto |p - p_c|^{-1/\sigma_p}. \quad (3.10)$$

Considerando esto, puede demostrarse que ξ , también diverge, y lo hace según la ley:

$$\xi \propto |p - p_c|^{-\nu}, \quad (3.11)$$

donde $\nu D_f = 1/\sigma_p$ (Tabla 3.3).

Por la relación entre exponentes vemos que ξ puede interpretarse como una medida lineal del volumen $s_\xi \propto \xi^{D_f}$ (una especie de *radio*, por tanto) del aglomerado, que como hemos visto es de naturaleza fractal ($D_f < d$), es decir como una medida lineal del tamaño de los aglomerados que son relevantes en el sistema. Esta es una prueba de la naturaleza fractal de los aglomerados de tamaño s_ξ y menores.

El fenómeno de *crossover*

Los fenómenos de *crossover* son relativamente comunes en física y se refieren a situaciones en que una determinada magnitud física que depende de otra variable, digamos x , definida en un determinado intervalo, $[x_1, x_2]$, presenta comportamientos cualitativamente diferentes en las zonas próximas a los límites superior e inferior del intervalo, mediando entre estas zonas una transición continua y paulatina. Esa transición gradual no asociada a un punto crítico —en oposición a lo que ocurre en un cambio de fase— se conoce como *crossover*.

Acabamos de ver que los aglomerados con $s \leq s_\xi$ presentan estructura fractal ($s_\xi \propto \xi^{D_f}$) y por tanto comparten la morfología del *clúster infinito* en el umbral de percolación. En consecuencia, presentarán sus mismas propiedades (véase la sección 3.2.2 donde se analizaron dichas propiedades).

Para tamaños mayores que s_ξ este comportamiento similar al del *clúster infinito* en $p = p_c$ se pierde, y en consecuencia los aglomerados pierden su comportamiento *crítico* (deja de ser fractal, pueden definirse magnitudes efectivas no dependientes del tamaño del dominio, etc.).

Esta transición entre los tamaños en que el medio se comporta como un clúster crítico y aquellos en que pierde totalmente su naturaleza crítica es gradual con la dimensión lineal del medio y , por eso, se interpreta como un fenómeno de *crossover*. Pues bien, ξ se puede considerar como la *longitud característica* del proceso de cross-over, pues es la relación entre el tamaño lineal del medio, L , y ξ , lo que controlará la transición entre los dos estados. Para valores $L \ll \xi$ se observará un comportamiento crítico, para $L \gg \xi$ se tendrá un comportamiento convencional.

Resumen de las características de ξ

A modo de resumen podemos concluir lo siguiente sobre la *longitud de correlación*:

- En **sistemas fuera del umbral de percolación**, permite separar dos escalas con comportamientos drásticamente diferentes. A escalas por muy debajo⁵⁸ de ξ , el medio tiene la misma apariencia y comportamiento que el *clúster infinito* en $p = p_c$ (*estructura fina*, auto- semejanza estadística, leyes potenciales, etc.). Serán las heterogeneidades macroscópicas a esta escala las que dominarán el comportamiento del sistema (incluso a nivel dinámico, como veremos en sección 3.4.2). A escalas muy por encima de ξ , el sistema pierde su comportamiento crítico, permitiendo, entre otras cosas, definir magnitudes efectivas no dependientes del tamaño del dominio.
- En **el entorno de la percolación** $\xi \propto |p - p_c|^{-\nu}$ y, como consecuencia:
 - En el umbral de percolación ($p = p_c$) ξ diverge, por lo que la única longitud característica del sistema se desvanece. Como consecuencia, todas las magnitudes se regirán por leyes potenciales (son las únicas funciones que no requieren definir una longitud de escala; veremos esto en más detalle en la sección 3.2.3). Las heterogeneidades macroscópicas relevantes son de la escala del tamaño del medio completo.
 - Según nos alejamos del umbral, ξ decrece (si bien lejos de él ya no según una ley potencial), por lo que el rango de escalas a las que el material se comporta como un sistema crítico es cada vez más reducido. O, visto de otra forma, la dimensión que ha de tener el medio para tener las mismas propiedades que el clúster infinito decrece (esto se discutirá en más detalle en la sección 3.2.4).

⁵⁸ Decimos *muy por debajo de ξ* porque realmente en escalas del orden de ξ la situación no es perfectamente asimilable al comportamiento crítico, pero tampoco puede decirse que lo haya perdido del todo. Es decir, en el entorno de ξ estamos justo inmersos en el proceso gradual de crossover entre las dos situaciones límite.

3.2.3 Funciones de Escalado y *Universalidad*

Las **funciones de escalado** (*scaling laws* o *scaling functions*, en inglés) son un concepto propio de la teoría de las transiciones de fase. En las transiciones de fase, cerca del punto crítico, todas las propiedades relevantes del sistema se pueden expresar como funciones potenciales de una serie de variables adimensionales. Las funciones potenciales, como ya se ha comentado, tienen la particularidad de presentar invarianza de escala.

Pues bien, la percolación como transformación de fase de segundo orden también cuenta con sus *funciones de escalado* asociadas. Precisamente por esto, todas las magnitudes percolativas introducidas en la sección 3.1.2 pueden ser expresadas como funciones potenciales en las proximidades del umbral.

Distinguiremos dos dominios o escalas —tamaños de dominio mucho mayores que ξ y mucho menores—entre los que media el proceso de *crossover* explicado en la sección anterior, y rigiendo en cada uno una ley potencial diferente. A continuación se muestran algunos ejemplos de las relaciones existentes:

$$\begin{aligned}
 P(p) &\propto \begin{cases} (p - p_c)^\beta & L \gg \xi \\ L^{-\beta/\nu} & L \ll \xi \end{cases} \\
 X^A(p) &\propto \begin{cases} (p - p_c)^\beta & L \gg \xi \\ L^{-\beta/\nu} & L \ll \xi \end{cases} \\
 X^B(p) &\propto \begin{cases} (p - p_c)^{\beta_{bb}} & L \gg \xi \\ L^{-\beta_{bb}/\nu} & L \ll \xi \end{cases} \\
 S(p) &\propto \begin{cases} |p - p_c|^\gamma & L \gg \xi \\ L^{-\gamma/\nu} & L \ll \xi \end{cases} \\
 n_s(p, s) &\propto \begin{cases} s^{-\tau} f[(p - p_c)s^{\sigma_p}] & L \gg \xi \\ s^{-\tau} & L \ll \xi \end{cases} \\
 \sigma_e(p) &\propto \begin{cases} |p - p_c|^t & L \gg \xi \\ L^{-t/\nu} & L \ll \xi \end{cases}
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

donde L representa la dimensión del dominio.

La única magnitud percolativa de las que hemos visto que no posee dos definiciones según el tamaño del medio es precisamente ξ , la que controla la transición entre las dos escalas o dominios, que como ya hemos visto cumple $\xi \propto |p - p_c|^{-\nu} \forall L$. Para el resto, dado que cuando $L \ll \xi$ el medio tiene comportamiento crítico se obtienen leyes potenciales con base L .

Cuando $L \gg \xi$, hemos visto (sección 3.2.2) que el comportamiento del medio viene determinado por los aglomerados de radio menor o igual que ξ . Resulta entonces razonable que, en esos casos, una magnitud percolativa cualquiera (Y), sea proporcional a una potencia de ξ , pero entonces:

$$Y \propto \xi^\alpha \propto (|p - p_c|^{-\nu})^\alpha = |p - p_c|^{-\nu\alpha}. \quad (3.13)$$

La mayoría de las magnitudes en teoría de la percolación siguen este tipo de leyes potenciales en el entorno del umbral, aunque aquí sólo hemos hecho mención a las magnitudes más relevantes. Los exponentes de estas relaciones potenciales se denominan **exponentes críticos**.

Una de las propiedades más características de los procesos percolativos es que, aunque se carezca de una demostración formal, en percolación en retícula todas las evidencias hasta la fecha han mostrado que son **universales**. Es decir, son insensibles a las características microscópicas del medio (como la geometría de la retícula, por ejemplo) y a muchos detalles de la definición del proceso percolativo (por ejemplo, son los mismos en percolación nodal y en percolación de enlace). Solo dependen de la dimensión euclídea del medio.

Como veremos más adelante, esta **universalidad** no sólo es propia de la percolación en retícula, sino que también se ha comprobado que aparece en la inmensa mayoría de los modelos en percolación continua de los que se disponen de simulaciones numéricas. Entre estos resultados, los propios presentados en el Capítulo 5 y publicados en [10], muestran tal universalidad. En la Tabla 3.3 se proporcionan los valores de algunos de los exponentes críticos más importantes.

No obstante, es cierto que en percolación continua se ha podido demostrar que, bajo ciertas hipótesis de modelado muy concretas, como la presencia de una distribución potencial de conductancias de enlace (algo similar a lo esperable cuando media un proceso de transporte por efecto túnel), es posible que algunos exponentes, como el de transporte (t) se desvíen del valor universal. En todo caso, el rango de situaciones reales en que puede darse este tipo de no universalidades parece bastante reducido según la actual comprensión del fenómeno (véanse secciones 3.5.1-3.5.4).

Pese a que teóricamente el conjunto de casuísticas donde debería surgir no universalidad es muy escaso, el tema de la universalidad de los exponentes, y particularmente del exponente de transporte, es un tema en el que existe controversia, pues pueden encontrarse un buen número de evidencias experimentales en la literatura que proporcionan valores de t compatibles con la hipótesis universal y un buen número de ellas que apuntarían hacia una no-universalidad del exponente. El trabajo desarrollado en el Capítulo 6 tiene mucha relación con esta controversia y trata de dilucidar la importancia que pueden llegar a tener ciertos errores en el proceso de obtención experimental del exponente de transporte.

Esta **universalidad** constituye un elemento de profundo interés teórico pero, además, tiene también un gran interés práctico. Ante un proceso físico o de otra naturaleza que se desee modelar, la obtención de alguno de sus exponentes críticos a partir de datos experimentales o numéricos nos permite evaluar por comparación con el valor universal predicho por la teoría de la percolación si un modelo basado en esta teoría es adecuado para dicho proceso. Si los exponentes en teoría de la percolación dependiesen de la naturaleza del proceso o medio concreto, entonces esta comprobación no sería posible [92].

Tabla 3.3. Exponentes críticos para $d = 2, 3, 4$ y 5 , así como para Redes de Bethe. Los exponentes enteros o expresados en forma de fracción se corresponden con valores exactos (algunos no demostrados formalmente). Se puede observar que todos los exponentes evolucionan de forma monótona con la dimensión, hacia el límite de las Redes de Bethe, que como ya se ha comentado reproducen de cierta manera las propiedades de una retícula de dimensión infinita.

Exponente	$D = 2$	$D = 3$	$D = 4$	$D = 5$	Redes de Bethe
β	5/36	0,41	0,64	0,84	1
τ	187/91	2,18	2,31	2,41	5/2
σ_p	36/91	0,45	0,48	0,49	1/2
ν	4/3	0,88	0,68	0,57	1/2
γ	43/18	1,80	1,44	1,18	1
D_f	91/48	2,53	3,06	3,54	4
D_{bb}	1,64	1,87	1,9	2	2
$t(= \mu)$	1,3	2,0	2,4	2,7	3

Por otro lado, en ciertos compuestos conductor-aislante, grupo al que pertenecerían los nanocompuestos conductores de matriz aislante que son el objeto de esta Tesis, se ha visto que leyes de tipo potencial mantienen validez bastante lejos del umbral de percolación y por tanto son muy útiles para modelar dichos materiales.

La *universalidad* de los exponentes críticos y particularmente del exponente de transporte, tiene por tanto gran relevancia y ha sido uno de los aspectos más estudiados en teoría de la percolación. Conviene en este punto hacer un comentario de notación respecto al exponente de transporte: aunque la nomenclatura en este tema no es totalmente homogénea, tradicionalmente en teoría de la percolación en retículas el exponente se ha designado como μ , mientras que en percolación continua (tanto en trabajos teóricos como experimentales) lo más común es encontrarlo representado por t . En esta Memoria se empleará la siguiente convención: se denominará como t al exponente de transporte, tanto en percolación en retículas como en percolación continua. Cuando nos refiramos específicamente al valor universal de dicho exponente, sí emplearemos la notación μ .

En esta Tesis, el análisis de la presencia o no de esta universalidad en el exponente de transporte bajo ciertas condiciones concretas en percolación continua constituye el principal objeto del estudio realizado en el Capítulo 5. Por otro lado, como ya se ha comentado, en el Capítulo 6 es un análisis crítico de la metodología experimental empleada en la caracterización de nanocompuestos que invita a tratar con precaución una buena parte de los resultados experimentales, pues podrían contener importantes errores y, en consecuencia, invita a poner en duda algunas conclusiones sacadas a partir de esos datos experimentales sobre la no universalidad del transporte en nanocompuestos.

3.2.4 Percolación en Sistemas Finitos y Escalado

Aunque muchas de las ideas y conceptos en teoría de percolación están definidos formalmente en un dominio infinito —también llamado equilibrio termodinámico—, sirva de ejemplo el umbral de percolación, los medios físicos y los dominios que podemos simular en un ordenador son siempre sistemas finitos. Por tanto, es fundamental tener una adecuada descripción de tales sistemas mediante la teoría de la percolación y ser capaces de relacionar los resultados obtenidos en medios finitos con los del equilibrio termodinámico.

Desde el punto de vista del interés o utilidad para comprender el trabajo desarrollado en los Capítulos 4-6, en esta sección se dará la base teórica (**técnicas de escalado de medio finito**) que permite:

- 1) obtener exponentes de transporte a partir de resultados en medios finitos (por ejemplo: simulaciones numéricas o nanocompuestos reales),
- 2) entender el concepto del umbral de percolación en medios finitos, su evolución con el tamaño del medio, y cómo puede obtenerse el valor para medios infinitos a partir de resultados de medios finitos.

En realidad, ya nos hemos aproximado al problema de describir el comportamiento de sistemas finitos en más de una ocasión en secciones previas. Particularmente importantes son los resultados de la sección 3.2.3, donde se vio que una magnitud percolativa cualquiera, Y , que sigue una ley de tipo $|p - p_c|^{-\lambda}$ en el entorno del umbral, verifica en un medio finito:

$$Y(p) \propto \begin{cases} \xi^{\lambda/\nu} & L \gg \xi \\ L^{\lambda/\nu} & L \ll \xi \end{cases} \quad (3.14)$$

Esta relación puede aprovecharse con fines prácticos en la determinación de exponentes críticos. En primer lugar, debe calcularse la magnitud Y a diferentes tamaños de dominio L , que verifiquen $L \ll \xi$. Posteriormente, haciendo un ajuste lineal en el dominio $\log Y - L$, puede obtenerse el exponente con una buena precisión [67,104,105]. En general se obtendrá λ/ν , por tanto, si el interés último es λ , se deberá calcular ν por otros medios —más adelante se describirá una forma de hacerlo—. Esta metodología (explicada en algo más de detalle en 3.5.5), aunque no está muy extendida, sí se ha empleado en algunas ocasiones [28,39,40]. Aunque en el marco de esta Tesis se han realizado algunas pruebas con esta metodología, fundamentalmente con intencionalidad formativa, en esta Memoria no se presenta ningún resultado de aplicación de la misma para la obtención de exponentes, pues siempre se han modelado medios con $L \gg \xi$.

La otra forma de obtener los exponentes críticos a partir de la Ec. 3.14, es para el caso $L \gg \xi$, donde el ajuste a una ley del tipo $Y(p) \propto |p - p_c|^{-\lambda}$ permite la obtención del exponente λ . Esta es la metodología empleada en nuestros modelos numéricos de nanocompuestos del Capítulo 5 para obtener el exponente de transporte, y la empleada en la totalidad de los artículos experimentales analizados en

el Capítulo 6, pues es la estrategia habitual cuando se parte de resultados experimentales en nanocompuestos. Como se ha indicado previamente, esta metodología sólo es válida para casos en que $L \gg \xi$; la violación de esta condición es una de las potenciales fuentes de error en la determinación del exponente que se discuten en el Capítulo 6 (sección 6.2.5)⁵⁹.

Hasta este momento, no se ha tratado el **comportamiento en medios finitos del umbral de percolación**, una variable clave en la descripción de dichos medios.

En un medio infinito la probabilidad de encontrar un clúster que abarque toda la muestra (Π), también llamado clúster infinito, es 1 para probabilidades de ocupación o de activación (concentraciones en percolación continua) por encima del umbral (p_c), y 0 para probabilidades inferiores a éste. Es decir, Π experimenta una discontinuidad en forma de escalón de Heaviside (ver Figura 3.9).

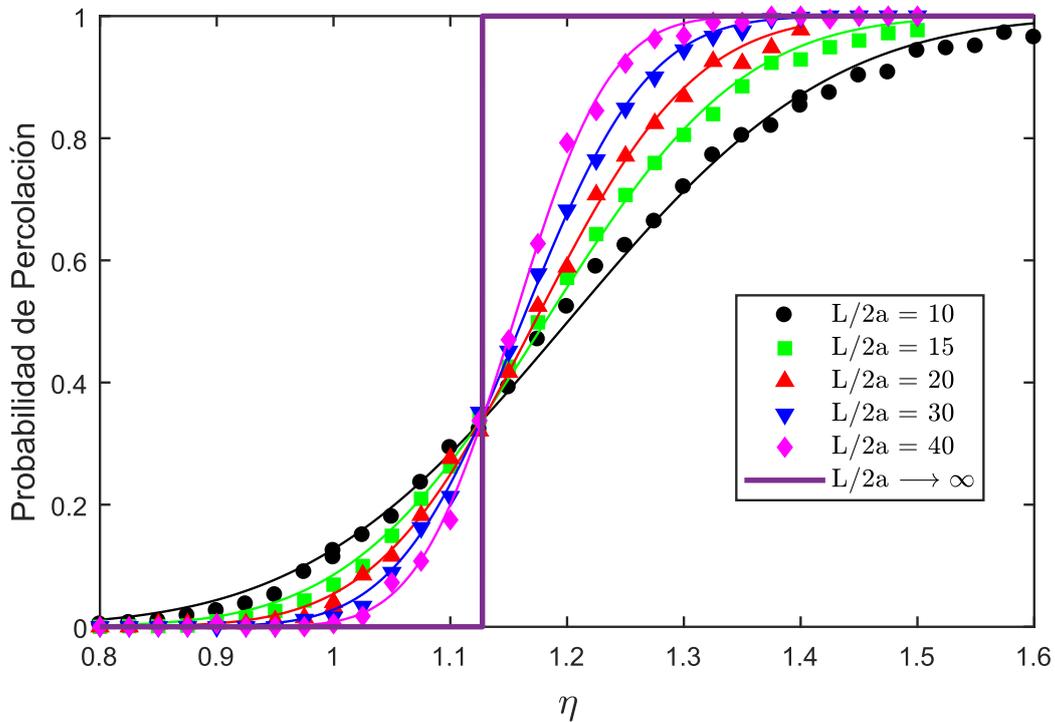


Figura 3.9. Probabilidad de percolación, Π , como función de la concentración, η (que sería análoga a la probabilidad de ocupación en retículas, y que se define como el cociente entre la suma de la superficie de todas las nanopartículas y la del dominio computacional), para varios tamaños de dominio en un caso de percolación continua de discos en 2D. a es el radio de los discos. Los valores para medios finitos son resultados propios publicados en [10]. Se incluye comportamiento límite en base al umbral determinado en ese mismo trabajo, $\eta_c = 1.1275$).

⁵⁹ En dicho capítulo se verá que en medios experimentales la condición $L \gg \xi$ se cumple prácticamente siempre en nanocompuestos conductores de matriz aislante, porque en general el tamaño de muestra mínimo que resulta práctico manejar, ya cumple esa condición. Sin embargo, en simulaciones numéricas sí puede encontrarse casos en los que el cumplimiento de esta condición es bastante más dudosa [74,107,205]. Véase sección 6.2.5 para encontrar más detalles sobre la adhesión a esta condición en resultados experimentales y numéricos.

Sin embargo, en un medio finito, dado que la naturaleza del proceso percolativo es estocástica, la probabilidad de encontrar un clúster que abarque toda la muestra es no nula para todo $p > 0$. Además, dicha probabilidad Π , es función del tamaño de dominio. $\Pi(p, L)$ mostrará una evolución suave con p (en el sentido de derivabilidad) en el intervalo $[0, 1]$, evolucionando según L crece hacia la función escalón. Esta situación es mostrada en la Figura 3.9 partir de resultados propios en percolación continua (la variable de concentración, η , hace un papel análogo a p).

A diferencia de lo que ocurre en sistemas infinitos, en un medio finito pueden encontrarse varias formas de definir el umbral de percolación, que darán lugar, en general, a valores diferentes:

- Definir el umbral, habitualmente llamado *umbral efectivo* (p_{eff}), como el punto donde $\Pi(p, L) = 1/m$, típicamente con $m = e$, pero $m = 1/2$ o $m = 1/3$ son opciones igualmente válidas.
- Otra forma de definir el umbral se basa en realizar un gran número de experimentos de Monte Carlo en lo que se va incrementando paulatinamente p , hasta alcanzar la percolación. Con esto podemos obtener una estimación de la distribución p_c . El umbral puede entonces definirse como la media de dicha población y suele recibir el nombre de *umbral promedio* (p_{av}).
- También puede definirse el umbral como el punto donde alcanza un máximo la media del tamaño de clúster, $S(p)$, o el punto donde alcanza el máximo el momento de segundo orden de la distribución de tamaños de clúster. En estos casos la determinación numérica también se basaría en experimentos de Monte Carlo.

Pueden encontrarse otras formas además de éstas de definir el umbral de percolación en un medio finito. Cuál es la más adecuada para describir el proceso percolativo en el medio finito dependerá del problema que se trate de modelar. Sin embargo, en cuanto a su utilidad a la hora de obtener posteriormente aproximaciones al valor del umbral de percolación en un medio infinito, todas son igualmente válidas. Esto es así porque se ha podido comprobar que los valores obtenidos a partir de cualquier definición razonable del umbral de percolación en medios finitos, $p_c(L)$, verificará la siguiente ecuación de escalado:

$$p_c(L) - p_c \propto L^{-1/\nu} , \quad (3.15)$$

donde p_c representa el valor de umbral en el equilibrio termodinámico.

A partir de Ec. 3.15 puede obtenerse p_c si se dispone del valor $p_c(L)$ para diferentes tamaños de medio y se conoce el valor del exponente crítico ν .

Si se sabe positivamente que el sistema tiene un comportamiento universal, no necesitaríamos recalcular dicho exponente ν . Sin embargo, en general, no podremos estar seguros *a priori* si el sistema será universal, por más que sea lo más probable. Se explicará a continuación una forma de calcular ν . En los trabajos de modelado numérico de sistemas percolativos presentados en los Capítulos 4 y 5, se ha empleado la metodología aquí descrita para determinar en primer lugar ν y posteriormente p_c , obteniendo un valor muy próximo al universal para ν , y valores en buena concordancia con los resultados más precisos de umbral publicados hasta la fecha [10,106].

Podemos definir el tamaño de la *zona de transición*, Δ , como el rango de probabilidades, o concentraciones en percolación continua, entre las que $\Pi(p, L)$ varía entre un valor próximo a 0 y uno próximo a 1 (los valores exactos no son demasiado relevantes). Puede probarse que esa zona de transición verifica la siguiente ley de escalado:

$$\Delta \propto L^{-1/\nu} . \quad (3.16)$$

Δ puede obtenerse de diferentes formas, según la definición empleada. La metodología empleada en esta Tesis, basada en las recomendaciones disponibles en [107], parte de ajustar $\Pi(p, L)$ por la siguiente función:

$$\{1 + \operatorname{erf}[(p - p_c(L))/\Delta(L)]\}/2 . \quad (3.17)$$

En la sección 5.3.1 puede verse la aplicación de esta metodología sobre unos resultados numéricos propios. La obtención del umbral de percolación y de ν es un primer paso imprescindible antes de acometer el análisis que constituía nuestro principal interés, el del comportamiento del exponente de transporte según nos alejamos del umbral; lo es porque nos permite localizar dicho umbral y de esa forma tener para cada concentración una medida de cuán alejada está del punto crítico. Nótese que como se trabaja en percolación continua la variable concentración será sustituida por una medida de concentración.

La descripción de medios finitos es vital en las aplicaciones prácticas de la teoría de la percolación. En esta sección, la introducción de las relaciones de escalado fundamentales en teoría de la percolación, nos ha permitido describir el comportamiento de las principales magnitudes percolativas en medios finitos, y su relación con el valor de éstas en un medio infinito.

3.2.5 Percolación en Retículas, Redes Aleatorias y Percolación Continua

En esta sección se han introducido los principales conceptos de Teoría de la Percolación, empleando representaciones geométricas de los medios en forma de retículas. Sin embargo, desde el primer momento se ha dejado claro la existencia de *otras formas de percolación*, que parten de representaciones geométricas más realistas, pero que en definitiva comparten la inmensa mayoría de conceptos y propiedades observados en percolación en retículas. El objeto de esa subsección es clarificar un poco más la relación entre estas diferentes *formas* de percolación.

La **percolación en retículas** o también llamada **percolación en redes regulares**, ha sido históricamente una herramienta muy útil en el estudio de sistemas percolativos por varias razones.

En primer lugar, aunque la obtención rigurosa de umbrales y exponentes de transporte es en general muy compleja incluso en estos casos de estructuras regulares (particularmente para dimensiones superiores a 2, hasta llegar al límite de alta dimensionalidad), este tipo de redes son, aun así, más fáciles de estudiar analíticamente que las versiones continuas de percolación. Por ello, la mayor parte de conceptos en teoría de percolación se definieron para redes discretas, y luego fueron extendiéndose a otras formas de percolación. Es precisamente esa mayor facilidad de definición de conceptos en percolación discreta lo que nos ha llevado a emplearla en esta Memoria como marco teórico para la introducción de las principales ideas en Teoría de la Percolación.

Por otra parte, su estudio numérico es considerablemente menos costoso computacionalmente que en las versiones de percolación continua. Esto era especialmente relevante en los inicios de esta disciplina, cuando las capacidades de cómputo eran muy limitadas.

Finalmente, la percolación en retículas ha tenido un buen desempeño en el modelado de sistemas físicos. En [93] puede encontrarse una detallada revisión de aplicaciones de la percolación en retículas.

De todos modos, la realidad es que muchos medios físicos muestran una geometría que se aleja notablemente de la de una red regular.

Tomemos un ejemplo sencillo, imaginemos el transporte eléctrico a través un medio poroso, donde la matriz es conductora y las cavidades porosas están vacías (reellenas de aire). Una representación de dicho medio puede verse en la Figura 3.10 (Izquierda), donde las porosidades se resaltan en un tono más intenso. En esa situación la conducción ocurrirá a través de los canales de que la matriz porosa conserve (en amarillo en Figura 3.10. Derecha). Este modelo es uno de los primeros que surgió, históricamente, en Percolación Continua, y se conoce como **modelo del queso suizo**. Podemos imaginar un mapeo de esta geometría a una red, pero en ningún caso será una red regular. El número de nodos con los que está conectado cada nodo de la red (*número de coordinación, Z*) será una variable aleatoria. Este ejemplo permite introducir el concepto de **redes aleatorias**, que son precisamente

aquellas en las que Z es variable según algún tipo de distribución probabilística. Se ha demostrado que este tipo de problemas pueden ser mapeado a un modelo sobre las aristas de una *teselación de Voronoi* (es decir, donde las aristas representan los enlaces de la red) [108] —en la Figura 3.10 (Derecha) puede verse la teselación de Voronoi para el caso ejemplificado—.

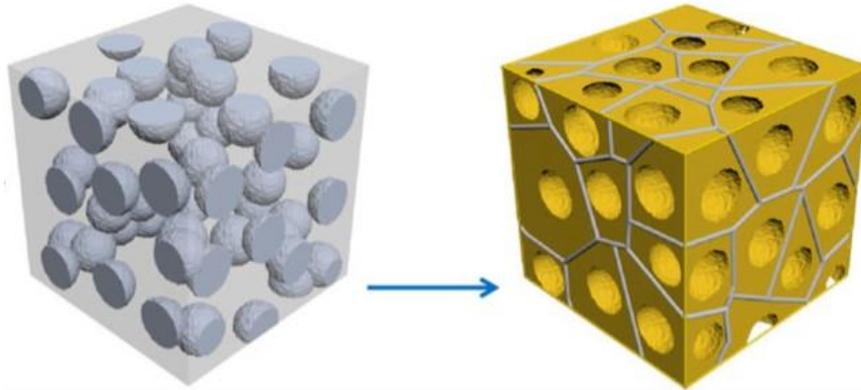


Figura 3.10. Imagen extraída de la Figura 3.1 de [109] en la que se muestra un medio percolativo al que se aplica el modelo del queso suizo. (Izquierda) Imagen del medio en el que se resaltan las porosidades esféricas no conductoras. (Derecha) Representación en que se destaca en dorado la estructura conductora y la teselación de Voronoi asociada, que sirve como modelo discreto al que se puede mapear la realidad continua.

Otros sistemas encajan mejor con el modelo inverso, donde las inclusiones son conductoras y la matriz aislante, modelo conocido, de forma nada sorprendente, como el ***modelo del queso suizo invertido***. Éste resulta adecuado para ciertos procesos de transporte en medio poroso donde las cavidades contienen un fluido a través del cual puede ocurrir cierto proceso de transporte, y también para el modelado de ciertos compuestos conductores de matriz aislante. De hecho, los modelos geométricos empleados en el código numérico descrito en el Capítulo 4 y el empleado en el trabajo expuesto en el Capítulo 5, se corresponden con variantes del *modelo del queso suizo invertido*. Aunque este modelo originalmente estaba pensado para inclusiones esféricas que podían solaparse, existen múltiples versiones.

Algunas de estas variantes pueden incluir geometrías diferentes de la esférica (como el caso de elipses, contempladas en este trabajo); puede no permitirse el solapamiento, introduciendo correlaciones espaciales; o incluir distribuciones de tamaño y orientación de las inclusiones para reproducir anisotropías. Todas estas coyunturas pueden reproducirse con el código numérico desarrollado en esta Tesis y descrito en el Capítulo 4.

Hemos visto que la Percolación Continua conduce a números de coordinación (Z) variables, algo que las retículas no pueden reproducir. Sin embargo, podría hacerse a través de redes aleatorias que reproduzca la distribución de números de coordinación y conductancias de enlace del sistema

real [110]. El problema es que conocer dichas distribuciones *reales* de forma precisa obligará en muchos casos al desarrollo de modelos numéricos en Percolación Continua.

Introduciremos ahora otra variante a los modelos clásicos de percolación, que se considera tradicionalmente englobada dentro de la Percolación Continua. En un buen número de sistemas reales, la morfología interna de los mismos, definida por la disposición y geometría de las inclusiones, condiciona la distribución de conductancias de los canales conductores que se formen (que en una representación con redes, ya sean regulares o aleatorias, se corresponderían con las conductancias de enlace)⁶⁰. Esto puede hacer que surjan distribuciones de conductancia muy singulares. Algo que ocurre en ciertas situaciones en flujo en medio poroso y en compuestos conductores de matriz aislante donde la conducción está dominada por el efecto túnel. En estos casos la distribución de conductancias de enlace sigue una ley potencial de exponente negativo, lo que conduce a exponentes de transporte que pueden alejarse de la *universalidad* [111,112], tal y como veremos en más detalle en la sección 3.5.

El aumento de la capacidad de cómputo que permite abordar numéricamente problemas en Percolación Continua que eran intratables por esos medios cuando la disciplina se originó, junto con la necesidad de estudiar variantes que se alejan bastante de la situación real (nuevas geometrías, distribuciones, correlaciones espaciales, etc.) ha motivado la aparición de un gran número de trabajos en percolación continua (véase [99] para una revisión en detalle de la materia). Las dos principales áreas de trabajo a nivel teórico en Percolación Continua se relacionan con el estudio de dos temas: el comportamiento de los umbrales de percolación y el de los exponentes críticos; particularmente en el segundo tema, el principal interés se centra en el exponente de transporte por su relevancia práctica. El trabajo que se expone en los Capítulos 5 y 6 está totalmente alineado con el segundo de los intereses, el análisis del exponente de transporte en medios percolativos continuos.

⁶⁰ Aun en el caso de emplear un modelo de red regular, los modelos con una distribución de resistencias de enlace se han considerado tradicionalmente como problemas de *percolación continua* por provenir la distribución de resistencias normalmente de realidades físicas continuas.

3.3 PERCOLACIÓN CONTINUA: FUNDAMENTOS GEOMÉTRICOS

Como se introdujo en la subsección previa (3.2.5), en *Percolación Continua* se lidia con modelos más realistas de los sistemas a estudio. A diferencia de lo que ocurre en percolación en retícula, se analiza la conectividad de objetos cuya posición no está restringida a los nodos de una malla, cuya geometría puede tomar formas arbitrariamente complejas y variar de unos objetos a otros, e incluso presentar distribuciones de orientación no isotrópicas. Toda esta variabilidad da lugar a una riqueza de comportamientos mayor de los que se ven en percolación discreta y hace más difícil el estudio de este tipo de medios.

En todo caso, la teoría de la Percolación Continua se ha desarrollado apoyándose en los conceptos nacidos en percolación en retículas y extendiéndolos, es por esto que en la sección 3.2 se han introducido los elementos teóricos fundamentales empleando modelos reticulares o discretos. En esta sección trataremos aquellos aspectos geométricos que son propios de la Percolación Continua, y que permiten describir su mayor abanico de comportamientos. Particularmente, nos permitirán describir las morfologías que se dan en los nanocompuestos conductores de matriz aislante que perseguimos modelar en esta Tesis.

3.3.1 Conceptos Geométricos Básicos: modelos de interacción geométrica y definiciones de concentración

En Percolación Continua los elementos que definen la estructura microscópica, es decir, los que equivaldrían a los nodos o enlaces en percolación en retícula, y que en nuestro problema de interés representan a nanopartículas individuales, pueden interactuar geoméricamente según varios modelos. Las dos características fundamentales que definen la interacción son: si pueden solaparse o no, y si lo hacen en qué medida, y bajo qué condiciones se dice que los elementos están en contacto.

Pueden distinguirse tres alternativas principales⁶¹ (véase esquema de cada una en Figura 3.11):

- **Núcleo blando (SC, del inglés *soft-core*):** Las partículas puede interpenetrarse o solaparse completamente. Consecuentemente, este modelo no introduce ningún tipo de correlación entre la posición de las partículas. En este caso, lo habitual es considerar que existe contacto siempre que dos partículas se interpenetran, aunque este punto podría admitir variantes (por ejemplo, condicionar el contacto a cierto nivel de solapamiento).

⁶¹ Los nombres empleados para referirse a estas tres situaciones son los que más comúnmente se ha encontrado en la literatura el autor, sin embargo, no es extraño encontrar variantes a estos nombres en algunos artículos.

- **Núcleo duro (HC, del inglés *hard-core*):** Las partículas no pueden interpenetrarse. Este modelo introduce correlación de corta distancia entre la posición de las partículas. Lo habitual, en esta situación es considerar que hay contacto cuando dos partículas son tangentes entre sí. Este modelo no se suele usar en la descripción de nanocompuestos conductores de matriz aislante, porque no es compatible con las estrategias habituales de generación numérica de estos medios, ya que en dichas estrategias la condición de tangencia tiene probabilidad nula. Sí es más típico en modelos de medios conductivos donde es la fase continua el conductor y las inclusiones representan zonas no conductoras (un ejemplo podrían ser los compuestos cerámicos de matriz metálica, o ciertos sistemas de flujo en medio poroso).
- **Núcleo duro con cobertura o envolvente blanda (HCSS, del inglés *hard-core soft-shell*):** En este caso la partícula cuenta con un núcleo duro que no puede ser penetrado por otro núcleo duro y una envolvente blanda que sí puede serlo. Se trata de un modelo híbrido de los dos anteriores, que introduce correlaciones espaciales (de un alcance en la escala del tamaño del conjunto que forman el núcleo y la envolvente blanda). En este caso, suele optarse por una de estas dos formas de definir el contacto: considerar que hay contacto desde el momento en que las dos envolventes blandas entran en contacto, o exigir que la envolvente blanda de una de las partículas entre en contacto con el núcleo duro de la otra para considerar que hay contacto⁶². Es un modelo típicamente empleado cuando se busca reproducir la situación de contacto geométrico generado por los mecanismos de transporte por efecto túnel.

El código numérico descrito en el Capítulo 4 es capaz de reproducir las tres situaciones. En el Capítulo 5 el estudio se centra en situaciones modeladas con el enfoque de *núcleo blando*.

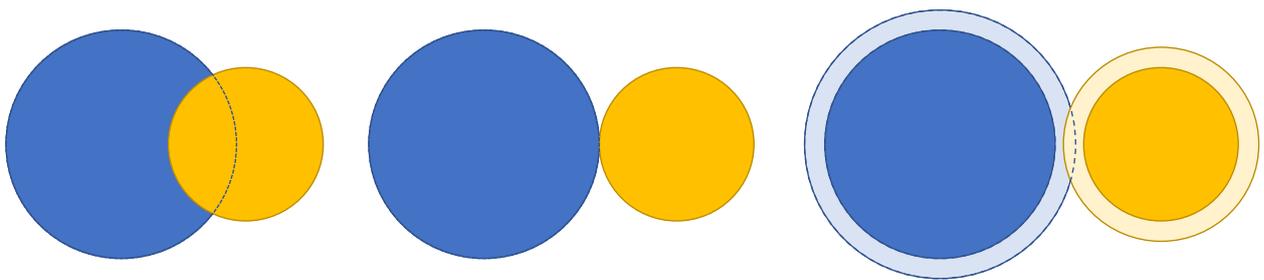


Figura 3.11. Posibles formas de modelar la interacción entre partículas. (Izquierda) Modelo de núcleo blando, donde se permiten solapamiento total entre partículas. (Centro) Modelo de núcleo duro, donde dos partículas no puede interpenetrarse, y por tanto sólo es posible el contacto tangente entre ambas. (Derecha) Modelo de núcleo duro y envolvente blanda, donde se permite solapamiento parcial entre partículas.

⁶² Aunque son dos definiciones diferentes, conceptualmente son similares. Se optará por una u otra dependiendo de cuál es más fiel a la realidad que se modela. En el ámbito del transporte por efecto túnel con distancias de corte mucho menores que la longitud características de la partícula, cuando se hacen simulaciones de medios grandes, se obtienen los mismos resultados con uno y otro supuesto (aplicando un ajuste trivial al espesor de las envolventes).

En Percolación Continua el parámetro de probabilidad de ocupación, p , propio del caso discreto, es sustituido por una concentración. Existen varias formas de definir la concentración, según los aspectos geométricos que se deseen capturar. A continuación, se explicarán las más relevantes:

- **Concentración definida como la densidad de partículas por unidad de volumen (n):**

$$n = \frac{N}{V_T}, \quad (3.18)$$

donde N es el número total de partículas en el medio y V_T el volumen del mismo.

- **Concentración basada en el volumen total de partículas en el sistema (η):** En este caso, la concentración viene dada por la suma del volumen total de las partículas, es decir, contabilizando de forma redundante los solapamientos, de haberlos:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^N v_i}{V_T}, \quad (3.19)$$

donde v_i es el volumen de la partícula i -ésima.

En un medio con partículas de geometría homogénea:

$$\eta = n V_{part}, \quad (3.20)$$

donde V_{part} representa el volumen de la partícula.

- **Concentración basada en el volumen neto de partículas en el sistema (ϕ):** Donde se considera la unión de los volúmenes de las partículas en el medio, lo que evita considerar redundantemente los solapamientos. Evidentemente $\phi \leq \eta$, siendo iguales en el caso de *núcleo duro*. Además existe una relación ampliamente utilizada entre ambas, de aplicación en el caso de núcleo blando y en sistemas con un número de partículas suficientemente grande ($nL^D \rightarrow \infty$) [113]:

$$\phi = 1 - e^{-\eta}. \quad (3.21)$$

En materiales reales proceden otras definiciones de concentración, la concentración en peso y en volumen, que han sido descritas en la sección 2.1. De estas la única que tiene sentido geométrico puro es la concentración en volumen, y es por tanto la que puede relacionarse directamente con las anteriormente explicadas.

En todas estas definiciones se ha usado el término *volumen* con un sentido general, es decir, que debe ser interpretado como área en 2D, o como un hipervolumen en dimensiones superiores a 3. Nótese

además, que la definición de densidad de partículas tiene una utilidad muy clara en sistemas con una única geometría de partícula, pero cuando existe una distribución de geometrías, su uso e interpretación es más complicado.

Este punto de las diferentes definiciones de concentración en sistemas continuos es relevante en esta Tesis, pues en el Capítulo 5 y en el artículo publicado [10] se demuestra que para los sistemas estudiados, el uso de una versión de η normalizada por el umbral de percolación (η/η_c), permite desvelar una invarianza respecto a la excentricidad de las inclusiones elípticas no reportada hasta la fecha. En ambas referencias se discuten las diferencias entre usar ϕ y η , y por qué para los medios de interés, la segunda resulta más útil.

3.3.2 Topología Conectiva de la Red: descriptor fundamental, invarianza finita y mapeo a redes discretas

Los detalles microscópicos de un sistema continuo y uno en retícula son, sin duda, muy diferentes. Pese a estas diferencias, existe un descriptor topológico que resulta fundamental en ambos casos, el **número de conexiones por partícula** (es decir, el número de partículas con las que se conecta una dada, o equivalentemente en percolación en retículas, el número de vecinos -nodos o enlaces- activos en torno a otro activo), B . Directamente conectado con éste, se define el **número promedio de conexiones por partícula**, $\langle B \rangle$, como un descriptor de la situación general en el sistema. Estos descriptores —que se basan en el mismo concepto— son interesantes por varias razones que expondremos a continuación, y es por ello que se analizan en detalle en el Capítulo 5 para el caso de inclusiones elípticas que se solapan. Esta subsección se centra precisamente en este concepto y sus implicaciones.

Quizá la forma más natural de comprender la relevancia de este concepto sea repasando —si bien muy brevemente— su historia.

Uno de los trabajos pioneros en percolación continua, el trabajo de Shante y Kirkpatrick de 1971 [113], analizó el problema de los objetos permeables (modelo de núcleo blando), tratando de mapear el problema a uno discreto, pues la percolación en retícula estaba ya razonablemente desarrollada en ese momento. En ese trabajo conjeturan que la topología de una retícula en la que $Z \rightarrow \infty$ (recuérdese que Z representa el número de coordinación) y la del problema continuo de esferas permeables, es el mismo en el momento de la percolación.

Llegan a esta conjetura basándose, por un lado, en la idea intuitiva de que en una retícula en que $Z \rightarrow \infty$ hay infinitos vecinos de cada nodo⁶³ susceptibles de estar ocupados, al igual que en percolación continua con solape existen infinitas posiciones donde pueden situarse las esferas vecinas, lo que podría sugerir similitudes en la topología; y por otro, en que los valores del número de nodos ocupados entre los vecinos de un nodo en el umbral, $\langle B_c \rangle = Zp_{c_s}$, tomaba unos valores cuando $Z \rightarrow \infty$ que coincidían con los valores de $\langle B_c \rangle$ en el caso de esferas con solape. A continuación, se verá este segundo punto en detalle.

Puede demostrarse de forma sencilla que en un medio suficientemente grande ($n_c L^D \rightarrow \infty$, con una longitud característica de la inclusión, a , acotada), la concentración volumétrica neta de partículas en el umbral (ϕ_c) se relaciona con el número promedio de esferas que en el umbral están en contacto con una esfera dada, $\langle B_c \rangle$, según la siguiente expresión [18]:

$$\phi_c = 1 - e^{-\frac{\langle B_c \rangle}{2^D}}. \quad (3.22)$$

Ahora bien, asumiendo la conjetura de Shante y Kirkpatrick sobre la equivalencia de las topologías de uno y otro caso: $\langle B_c \rangle_{\text{esferas con solape}} = Zp_{c_s}$ cuando $Z \rightarrow \infty$. Efectivamente, usando los valores límite de Zp_{c_s} para retículas 2D y 3D (4,5 y 2,8, respectivamente) que ya habían sido estimados en trabajos previos [114] al de Shante y Kirkpatrick, y la Ec. 3.22, se obtenían valores de ϕ_c en buena correspondencia con los calculados numéricamente mediante simulaciones de Monte Carlo para el caso de esferas que se solapan.

Este trabajo, además de permitir relacionar la topología de las retículas con el problema continuo de las esferas permeables, fue el primero que dejó claro que el parámetro **número de conexiones promedio por partícula** (o en su versión discreta, el número promedio de vecinos activos de cada nodo), era el parámetro clave para describir la topología de las redes tanto continuas como discretas.

Una característica interesante de $\langle B_c \rangle$ es que, sin ser un invariante puro como ocurre con los exponentes percolativos, sí que se ha observado que su rango de variación es bastante restringido, encontrándose en muchos sistemas continuos y discretos comprendido en el rango [1; 5]. Por esto, algunos autores se han referido a este parámetro como un *invariante finito* [99]. Este comportamiento, contribuye al argumento de que $\langle B \rangle$ es el descriptor fundamental de la topología de la red en sistemas percolativos. Nótese que el umbral de percolación, siendo el parámetro geométrico más conocido y utilizado para describir los medios percolativos, presenta un comportamiento menos "universal", tomando valores que se extienden en un intervalo que cubre varios órdenes de magnitud.

⁶³ Como ha ocurrido en otros puntos de este capítulo, lo aquí explicado para nodos es totalmente extensible al caso de percolación de enlaces, simplemente no se indica de forma reiterada "nodos o enlaces" por economía verbal.

Particularmente, los medios de interés en esta Tesis, los nanocompuestos conductores de matriz aislante, son un buen ejemplo de esta situación, véase por ejemplo la revisión presentada en [9] (más adelante en esta subsección se verá la explicación teórica de esta dispersión de valores).

El código numérico discutido en el Capítulo 4 permite calcular la distribución de B , el valor promedio, $\langle B \rangle$, y otros momentos de orden superior. En el Capítulo 5 se presentarán resultados de los valores de $\langle B \rangle$ y cómo estos dependen de la excentricidad de las partículas introducidas en el medio.

Veremos a continuación cómo $\langle B \rangle$ puede emplearse para investigar y explicar el comportamiento geométrico de los sistemas percolativos continuos.

El valor $\langle B \rangle$ puede relacionarse con el umbral de percolación a través de un concepto geométrico que tiene cabida en cualquiera de los modelos de interacción explicados en la sección anterior, el **volumen de exclusión**, V_{ex} . Dadas dos partículas, considerando a una de ellas fija y que la segunda puede trasladarse pero no rotar, V_{ex} (entendido como un área en 2D o un hipervolumen en $D > 3$) se define como el volumen del lugar geométrico de las posiciones del centro de la segunda partícula que implicarían (de forma suficiente y necesaria) el contacto entre ambas.

En sistemas de partículas esféricas idénticas, es sencillo concluir que:

$$B_c = V_{ex} n_c, \quad (3.23)$$

y, por tanto, combinando las ecuaciones 3.22 y 3.23:

$$\phi_c = 1 - e^{-\langle B_c \rangle \frac{V_{part}}{V_{ex}}}, \quad (3.24)$$

donde V_{part} es el volumen de la partícula.

En sistemas de partículas no esféricas, el *volumen de exclusión* depende de la geometría de las partículas y de la orientación relativa de las mismas (además del criterio de interacción, por supuesto). Por tanto, siempre que se trabaje con partículas no esféricas y/o con sistemas con distribución en la geometría de las partículas, se trabajará con el valor promediado sobre la distribución de orientaciones y geometrías, $\langle V_{ex} \rangle$. En esos casos, la Ec. 3.23 puede ser generalizada [115,116] a:

$$\langle B_c \rangle = \langle V_{ex} \rangle n_c. \quad (3.25)$$

La Ec. 3.25 permite explicar de forma sencilla los valores extremadamente pequeños de umbral de percolación que se han observados en nanocompuestos formados por partículas con una relación de aspecto muy grande (como algunos CNTs y materiales de la familia del grafeno) [9,116]. Estos materiales con alta relación de aspecto tienen un $\frac{V_{part}}{\langle V_{ex} \rangle} \ll 1$, lo que, teniendo en cuenta que $\langle B_c \rangle$ varía

relativamente poco con la geometría de las partículas como hemos indicado previamente (concepto de invariante finito), conduce a $\phi_c \ll 1$.

De forma análoga a cómo se ha hecho con la relación de aspecto, la Ec. 3.24 permite evaluar el efecto de ciertos cambios en la geometría de la partícula en el umbral de percolación, basándose en su efecto en el volumen de exclusión y la aproximada invarianza de $\langle B_c \rangle$.

Con esto finaliza la sección 3.3, que ha introducido las principales características geométricas propias de la Percolación Continua.

3.4 TRANSPORTE ELÉCTRICO EN NANOCOMPUESTOS: MODELOS BASADOS EN PERCOLACIÓN EN RETÍCULA

La tarea fundamental realizada en esta Tesis es el modelado del comportamiento dinámico o de transporte de nanocompuestos conductores de matriz aislante. Como veremos en el Capítulo 4, tras la resolución del problema geométrico, se obtiene un modelo eléctrico discreto equivalente del material que es una malla eléctrica aleatoria. Por tanto, en medios finitos, uno acaba lidiando con un medio físico estocástico. En la **subsección 3.3.1** se acerca al lector a las peculiaridades de estas redes eléctricas estocásticas a partir del ejemplo más sencillo existente, la red resistiva aleatoria proveniente de un sistema reticular.

La aplicación concreta que en el marco de esta Tesis se le da al modelo numérico desarrollado es el estudio de la evolución del *exponente de transporte* según nos alejamos de umbral de percolación en un medio con inclusiones elípticas cuando se varía la excentricidad de las mismas (Capítulo 5). La invarianza encontrada es de interés por la importancia que en sí mismo tiene el exponente de transporte (véase inicio de Capítulo 3 donde se discute su importancia) y por el interés teórico que despiertan sus posibles invarianzas, siendo la universalidad del mismo en un entorno próximo al umbral su máximo representante. Dicha universalidad y la controversia existente en torno a ella es, como ya se ha indicado previamente en varios puntos de este Memoria, la razón de existir del Capítulo 6. La **subsección 3.3.2** busca introducir al lector en los modelos eléctricos fundamentales en Percolación en Retículas, que son los que permiten hacer nacer el *exponente de transporte* y obtener algunas relaciones que éste guarda con otros exponentes críticos. En consecuencia, aporta un contexto relevante sobre el exponente de transporte, la magnitud fundamental en torno a la cuál gira esta Tesis. Además, permite familiarizarse con los modelos de transporte fundacionales en percolación en retículas que son necesarios para seguir correctamente la sección 3.5 y buena parte de la literatura con la que el artículo publicado como fruto de esta Tesis ([10]) se relaciona.

No obstante, el contenido de la subsección 3.3.2 es fundamentalmente técnico y teórico y, por tanto, el lector que no desee profundizar en la Teoría de la Percolación podría evitarlo, dando por cierto en adelante que la resistencia de un medio percolativo finito verifica $R \propto (p - p_c)^{-t}$, en un entorno a la derecha del umbral de percolación en medios que cumplan $L \gg \xi$.

3.4.1 Red Resistiva Aleatoria (*Random Resistor Network*)

En un modelo en percolación en retícula, cuando se trata de modelar el transporte eléctrico a su través, nos encontramos con una *red resistiva aleatoria* (*random resistor network*, en inglés), es decir, una malla eléctrica cuya topología, e incluso el valor de los elementos individuales, tiene naturaleza

aleatoria. Consecuentemente, el **valor efectivo de la conductancia o resistencia** de esa red, en medios de tamaño finito, es una variable aleatoria.

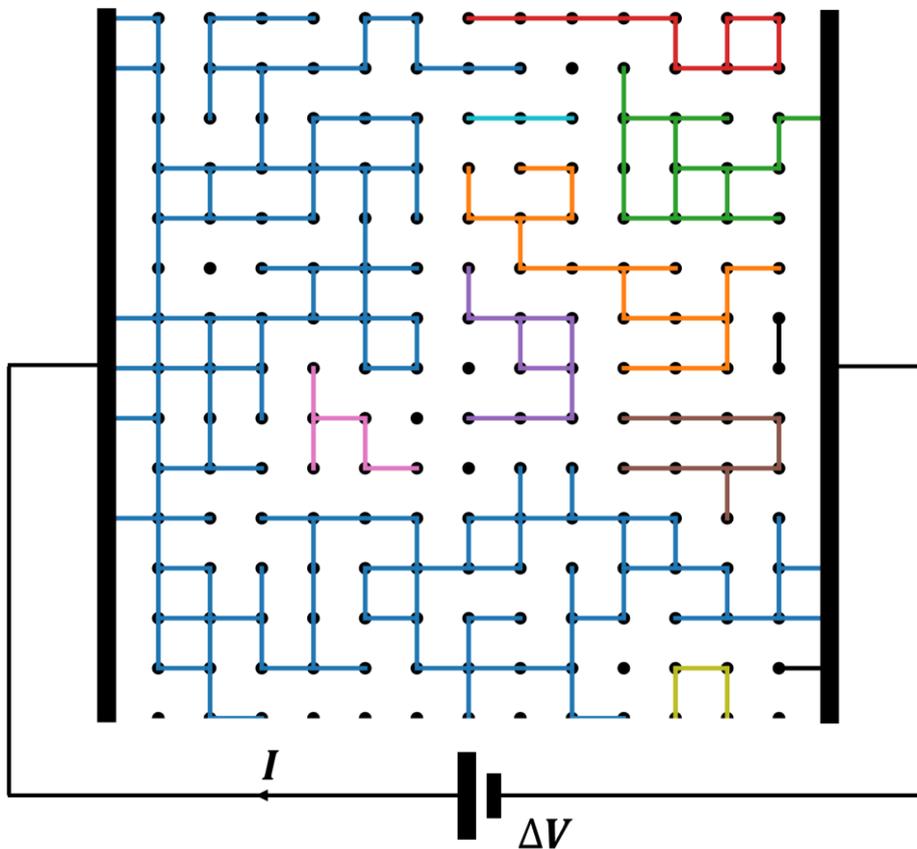


Figura 3.12. Representación de modelo conductivo en medio percolativo bidimensional de tamaño L . En este tipo de modelos lo habitual es que los enlaces actúen como las impedancias locales (normalmente puramente resistivos, de ahí el nombre de red resistiva) y los nodos actúen como nudos de una malla eléctrica. No obstante, pueden definirse variantes según el problema de modelado a afrontar.

Imaginemos que nos encontramos con una red cúbica d -dimensional como la representada en la Figura 3.12. En ese caso, para una red de dimensión L , dada la naturaleza aleatoria de la red, tiene sentido trabajar con la esperanza matemática de la conductividad efectiva, pues será la que mejor nos permita describir la red (en definitiva, el sistema o material que esta modele) de forma general. Definiremos entonces la conductividad efectiva según la expresión:

$$g_e(L) = E \left[\frac{L^{d-2} I}{\Delta V} \right], \quad (3.26)$$

donde I y ΔV representan la corriente que circula a través del circuito y la diferencia de potencial entre electrodos, respectivamente.

Si denotamos como g a la conductividad de cada enlace de la retícula (asumiendo que el valor de cada enlace también es una variable aleatoria), puede demostrarse que g_e estará confinada por los siguientes límites:

$$E[g^{-1}]^{-1} \leq g_e \leq E[g], \quad (3.27)$$

provenientes de los casos límite de la configuración en serie y paralelo.

Nótese que, aunque en la Figura 3.12 se muestra una retícula de número de coordinación 4, todo lo discutido aquí es válido también para retículas con otros números de coordinación, e incluso para redes aleatorias (con números de coordinación variables) como las discutidas en la sección 3.2.5. Por tanto, son límites aplicables a un buen número de casos en Percolación Continua que son mapeables a redes aleatorias.

3.4.2 Estructural Conductiva del Clúster Percolativo: El modelo LNB y el exponente universal de transporte

En la sección 3.2 se discutió la estructura geométrica del clúster percolativo en las proximidades del umbral, que posee características muy particulares. De esas características geométricas se deriva la estructura conductiva de dicho clúster o, dicho de otro modo, las características que posee la red resistiva que se forma en el clúster, que es el objeto de estudio en esta sección.

Nos centraremos en la estructura de la *columna vertebral* del clúster percolativo (concepto introducido en 3.1.2), pues es la que condicionará el proceso de transporte.

A una concentración $p > p_c$, la columna vertebral estará poblada de islas no conductoras (clúster de enlaces no ocupados) con un diámetro característico ξ . Por tanto, un modelo simplificado de la red resistiva podría ser el de una malla de dimensión ξ , en la que los nodos (*nodes*) se unen a través de *conexiones* (*links*), pero dado que la estructura del clúster a una escala de tamaño por debajo de ξ se asemeja a la del clúster en $p = p_c$, la conectividad debe de ser muy *débil*, en el sentido de que bastará con eliminar unos pocos enlaces para romper la conductividad, y por tanto puede asumirse que esa *conexión* que une los nodos está formada toda ella por elementos en serie. Este modelo, conocido como el de **conexiones y nodos** (*links and nodes*) fue propuesto por Skal y Shklovskii [117] y por De Gennes [118] en 1975 y 1976, respectivamente, y se representa en la Figura 3.13 (Izquierda).

Cuando se observa un clúster en detalle en la escala ξ , se aprecia que el modelo de *conexiones y nodos* es demasiado simplificado (véase, por ejemplo, la Figura 3.12). En realidad, entre cada par de nodos contiguos no existe un camino formado únicamente por elementos en serie, sino que, entre ellos, existirán zonas donde varios caminos discurren en paralelo, formándose lazos. Esas zonas se

denominan habitualmente *amasijos* (o *blobs*, en inglés). Estos amasijos estarán conectados por *enlaces al rojo* (o *enlaces de conexión única*), tal y como se representa en la Figura 3.13, que será lo que llamaremos simplemente *conexiones* en el marco de este modelo. Este modelo se conoce como **modelo de conexiones, nodos y amasijos** (o en inglés, *links, nodes and blobs, LNB*) y fue propuesto en primer lugar por Stanley en 1977 [119]. Este modelo simplificado ha sido muy utilizado en los desarrollos en teoría de percolación en retículas, por su capacidad para describir el comportamiento dinámico del clúster. Una representación del mismo se aporta en Figura 3.13 (Derecha).

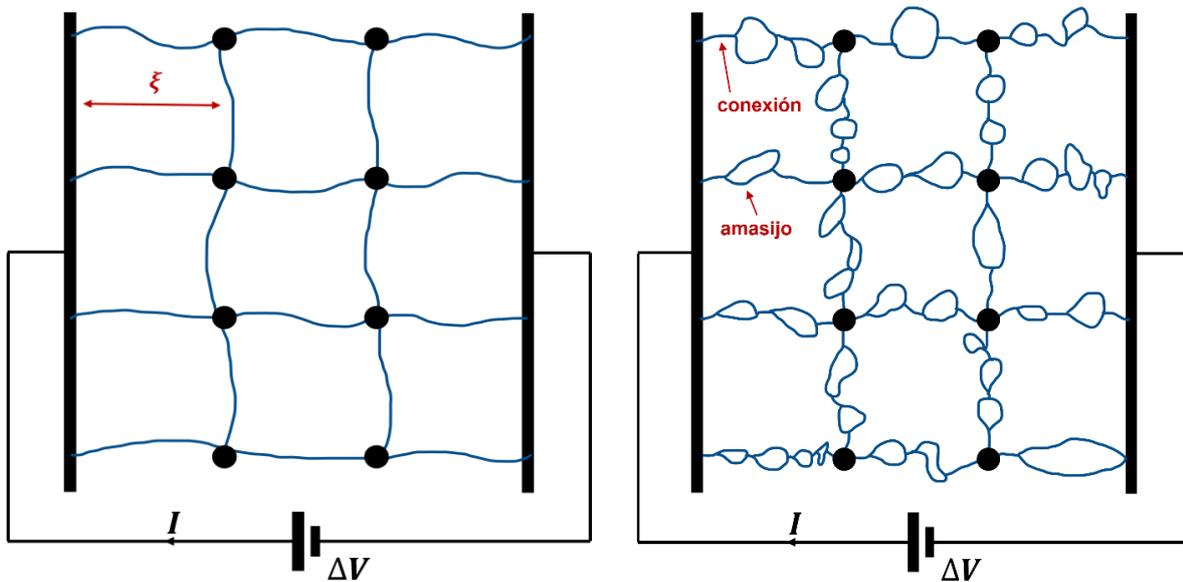


Figura 3.13. (Izquierda) Representación esquemática del modelo de conexiones y nodos (links and nodes). (Derecha) Representación del más realista modelo de conexiones, nodos y amasijos (links, nodes and blobs; LNB model).

En esa situación, la resistencia global de la red, R , sería:

$$R = R_{\xi}(\xi/L)^{D-2}, \quad (3.28)$$

donde R_{ξ} representa la resistencia del enlace (que comprende conexiones y amasijos).

La determinación de R_{ξ} no es sencilla. Lo que sí puede hacerse con relativa facilidad es encontrar una aproximación que además actúa como cota inferior. Se centrará la atención en esta explicación en el caso en que se puede asumir que todos los enlaces microscópicos tienen la misma resistencia, r_0 ⁶⁴.

⁶⁴ Nótese que, tradicionalmente, cuando la resistencia de cada enlace sigue una distribución, aunque la estructura siga siendo de retícula y por tanto una situación estrictamente de percolación discreta, en la literatura se denomina *percolación continua* y se trata habitualmente dentro de ese campo, por provenir la distribución de resistencias, normalmente, de realidades físicas continuas.

En el caso de resistencia de enlace homogénea, una aproximación aceptable a R_ξ sería la suma de las resistencias de los *enlaces al rojo*, pues los *amasijos*, al contar con múltiples resistencias en paralelo, deberían tener una resistencia considerablemente menor. En ese caso:

$$R_\xi = n_{rb} r_0 . \quad (3.29)$$

Puede demostrarse [94] que $n_{rb} \propto \xi^{1/\nu}$, y por tanto, como $\xi \propto |p - p_c|^{-\nu}$

$$R_\xi = n_{rb} r_0 \propto (p - p_c)^{-1} . \quad (3.30)$$

En la realidad $R_\xi > n_{rb} r_0$, y el ritmo al que diverge con $(p - p_c)$ también será mayor, pues se verá afectado tanto por el incremento de la proporción de *enlaces al rojo* como por la dilución de caminos conductores en los *amasijos*, por tanto es de esperar que el exponente real, ζ , sea algo mayor de la unidad [99]. De hecho, $\zeta(2D) \approx 1,3$ y $\zeta(3D) \approx 1,1$ [94].

A partir de lo discutido sobre R_ξ , que diverge según $R_\xi \propto (p - p_c)^{-\zeta}$, puede obtenerse el comportamiento de la resistencia global, que también diverge, según la expresión:

$$R = R_\xi (\xi/L)^{D-2} \propto (p - p_c)^{-\zeta} [(p - p_c)^{-\nu}]^{D-2} = (p - p_c)^{-t} . \quad (3.31)$$

Este razonamiento a partir de la estructura del clúster hace nacer de forma natural el concepto del **exponente de transporte**, t , que verificará:

$$t = \zeta + \nu(D - 2) . \quad (3.32)$$

Este exponente, se ha comprobado universal en un buen número de geometrías de retícula y también en múltiples situaciones en percolación continua, como veremos en la siguiente sección. Los valores universales en 2D y 3D son: $\mu(2D) = 1,3$ y $\mu(3D) = 2,0$. En lo tocante al exponente, recuérdese que, como se ha indicado con anterioridad, en esta Memoria emplearemos la notación μ para referirnos específicamente a los valores universales del exponente.

El concepto del exponente de transporte que surge en el dominio de la percolación en retícula también se extiende a la percolación continua y el análisis de su universalidad en diferentes situaciones, es lo que motiva el trabajo presentado en los Capítulos 4-6.

El clúster percolativo tiene otras propiedades en lo que a la conducción se refiere. Por ejemplo, la conocida como **multifractalidad** de la distribución de corrientes a través de los diferentes enlaces del sistema. Este término se refiere al hecho de que, para describir dicha distribución a través de sus momentos pares, se necesita un conjunto infinito de exponentes independientes (dimensiones

fractales), pues en general cada momento de orden $2q$: $M_{2q} \propto L^{y(q)}$. Lo que explica este comportamiento es que cada momento M_{2q} está dominado por un subconjunto diferente de la columna vertebral del clúster, con una dimensión fractal propia. Esta es una propiedad interesante, con implicaciones por ejemplo en cómo fenómenos como las fluctuaciones asociadas al ruido térmico afectan a la conductancia global del sistema. Dado que en esta Tesis no se profundizará en estos fenómenos, no se explicarán aquí en detalle, se recomienda al lector interesado acudir a la sección 5.4 de [94].

3.5 TRANSPORTE ELÉCTRICO EN NANOCOMPUESTOS: MODELOS BASADOS EN PERCOLACIÓN CONTINUA

El código numérico desarrollado en esta Tesis se emplea en el Capítulo 5, entre otras cosas, para estudiar el transporte eléctrico y obtener el exponente de transporte, verificando su universalidad en el umbral y encontrando una invarianza con la excentricidad de las inclusiones al alejarse del umbral bajo ciertas definiciones de concentración. En el Capítulo 6 se analizan posibles fuentes de error en la metodología experimental que pudieran causar artificialmente desviaciones de la universalidad. En definitiva, una buena parte del interés teórico del trabajo realizado en esta Tesis gira en torno al exponente de transporte y su comportamiento.

Por ello, se ha considerado importante exponer el estado de comprensión que la Teoría de la Percolación Continua ha alcanzado en lo que se refiere al comportamiento del exponente de transporte. Más si cabe cuando el comportamiento del exponente de transporte, y particularmente su universalidad, ha sido y es motivo de cierta controversia en el campo de la teoría de la percolación.

A continuación, revisaremos el contenido del capítulo de forma que pueda ayudar a organizar su lectura.

En primer lugar se expondrán modelos percolativos para casos en que la resistencia (o alternativamente, conductancia) de enlace es no homogénea, que son los modelos con los que nace el estudio del transporte en Percolación Continua (son modelos geoméricamente análogos a los de percolación clásica, pero con esa modificación). Esto se analizará en la **subsección 3.5.1**. Esta subsección es vital para comprender las subsecciones 3.5.2 y 3.5.3.

En la **subsección 3.5.2** se analiza el caso en que la distribución no homogénea de conductancias de enlace sigue una **ley potencial divergente** para valores bajos de conductancia. Este ejemplo de distribución de conductancia es el más relevante en Teoría de la Percolación Continua, puesto que fue el primero que se encontró —y el único estudiado de forma concienzuda— que puede generar exponentes de transporte no universales. Primero se estudió, como un modelo hipotético, el modelo-juguete de Kogut y Straley, por su interés teórico al ser una fuente de no universalidad. Más adelante, se descubrió que ciertos fenómenos que ocurrían en la naturaleza como el transporte por efecto túnel o la distribución de cuellos de botella en medios porosos, podían generar distribuciones de conductancia de enlace según leyes potenciales divergentes, acrecentando el interés en estos modelos.

En la **subsección 3.5.3** se revisan concretamente las distribuciones potenciales generadas por el fenómeno del **Efecto Túnel**, que son el caso de interés para el modelado de nanocompuestos conductores de matriz aislante reales. Durante mucho tiempo, aunque solo se había logrado demostrar con robustez que el Efecto Túnel generaba distribuciones que conducían a exponentes no universales en 1D, se asumió que en 2D y 3D la situación sería similar. Esta asunción de que el Efecto Túnel generaba no universalidades se empleó como explicación de los resultados experimentales en los que el exponente de transporte se apartaba de los valores universales.

Sin embargo, un estudio más detallado mostró analíticamente que, para el caso de partículas esféricas de núcleo blando y considerando solo la interacción con los vecinos más próximos, las distribuciones de conductancia que generaba el efecto túnel en 2D y 3D no son del tipo que genera no universalidades [99]. El hecho de que en un caso prototípico como el comentado no aparecieran no universalidades por efecto túnel en 2D y 3D parecía apuntar a que, de forma general, ocurriría lo mismo en otro tipo de configuraciones para $D > 1$. Finalmente, en 2008 este problema fue estudiado numéricamente en el caso más realista de partículas de núcleo duro [67], no limitando las interacciones a vecinos próximos⁶⁵. Este resultado, junto con el anterior en partículas de núcleo blando, demuestran que el efecto túnel no genera por sí mismo exponentes no universales en 2D y 3D.

El problema fue resuelto, por tanto, hace algo más de 15 años. Sin embargo, . De hecho, parece que es un resultado que ha pasado desapercibido a buena parte de la comunidad científica, pues mucha literatura en el ámbito sigue atribuyendo al efecto túnel la no universalidad observada, pese a que se haya demostrado que no hay ninguna razón rigurosa para esta atribución. En la **subsección 3.5.3** se revisa tanto el caso 1D analíticamente, como el problema en dimensiones mayores.

Desde la Teoría de la Percolación se han planteado otras posibles explicaciones para las no universalidades observadas. Los mejores argumentos están asociados al efecto que tiene en el exponente de transporte el alejarse del umbral de percolación, y como esto puede afectar a las estimaciones del mismo. En la **subsección 3.5.4** se analiza la evolución del exponente de transporte para concentraciones mayores que la crítica, en base a los principales modelos y explicaciones existentes de este comportamiento.

Finalmente, en la **subsección 3.5.5** se discuten técnicas de obtención del exponente de transporte de interés tanto con modelos numéricos como experimentales. Alguna de estas técnicas se aplica en el Capítulo 5 y en el Capítulo 6.

Para aquellos lectores que deseen una visión general del marco teórico de la Percolación, sin entrar en los detalles más técnicos, lo aquí descrito en lo referente a las subsecciones 3.5.1-3.5.3 puede servir para lograr tal propósito, sin necesidad de acometer la lectura de dichas subsecciones, que requiere una mayor dedicación. La lectura de las subsecciones 3.5.4 y 3.5.5, no exige tanta dedicación y es recomendable para seguir adecuadamente el resto de la Memoria.

Dado que no existe una única fuente que cubra de forma autocontenida todo lo relevante para entender el estado de la cuestión (la única fuente que se acerca a este objetivo es [90], pero únicamente cubre una parte del mismo), se ha considerado relevante presentar aquí este compendio. El hecho de que una parte de la comunidad científica aún atribuya al efecto túnel las no universalidades observadas,

⁶⁵ Existe un parámetro de corte, que es una distancia por encima de la cual se considera que la conducción por efecto túnel es irrelevante, pero se estudian varios casos, incluyendo valores de la distancia de corte que permiten interacción entre vecinos no inmediatos. Al modelar la interacción a distancia, el modelo de contacto es asimilable al de núcleo duro con envolvente blanda (HCSS).

pone de manifiesto la necesidad de este tipo de trabajos de revisión del estado del arte autocontenidos y relativamente accesibles.

3.5.1 Modelos con una Resistencia de Enlace No Homogénea

En la sección 3.4.2 se ha explicado cómo en percolación en retículas, la resistencia del sistema puede expresarse como:

$$R = R_{\xi}(\xi/L)^{D-2} = k r_0 (p - p_c)^{-\zeta}(\xi/L)^{D-2}, \quad (3.33)$$

donde k es una constante no dependiente de la concentración.

En percolación en retículas analizamos el caso en que todos los enlaces tenían la misma resistencia r_0 (resistencia local o resistencia microscópica), sin embargo, en los sistemas continuos, situaciones como la conductividad por efecto túnel o la existencia de estrechamientos (también llamados cuellos de botella) de diferente sección de paso en flujo poroso, generan una variabilidad en los valores de las resistencias locales.

La explicación que sigue se apoya conceptualmente en un modelo de retículas, y por tanto en una geometría discreta, pero en toda la literatura especializada este se considera un problema de *Percolación Continua*, por tener su origen en sistemas continuos [93,99].

En sistemas con una distribución de resistencias de enlace, pero cuyo valor sea independiente de la localización del enlace en el espacio, en la ecuación anterior se puede sustituir r_0 por $\langle r \rangle$, definido como:

$$\langle r \rangle = \langle g^{-1} \rangle = \int_0^{g_{max}} g^{-1} f(g) dg, \quad (3.34)$$

donde $f(g)$ es la función de densidad de las conductancias de enlace, g .

En un sistema lo suficientemente grande, cualquier conjunto de enlaces escogidos de forma aleatoria y que contenga una fracción p_c del total de enlaces, será un clúster percolativo. Si en un sistema con una concentración de enlaces conductores $p > p_c$, tomamos los p_c más conductores, podemos definir como g_c a la mínima conductancia en ese subconjunto, que verificará:

$$\int_{g_c}^{g_{max}} f(g) dg = p_c/p. \quad (3.35)$$

Podemos, en consecuencia, aproximar $\langle r \rangle$ por la resistencia en el subconjunto más conductor:

$$\langle r_c \rangle = \langle g^{-1} \rangle = \int_{g_c}^{g_{max}} g^{-1} f(g) dg , \quad (3.36)$$

una aproximación que será tanto mejor, cuanto más cerca del umbral se encuentre el sistema y , por tanto, será una buena estimación de r_0 cuando $p \rightarrow p_c$. $\langle r_c \rangle$ es el mínimo valor promedio que tendrá un subconjunto percolativo en el sistema, y por tanto actúa a su vez como una cota inferior a $\langle r \rangle$.

El uso de $\langle r_c \rangle$ se debe a que es un buen estimador de r_0 cuando $p \rightarrow p_c$ y que puede relacionarse con la proximidad de p a p_c , mediante las Ec. 3.35 y Ec. 3.36. El comportamiento de $\langle r_c \rangle$ según $p \rightarrow p_c$ combinado con el del resto de términos de la Ec. 3.34, nos dará el comportamiento de R al aproximarse al umbral.

Obviamente, el comportamiento de $\langle r_c \rangle$ quedará determinado totalmente por $f(g)$. En la siguiente subsección se discutirán un tipo especialmente relevante de distribuciones de g y su efecto en el comportamiento crítico del sistema.

3.5.2 Modelos con Distribuciones Potenciales Divergentes de Conductancia: una posible fuente de no universalidad en el exponente de transporte

En esta subsección, y basándose en lo desarrollado en la anterior, se analizará el tipo más relevante de distribuciones de resistencia (o equivalentemente, conductancia) de enlace no homogénea, las distribuciones potenciales que divergen para valores de conductancia cercanos a cero.

i Modelo de Kogut y Straley

Kogut y Straley en su trabajo de 1979 [120] propusieron el estudio de un tipo particular de distribuciones de g para el que demostraron que podían generarse comportamientos no universales del exponente de transporte. En ese momento no se conocían realidades físicas que pudieran generar ese tipo de distribuciones, por lo que el atractivo de este tipo de distribuciones se limitaba al interés teórico de los comportamientos no universales que podían generar. Como se explicará en detalle más adelante, posteriormente pudo demostrarse que en ciertas situaciones en flujo en medio poroso y transporte eléctrico dominado por efecto túnel pueden generarse este tipo de situaciones.

La distribución estudiada fue la siguiente:

$$f(g) = \frac{1}{1 - \alpha} g^{-\alpha} , \quad (3.37)$$

que es normalizable para $g \in (0, 1)$ siempre que $\alpha < 1$. Nótese que cualquier distribución de conductancias acotada superiormente, puede ser mapeada al intervalo $(0, 1)$ con tan sólo dividir todas las conductancias por la cota superior.

Dada esta distribución $f(g)$, a partir de la Ec. 3.35 puede obtenerse:

$$g_c = [(p - p_c)/p]^{1-\alpha}, \quad (3.38)$$

y, por tanto, a partir de la 3.36:

$$\langle r_c \rangle = [(1 - \alpha)/\alpha][g_c^{-\alpha} - 1]. \quad (3.39)$$

Es posible distinguir tres escenarios en cuanto a la distribución:

- $\alpha = 0$: En este caso $f(g)$ es constante ($f(g) = 1$), lo que conducirá por la Ec. 3.36 a $\langle r_c \rangle \propto \ln(1/g_c)$, con $g_c \propto (p - p_c)$. En consecuencia $\langle r_c \rangle$ contribuirá con una divergencia logarítmica al valor de R , a añadir a las tendencias potenciales ya existentes (véase Ec. 3.33). Por tanto, no variará el exponente de transporte pues la divergencia introducida es de un orden menor a la potencial ya existente.
- $\alpha < 0$: En cuyo caso $\langle r_c \rangle \rightarrow (\alpha - 1)/\alpha$, cuando $p \rightarrow p_c$ y, en consecuencia, $\langle r_c \rangle$ no introduce divergencia adicional en R . Por tanto, esta se comporta como en el caso de conductancia de enlace constante (exponente de transporte universal).
- $0 < \alpha < 1$: En esta situación, en cambio, a partir de la Ec. 3.36 puede obtenerse que $\langle r_c \rangle$ diverge cuando $p \rightarrow p_c$ ($g_c \rightarrow 0$), según la expresión:

$$\langle r_c \rangle \approx [(1 - \alpha)/\alpha] g_c^{-\alpha} \propto (p - p_c)^{\frac{-\alpha}{1-\alpha}}. \quad (3.40)$$

Por tanto, $\langle r_c \rangle$ introducirá una divergencia potencial en R :

$$R \propto \langle r_c \rangle (p - p_c)^{-\mu} = (p - p_c)^{-t}, \quad (3.41)$$

lo que conduce a un exponente de transporte t no universal:

$$t = \mu + \frac{\alpha}{1 - \alpha} > \mu. \quad (3.42)$$

En consecuencia, Kogut y Straley demostraron que en percolación en retícula la existencia de una distribución potencial de conductancias de enlace como la mostrada en la Ec. 3.37 con exponente $\alpha \in (0, 1)$, da lugar a exponentes de transporte estrictamente superiores al valor universal y, por tanto, no universales.

Este resultado habría tenido únicamente interés teórico de no haberse demostrado, unos años más tarde, primero en un trabajo de Halperin en 1985 [111], y más tarde corroborado por otro del que Halperin también es coautor [112], que en ciertas situaciones en flujo en medio poroso, las conductancias de flujo se distribuyen según la Ec. 3.37 con exponente $\alpha \in (0, 1)$. Encontrando, por tanto, el primer ejemplo de un sistema físico con una distribución de conductancias como la propuesta por Kogut y Straley.

La distribución potencial de conductancias de flujo en estos medios porosos es una consecuencia indirecta de la distribución de secciones de paso en los estrechamientos entre poros, que condicionan de forma clave el flujo a través del medio.

En la subsección 3.5.3 se verá como el transporte eléctrico por efecto túnel en compuestos de carga conductora embebida en una matriz aislante, como son los nanocompuestos estudiados en esta Tesis, puede también generar distribuciones de conductancias mapeables al caso de Kogut y Straley en problemas de baja dimensionalidad (1D), pero no así en $D > 1$.

ii **Resultados rigurosos para el caso de distribución potencial de conductancias**

Aunque inicialmente el problema de la obtención del exponente de transporte en retículas con distribución de conductancias divergente fue abordado desde la lógica del modelo LNB, tal y como hicieron Kogut y Straley (explicado en la subsección anterior), más de 20 años después de este primer resultado, Stenull y Janssen [121] obtuvieron resultados más rigurosos sin necesidad de recurrir al modelo simplificado LNB.

En mencionado trabajo se considera un caso de percolación en retícula con conductancias asignadas según una distribución $f(g) \propto g^{-\alpha}$, con $\alpha \in (0, 1)$. Es decir, el rango de valores de α en que Kogut y Straley habían demostrado que podían surgir no universalidad en el exponente de transporte.

En esta configuración y aplicando metodologías de la teoría de campos renormalizada [121], fueron capaces de obtener la siguiente expresión para el exponente de transporte:

$$t(\alpha) = \max\left(\mu, (D - 2)\nu + \frac{1}{1 - \alpha}\right), \quad (3.43)$$

donde D se corresponde con la dimensionalidad del medio.

Aunque esta expresión difiere de la obtenida por Kogut y Straley $\left(t = \mu + \frac{\alpha}{1 - \alpha}\right)$, ambas coinciden en el comportamiento límite que describen:

- El exponente tiende al universal cuando $\alpha \rightarrow 0$. Esto es imprescindible para ser coherente con el caso de conductancia uniforme, que se sabe universal.
- El exponente diverge con $(1 - \alpha)^{-1}$ cuando $\alpha \rightarrow 1$.

Por tanto, aunque existen diferencias relevantes entre ellas, por ejemplo, la segunda predice un intervalo de valores con $\alpha > 0$ donde el comportamiento seguiría siendo universal, ambas predicen resultados no universales según α crece, y de hecho ambas predicen exponentes arbitrariamente altos según $\alpha \rightarrow 1$, algo relevante si se busca explicar resultados experimentales no universales.

3.5.3 Modelado Percolativo de Sistemas con Transporte por Efecto Túnel

Analizaremos en esta subsección el tipo de distribuciones que se obtienen cuando el fenómeno de transporte entre partículas es el efecto túnel.

Como se explica en la sección 2.3.2, el efecto túnel asigna una probabilidad finita de transporte entre dos partículas por alejadas que estas se encuentren. Esto se refleja en la Ec. 2.1 del Capítulo 2, que aquí reproducimos:

$$g_{j,k} = g_0 e^{-\frac{d_{j,k}}{\varepsilon_{ET}}}$$

En consecuencia, la conectividad global en el sistema está garantizada a cualquier nivel de concentración, lo que se aleja completamente de los supuestos de la teoría de la percolación.

Sin embargo, el decaimiento exponencial con la distancia que se recoge en la Ec. 2.1, hace que, si bien partículas muy distantes estén estrictamente conectadas, su conductancia de enlace sea tan baja que a efectos macroscópicos sea despreciable. Por tanto, solo las conexiones entre vecinos relativamente próximos (con conductancias no muy altas entre ellos), tendrán relevancia a nivel macroscópico. Esta característica de la Ec. 2.1 permite aplicar al problema un marco de modelado percolativo⁶⁶.

A continuación se analizará las consecuencias para el exponente de transporte de tener una conductancia variable entre enlaces de la forma que describe la Ec. 2.1.

i Modelo 1D

Una forma de aproximarse al problema sería tratar de obtener la distribución $f(g)$ en un problema de percolación continua, y luego mapear ese problema a una red discreta, siguiendo de ser posible un camino similar al de Kogut y Straley.

⁶⁶ En ocasiones se considera que existe una distancia de corte, d_{corte} , por encima de la cual las partículas no están a efectos prácticos conectadas y se asigna una conductancia nula para $d_{j,k} > d_{corte}$. Aunque la asignación de d_{corte} puede variar ligeramente, siempre suele emplearse un $d_{corte} \propto \varepsilon_{ET}$, y en muchas ocasiones de su orden de magnitud.

Dado que $g = g(d)$, si se conoce la distribución estadística de distancias entre partículas $h(d)$ ⁶⁷, resulta directo obtener la distribución de conductancias, aprovechando la conocida relación:

$$f(g) = h(d) \frac{dd}{dg}. \quad (3.44)$$

En primer lugar se discutirá el caso de esferas 1D que permite un tratamiento analítico, para después extender el razonamiento de forma cualitativa a dimensiones mayores.

Suponiendo que se tiene un sistema formado por una cadena lineal de esferas sólidas conectadas eléctricamente, pero no geoméricamente, de diámetro $2a$, distribuidas de forma aleatoria según una distribución uniforme con densidad n (siendo n el número de partículas en la unidad de longitud), la distribución de distancias entre los centros de una esfera y su vecina más próxima, r , viene dada por la distribución de Hertz en 1D:

$$h_{1D}(r) = \frac{1}{1/n - 2a} e^{-\frac{r-2a}{1/n-2a}}. \quad (3.45)$$

En consecuencia, dado que $r = d + 2a$:

$$h_{1D}(d) = \frac{1}{1/n - 2a} e^{-\frac{d}{1/n-2a}}. \quad (3.46)$$

Por tanto, considerando solo la conductividad entre vecinos más próximos, algo cierto en aquellos casos donde $a \gg \varepsilon_{ET}$, como suele ocurrir con nanopartículas de alta relación de aspecto, pueden aprovecharse las Ec. 2.1, 3.44 y 3.45 para obtener:

$$f_{1D}(g) \propto e^{\left[\frac{d}{\varepsilon_{ET}}\right] \left[1 - \frac{\varepsilon_{ET}/2}{1/n - 2a}\right]} \propto g^{-\alpha}, \quad (3.47)$$

con

$$\alpha = 1 - \frac{\varepsilon_{ET}/2}{1/n - 2a}. \quad (3.48)$$

Como se ha visto en la sección 3.5.1 tanto los resultados originales de Kogut y Straley, como los más recientes de Stenull y Janssen, muestran que este tipo de distribuciones de conductividad pueden generar no universalidades en el exponente⁶⁸. Se ha demostrado entonces que el mecanismo de transporte por efecto túnel es capaz de generar distribuciones que conducen a la no universalidad en sistemas 1D.

⁶⁷ En este caso se ha optado por sustituir $d_{j,k}$ por d (análogamente a lo hecho con g) por economía en la notación, nótese que d aquí representa una distancia y no una dimensión.

⁶⁸ Lo harán cuando α se encuentre en los intervalos de valores que conducen a no universalidad y que se han explicado previamente.

ii Modelos con $D > 1$

En sistemas de dimensionalidad mayor que uno, la distribución de distancias, $h(d)$, viene dada por leyes que decaen mucho más rápido que $g(d) \propto e^{-\frac{d}{\varepsilon_{ET}}}$ cuando $d \rightarrow \infty$. Por ejemplo, en el caso de partículas puntuales o penetrables, la distribución de distancias al primer vecino en 2D y 3D viene dado por las distribuciones [122]:

$$\begin{aligned} h_{2D}(d) &= n2\pi d e^{-n\pi d^2} \\ h_{3D}(d) &= n4\pi d^2 e^{-n\frac{4}{3}\pi d^3}, \end{aligned} \tag{3.49}$$

donde n es la densidad de partículas por unidad de área en la primera ecuación y por unidad de volumen en la segunda.

Al decaer $h(d)$ cuando $d \rightarrow \infty$ mucho más rápido de lo que lo hace $g(d)$, eso conduce a una $f(g)$ que no diverge cuando $g \rightarrow 0$ (teniendo en cuenta Ec. 3.44), y por tanto a que los argumentos explicados en la sección 3.3 no sirvan para justificar exponentes no universales en estos casos.

Como nota histórica, en los inicios del estudio del efecto túnel en problemas percolativos, se pensó que una ley del tipo $h(d) \propto e^{-d/k}$, como la que sí es válida en 1D, era un buen descriptor en **sistemas continuos** de mayor dimensionalidad, y que por tanto podrían obtenerse distribuciones $f(g) \propto g^{-\alpha}$ también en 2D y 3D [123]. Las formas reales de h_{2D} y h_{3D} para sistemas penetrables y no penetrables [122] demuestran errónea esta asunción.

En todo caso, existen trabajos donde se ha demostrado que para ciertas distribuciones de la fase conductora en una red regular con $D > 1$ sí se obtienen distribuciones del tipo $h(d) \propto e^{-d/k}$, y por tanto, sí puede surgir no universalidad a causa del transporte por efecto túnel [124]. En este artículo se presenta este tipo de distribución como posible explicación a ciertos comportamientos en resistencias de *película gruesa* (*thick-film resistors*, en inglés), un tipo de compuesto desordenado de carga conductora y matriz aislante, pero en los que no se engloban los materiales de interés en esta Tesis. Nótese, además, que lo aquí analizado aplica al caso de partículas puntuales o penetrables, por lo que con esto, el problema no queda totalmente resuelto. Pero sí permite contradecir la idea que imperó durante un tiempo de que el efecto túnel causaba no universalidades de forma general en 2D y 3D

Los indicios obtenidos de forma teórica con geometrías simplificadas fueron confirmados con simulaciones numéricas realistas por Johner et al. [67]. En ese trabajo se modelan esferas con núcleo duro y envolvente blanda, HCSS, para diferentes ratios de diámetro de ambas regiones, y se considera la conductancia entre cualesquiera dos partículas que estén en contacto según mencionada hipótesis. Esta simulación numérica, que no emplea una distribución de $h(d)$ teórica, sino que la genera de forma "empírica", muestra de forma definitiva que, efectivamente, con independencia del cociente α/ε_{ET} , el sistema muestra un exponente de transporte universal en el umbral de percolación.

3.5.4 Evolución del Exponente de Transporte al alejarse del Umbral de Percolación: otra posible fuente de no universalidad

Según lo visto en la anterior sección, salvo en ciertas situaciones muy particulares, el transporte por efecto túnel conduce a **exponentes universales** en el umbral de percolación y, por tanto, no permite explicar las múltiples observaciones empíricas de no universalidad (véase Figura 3.35 en Capítulo 6). El comportamiento del exponente de transporte según nos alejamos del umbral, en cambio, sí que podría explicar algunas de estas no universalidades.

Nótese que la teoría de la percolación, estrictamente, sólo predice un comportamiento invariante de escala, es decir, una ley del tipo $\sigma \propto (x - x_c)^t$, en el umbral de percolación ($x \rightarrow x_c$). Por tanto, de forma rigurosa sólo tiene sentido hablar de exponente universal de transporte para referirse a al exponente en el punto crítico.

En general, al alejarse del umbral la relación puramente potencial se va perdiendo paulatinamente, con independencia de si existe o no transporte por efectos túnel. En ocasiones esta evolución se modela según $\sigma = \sigma_0(x)(x - x_c)^{t(x)}$, pudiendo por tanto definirse un *exponente de transporte local*. En la Figura 3.14 se muestra la evolución de dicho exponente local con la concentración para elipses de núcleo blando y diferentes valores de excentricidad en un modelo en que $R_s \ll R_j$ (este resultado forma parte de los obtenidos en esta Tesis y discutidos en el Capítulo 5).

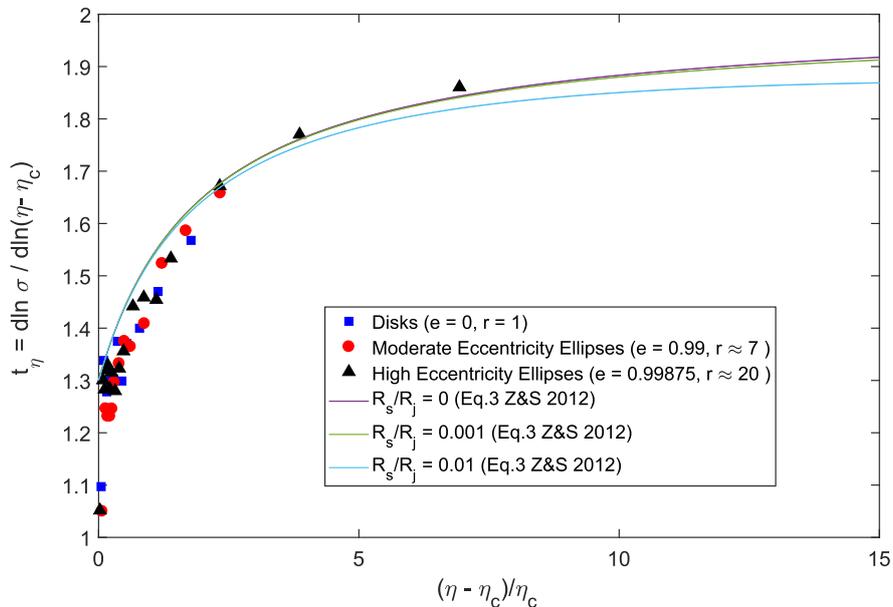


Figura 3.14. Exponente de transporte local obtenido de la curva $\sigma = \sigma(\eta)$ y su dependencia de la distancia relativa al umbral de percolación. Los datos puntuales representan los resultados de las simulaciones de MC para inclusiones elípticas y $R_s/R_j = 0$ [10]. Las líneas sólidas muestran los resultados obtenidos a partir de la Ec. 3.51 proporcionada en [65] para el caso de alambres sin grosor y $R_s \ll R_j$.

Dado que a menudo, tanto en casos experimentales como numéricos, el exponente se obtiene de ajustar⁶⁹ una ley del tipo $\sigma = \sigma_0(x - x_c)^t$ a resultados de conductividad en un intervalo de concentraciones que llega a alejarse considerablemente del umbral, es decir, al asumir un exponente constante en una región donde esto no es cierto, el exponente obtenido del ajuste será en cierta manera una medida del promedio de exponentes locales en el rango de conductividades, y en consecuencia, puede tomar valores no universales. A continuación, se comentarán brevemente algunos modelos y teorías que buscan explicar dicha evolución.

En [67] se estudia numéricamente la evolución del exponente de transporte para el caso HCSS con transporte por efecto túnel al alejarse del umbral, observando que el alejamiento del umbral hace que el exponente se desvíe del valor universal. Además, partiendo de un análisis basado en aproximaciones de medio efectivo que extienden al caso continuo, obtienen la siguiente expresión para el exponente de transporte como función de la concentración, x :

$$t(x) = \mu + \frac{3 d_{vi_media} - 2a}{2 \varepsilon_{ET}} \left[\ln \left(\frac{x^2}{x^2 - x_c^2} \right) \right]^{-4/3}, \quad (3.50)$$

donde d_{vi_media} es la distancia promedio entre vecinos inmediatos.

Esta expresión concuerda muy bien con los resultados numéricos obtenidos en [67]. De todos modos, el rango de validez de dicha expresión está aún por determinar, pues el comportamiento para $x \gg x_c$, puede ser problemático, por las características de la expresión⁷⁰.

El problema de la evolución del exponente de transporte fue analizado en detalle en sistemas 2D de agujas sin grosor (segmentos ideales) idénticas con solapamiento y conductancias microscópicas homogéneas por Žeželj et al. [65]. En dicho trabajo se propone, en base a las observaciones numéricas, una expresión para la conductividad en función de dicho exponente que se ajuste muy bien a los resultados numéricos presentados en ese trabajo, y a los posteriormente obtenidos en el marco de esta Tesis para elipses [65] (véase Figura 3.14):

$$\sigma = a \frac{(n - n_c)^\mu}{bn^{\mu-1}/G_s + (n + n_c)^{\mu-2}/G_j}, \quad (3.51)$$

donde $a = 0,027$ y $b = 0,061$ en esta ecuación se corresponden con parámetros de ajuste, n es la densidad de partículas por unidad de área, n_c el umbral de percolación correspondiente, y G_s y G_j son las conductancias de la partícula y la unión (o junta entre partículas) donde a y b en esta ecuación se

⁶⁹ Véase sección 3.5.5 para más detalles sobre técnicas de obtención del exponente de transporte.

⁷⁰ Dependiendo del ritmo al que $\frac{d_{vi_media} - 2a}{\varepsilon_{ET}} \rightarrow 0$ y $\left[\ln \left(\frac{x^2}{x^2 - x_c^2} \right) \right]^{-4/3} \rightarrow \infty$ cuando $x \gg x_c$, esta expresión puede divergir.

corresponden con parámetros de ajuste, n es la densidad de partículas de longitud 1 por unidad de área, n_c el umbral de percolación correspondiente, y G_s y G_j son las conductancias de la partícula y la unión (o enlace entre partículas).

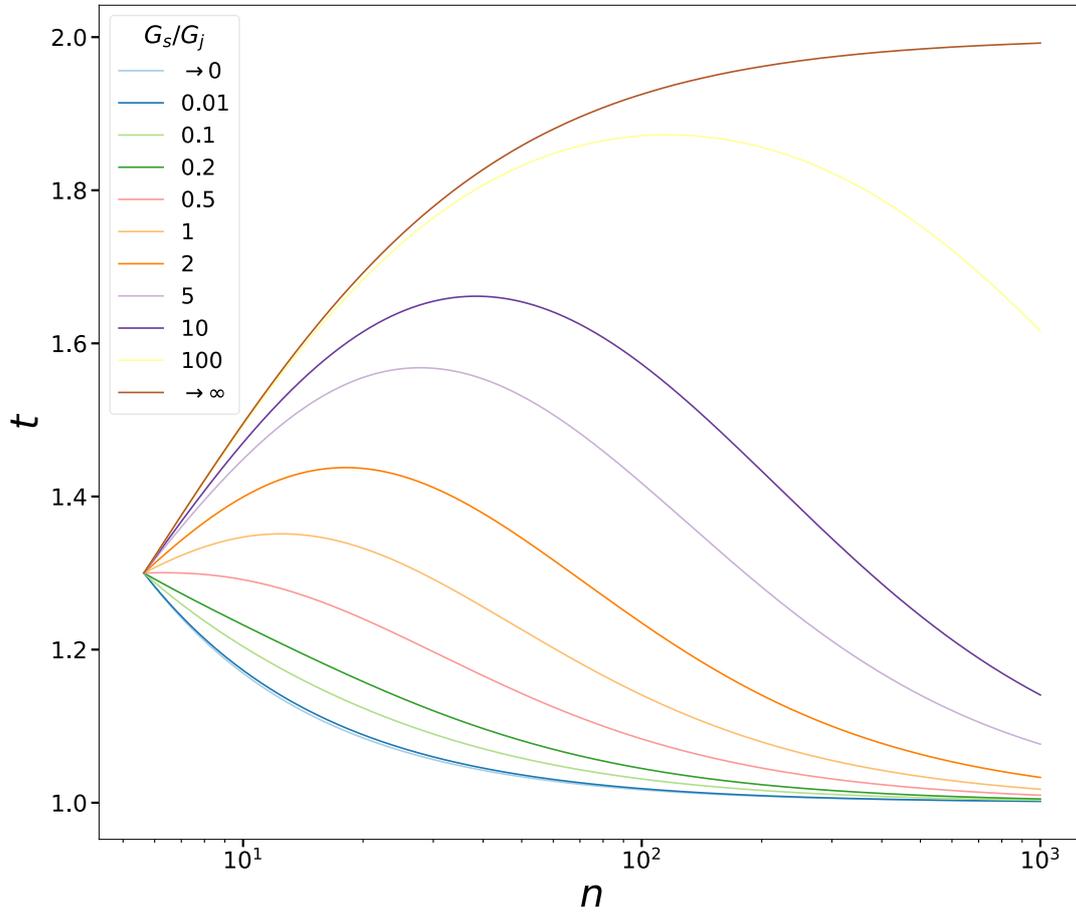


Figura 3.15. Evolución del exponente de transporte local con la densidad de partículas por unidad de área (n) para diferentes valores del cociente G_s/G_j , según Ec. 3.51.

En la Figura 3.15 puede verse la evolución del exponente local de transporte con la concentración de partículas cuando la conductividad viene dada por la Ec. 3.51. Se representan diferentes situaciones (valores de G_s/G_j) entre los casos límite de conducción dominada por los enlaces entre partículas y conducción dominada por las partículas en sí mismas.

Puede observarse que en todos los casos el valor en el umbral (el mínimo del dominio de densidades representado, $n_c \approx 5,6372858$), es el universal $t = \mu_{2D} = 1,3$. Según el sistema se aleja del umbral de percolación el comportamiento es muy diferente, según el papel relativo de las partículas y los enlaces en la red conductiva.

En [125] se ofrece una explicación de parte de los comportamientos observados en la Figura 3.15, combinando los fundamentos de los modelos percolativos del transporte en retículas con las características conocidas de los sistemas continuos.

De forma breve (se recomienda acudir a [125] para una explicación detallada), se combinan dos ideas. Por un lado, por inspiración en las ecuaciones de la percolación en retícula tenemos:

- En sistemas donde $G_s \gg G_j$, que como hemos comentado son los más comunes en nanocompuestos conductores de gran relación de aspecto, la red eléctrica formada dentro del compuesto estará dominada por las uniones entre partículas o juntas, en consecuencia:

$$\sigma \propto (n_j - n_{j_c})^t. \quad (3.52)$$

- En sistemas donde $G_s \ll G_j$ la situación es la contraria, y por tanto es la densidad de partículas la variable clave:

$$\sigma \propto (n - n_c)^t. \quad (3.53)$$

Estas dos relaciones están inspiradas en las ecuaciones de percolación de enlaces y nodos del caso discreto.

Por otro lado, es conocido que, a partir de cierta concentración por encima del umbral, cuyo valor variará dependiendo de las características del sistema, éste entra en un régimen que puede ser descrito correctamente por una aproximación de medio efectivo (EMA). Como es bien conocido, dentro del régimen EMA, el exponente de transporte es $t_{EMA} = 1$.

Por tanto, en un sistema con $G_s \ll G_j$ si asumimos universalidad en el umbral de percolación, es esperable que veamos una transición desde $\sigma \propto (n - n_c)^\mu$ hasta $\sigma \propto (n - n_c)^1$ para el régimen EMA. Por tanto, el exponente de transporte t evolucionará desde μ hasta $t_{EMA} = 1$. En principio no habría razón para que el exponente creciera, así que se esperaría una evolución monótona decreciente de t . Esto es lo que ocurre en los resultados numéricos mostrados en [65] y en la Figura 3.15.

Para el caso de sistemas con $G_s \gg G_j$, la situación es algo más compleja. Como ya se ha comentado, en estos casos la variable relevante es n_j , sin embargo, tanto en resultados experimentales como numéricos suelen emplearse n u otras definiciones de concentración relacionados directamente con la densidad de partículas y no de enlaces (por ejemplo: ϕ o η) como variable independiente. Esto introduce una distorsión en la ecuación porque, como es de esperar intuitivamente [125] y ha sido

demostrado numéricamente para varios casos⁷¹, en sistemas donde es válida la hipótesis de solapamiento y a concentraciones altas: $n_j \propto n^2$. En consecuencia:

$$\sigma \propto (n_j - n_{j_c})^t = (n^2 - n_c^2)^t. \quad (3.54)$$

Por ello, para concentraciones altas pero sin alcanzar el régimen EMA, como $n \gg n_c$:

$$\sigma \propto (n^2 - n_c^2)^\mu \approx n^{2\mu}. \quad (3.55)$$

Por tanto, en aquellos casos que tengan una región de validez amplia del comportamiento crítico percolativo, el exponente *aparente*⁷² evolucionará desde $t = \mu$ en el umbral hacia valores mayores, llegando hasta $t = 2\mu$ si la zona de validez del comportamiento crítico es lo suficientemente grande. En sistemas de gran relación de aspecto, como n_c es muy pequeño, resulta razonable que exista una zona amplia antes de llegar al régimen EMA. El exponente podría no llegar a alcanzar el valor 2μ si la zona EMA irrumpe antes de que llegue a ese valor (esto es lo que parece ocurrir en la Figura 3.15). En todo caso, según el razonamiento propuesto en [125], 2μ actuaría como un límite al valor de t . Esto resulta interesante porque existe una importante concentración de exponentes no universales en el intervalo $(\mu, 2\mu]$.

Finalmente, cuando n crece más y se adentra en el régimen EMA, puede darse dos situaciones:

- Estrictamente en el límite $G_s \gg G_j$ ($G_s^{-1} = 0$), cuando $n \rightarrow \infty$: $\sigma \propto n^{2t_{EMA}} = n^2$.
- En el caso en que $G_s \gg G_j$ pero $G_s^{-1} > 0$, cuando $n \rightarrow \infty$, aunque G_s/G_j sea un número arbitrariamente alto, siempre existe un n para el que el número de enlaces, $n_j \propto n^2$, es tanto mayor que el número de partículas, n , que compensa la ratio G_s/G_j y las partículas se convierten en el cuello de botella del transporte a través del medio. Por tanto n pasa a ser la variable independiente relevante y, en consecuencia: $\sigma \propto (n - n_c)^{t_{EMA}} \approx n^{t_{EMA}} = n$.

Es decir, que según la situación en que nos encontremos el exponente evolucionará a muy altas concentraciones hacia $t = 1$ o $t = 2$.

Los comportamientos del exponente de transporte previstos según este razonamiento para el caso $G_s \gg G_j$ y $G_s \ll G_j$ concuerda muy bien con los resultados numéricos de [65] y con la Figura 3.15. Como

⁷¹ Demostrado numéricamente para el caso de agujas sin grosor en [65]. En el desarrollo de esta Tesis también se ha comprobado la veracidad de esta afirmación para elipses con núcleo blando.

⁷² Aparente, pues es el obtenido usando n como concentración relevante o variable independiente, cuando sería más pertinente usar n_j . Como se verá en más detalle en el Capítulo 5, el exponente obtenido depende de la definición de concentración usada para obtenerlo. En este caso el exponente *aparente* es t_n , frente al que sería más significativo en este caso, que es t_{n_j} .

puede observarse también en esas dos fuentes, en situaciones intermedias del cociente G_s/G_j se observan comportamientos que evolucionan gradualmente entre las situaciones límite.

En resumen, la evolución del exponente de transporte en concentraciones superiores a la crítica puede conducir a la obtención de exponentes no universales en ajustes tipo $\sigma \propto (x - x_c)^t$ en regiones de concentración relativamente alejadas del umbral. Esta evolución no universal no requiere directamente⁷³ del concurso del efecto túnel o de la presencia de una determinada distribución de conductancias de enlace. En todo caso, es difícil determinar en cuántos de los numerosos casos de exponentes no universales observados en la literatura es esta la causa subyacente de la no universalidad.

En esta subsección hemos visto que el comportamiento del exponente local al alejarse del umbral ha sido estudiado en los últimos años, y se han expuesto los modelos y explicaciones más robustas para describir tales tendencias; explicaciones que, si bien son razonablemente sólidas, no han sido rigurosamente probadas.

3.5.5 Técnicas de Obtención del Exponente de Transporte

Existen diversas formas de obtener o estimar el exponente de transporte a partir de resultados numéricos y experimentales. Aunque se mencionarán otros métodos, esta sección se centrará en los que se han empleado en esta Tesis, y que son los más empleados en percolación continua.

i Métodos basados en el ajuste de la curva conductividad-concentración

Estos métodos se basan en asumir que la curva $\sigma = \sigma(x)$, donde x es una determinada definición de concentración, tiene en todo el dominio donde se efectuará el ajuste la forma $\sigma = \sigma_0(x - x_c)^t$, con σ_0 y t constantes en el intervalo de ajuste.

Como se ha comentado en secciones previas, la teoría establece que esta asunción es cierta en un entorno de x_c , pero la extensión de dicho entorno es en general desconocida y dependiente del caso concreto bajo estudio.

El proceder más habitual es tomar la región de la curva $\sigma = \sigma(x)$ donde se quiere obtener el exponente de transporte y realizar simultáneamente el ajuste no lineal de σ_0 , x_c y t (véase, por ejemplo, [14,26,126], sobre resultados experimentales, y [17,53,127] sobre resultados numéricos).

⁷³ Indirectamente, sí puede ser promovido por la existencia de transporte por efecto túnel, pues favorece que $G_s \gg G_j$; pero lo fundamental es que no requiere la característica fundamental del efecto túnel, que es el poder generar distribuciones de conductancias divergentes cuando $g \rightarrow 0$.

El ajuste podría realizarse tratando de minimizar diferentes métricas de error, aunque en este contexto el autor solo ha visto emplear mínimos cuadrados como tal métrica. Pueden emplearse diferentes técnicas entre las típicas en optimización no lineal, como métodos de descenso del gradiente, método de Gauss-Newton, Levenberg-Marquardt, métodos cuasi-Newton, u otros, como Algoritmos Genéticos.

Nótese que en general este problema no es convexo y, por tanto, dependiendo de los datos de partida y el algoritmo de optimización, las condiciones iniciales del proceso iterativo de optimización pueden ser críticas para obtener el óptimo adecuado.

Teniendo en cuenta lo discutido en la sección 3.5.4 sobre la evolución del exponente de transporte, en ocasiones es conveniente limitar el ajuste a intervalos reducidos de la curva, donde el exponente y el prefactor se pueden asumir razonablemente constantes. Con esto se captura la evolución del exponente de transporte con la concentración (un ejemplo puede verse en [17]).

ii Aproximación local del exponente de transporte

La evolución del exponente de transporte al alejarse del umbral de percolación, que hace que la asunción de un exponente de transporte constante no sea correcta, inspiró esta técnica para obtener el exponente de transporte en $x > x_c$.

Si se desea capturar el comportamiento de la curva de conductividades en un amplio rango de concentraciones, es necesario emplear una expresión del tipo $\sigma = \sigma_0(x)(x - x_c)^{t(x)}$. En ese caso, el exponente *local*, $t(x)$, viene dado por:

$$t(x) = \frac{d \ln \sigma}{d \ln (x - x_c)} = \frac{d\sigma/\sigma}{dx/(x - x_c)} = \frac{x - x_c}{\sigma} \frac{d\sigma}{dx} \quad (3.56)$$

Por tanto, si se dispone de la curva $\sigma = \sigma(x)$, la obtención del exponente resulta inmediata.

En la práctica, no se dispone de una descripción continua de $\sigma = \sigma(x)$, sino que esta únicamente puede muestrearse en un conjunto discreto de puntos a través de pruebas experimentales o simulaciones numéricas. Por tanto, lo que se hace es una aproximación discreta a la Ec. 3.56, normalmente empleando una aproximación por diferencias finitas. En el código numérico desarrollado en esta Tesis y explicado en el Capítulo 4, se emplea una aproximación en diferencias de segundo orden regresiva (véase sección 4.5.2).

Esta alternativa se ha empleado en varios artículos numéricos en los que se analizaba la evolución del exponente de transporte (por ejemplo, en [65,128] y por el autor en [10]). El autor no conoce ningún ejemplo sobre datos experimentales en que se aplique esta metodología. Esto resulta razonable por lo costoso y sensible a errores que esta metodología puede resultar cuando se trabaja sobre datos experimentales. Además, la evolución de exponente de transporte no es algo que en general se analice, o si quiera se considere, en trabajos experimentales.

iii Métodos de escalado de medio finito

Como ya fue introducido en las secciones 3.2.3 y 0, en sistemas con un tamaño lineal $L \ll \xi$, se verifica que: $\sigma \propto L^{-t/\nu}$. Por tanto, puede calcularse el exponente de transporte a una concentración dada x , obteniendo primero el valor de la conductividad σ para diferentes tamaños de dominio que verifiquen $L \ll \xi$, y después realizando un ajuste lineal en el dominio $\ln\sigma - \ln L$. De ahí se obtendría t/ν , de forma que si se conoce ν , bien de resultados previos o por cálculos propios⁷⁴, puede obtenerse el exponente de transporte.

Estrictamente, la expresión $\sigma \propto L^{-t/\nu}$ es válida solo en x_c , donde ξ diverge, en el resto de casos sería necesario introducir un término corrector dependiente del tamaño del dominio:

$$\sigma \propto L^{-t/\nu} (a_1 + a_2 L^{-\omega_c}), \quad (3.57)$$

donde a_1 y a_2 son constantes y ω_c actúa como un elemento corrector al exponente de escalado. En este caso t/ν , a_1 , a_2 y ω_c pueden obtenerse de un ajuste no lineal a $\sigma(L)$. De todos modos, es habitual que esta corrección no sea relevante [92,105], y por tanto se obtengan muy buenas estimaciones con $\sigma \propto L^{-t/\nu}$.

Esta metodología se ha aplicado en la literatura para obtener el exponente de transporte a partir de resultados numéricos [67,104,105].

En el campo de los nanocompuestos el autor no conoce ninguna publicación que aplique esta metodología a resultados experimentales. En general, en el campo de los nanocompuestos conductores de matriz aislante puede ser complejo caracterizar medios de un tamaño lo suficientemente pequeño como para que verifiquen $L \ll \xi$, aunque sí pueden existir casos en que esto sea factible. Este tipo de metodologías de escalado en medio finito sí que se ha aplicado en datos experimentales en el campo del flujo en medio poroso, por ejemplo para la obtención de exponentes geométricos [93].

iv Otros métodos

Existen otros métodos que permiten la obtención de exponentes críticos (y, en consecuencia, del exponente de transporte), por ejemplo, el método del grupo de renormalización posición-espacio y la expansión en serie. Estas metodologías se han aplicado mayoritariamente en modelos de percolación en retícula. En [92] puede encontrarse una revisión de estos métodos, así como referencias a los principales trabajos que han empleado estas metodologías.

⁷⁴ En la sección 5.3.1 se explica una metodología para obtener ν .

Capítulo 4

MODELADO NUMÉRICO DEL TRANSPORTE ELÉCTRICO EN NANOCOMPUESTOS DESORDENADOS

Los nanocompuestos de carga conductora embebidos en matrices aislantes son medios desordenados. Como consecuencia, en sistemas de dimensiones finitas, las propiedades de los mismos a una determinada concentración de las fases han de definirse en términos probabilísticos, es decir, tratarlas como variables aleatorias. Esto ha llevado a que la forma más habitual de **modelar numéricamente** estos medios sea recurriendo a **Métodos de Monte Carlo**, donde se simulan (normalmente) un buen número de realizaciones posibles del medio y con ello se consigue describir la distribución estadística esperable en cada propiedad a estudio.

La aplicación de **técnicas de escalado finito** (véase sección 3.2.4) permite obtener aproximaciones a los resultados esperables en un medio infinito a partir de simulaciones de medios finitos. En sentido práctico, permiten obtener el comportamiento de medios de grandes dimensiones (con relación a la longitud de correlación), como suelen ser los nanocompuestos reales en las principales aplicaciones de interés, a partir de simulaciones numéricas de medios considerablemente más pequeños que los reales. Como se verá en este capítulo, esto es fundamental desde un punto de vista práctico, porque —en general— la simulación de sistemas de las mismas dimensiones que los reales⁷⁵ sería extremadamente costosa computacionalmente.

En este capítulo se explica el código numérico desarrollado en esta Tesis y que permite modelar las propiedades de nanocompuestos conductores de matriz aislante por medio del Método de Monte Carlo.

La **sección 4.1** explica los principales elementos del enfoque de modelado empleado.

⁷⁵ En definitiva, con un número de partículas similar a las presentes en medios reales.

La **sección 4.2** explica la metodología seguida para generar la morfología de los medios en la configuración más empleada en esta Tesis, que es la hipótesis de **núcleo blando**, según la cual se permite el solapamiento entre partículas.

En la **sección 4.3** se explica cómo se ha extendido la estructura básica del código explicada en la sección 4.2 al caso de **núcleo duro con cobertura blanda**. Este segundo caso, aunque no se haya empleado en el estudio del Capítulo 5, en base a razones detalladas en dicho capítulo, no deja de ser un modelo empleado con bastante frecuencia en nanocompuestos conductores de matriz aislante y, por tanto, se decidió implementarlo en el código de simulación desarrollado.

La **sección 4.4** lidia con el modelado del transporte eléctrico a través del medio generado con el código explicado en las secciones 4.2 y 4.3. Es decir, el código desarrollado consta de dos elementos secuenciales, una parte que genera la geometría del medio percolativo, explicado en las secciones previas, y otra que resuelve las Ecuaciones de Kirchhoff en la red eléctrica que se forma en ese medio y calcula las variables eléctricas fundamentales, que es lo tratado en la sección 4.4.

Finalmente, en la **sección 4.5** se explican brevemente los detalles de implementación de los métodos que permiten obtener, a partir de realizaciones de Monte Carlo generadas según lo descrito en las secciones 4.2-4.4, los valores del **umbral de percolación** y del **exponente de transporte**.

El código numérico expuesto en este Capítulo, además de a nanocompuestos conductores de matriz polimérica, podría aplicarse al modelado de otras realidades; en la sección 4.1.5 se mencionan dos sistemas físicos donde la aplicación de este código sería relativamente directa.

4.1 ENFOQUE DE MODELADO: ASPECTOS GENERALES

En esta sección se explican los elementos fundamentales que caracterizan al enfoque de modelado numérico seguido en esta Tesis. Modelado numérico que se ha desarrollado en **MATLAB**.

4.1.1 Modelado Probabilístico

Los nanocompuestos formados por partículas conductoras dispersas en una matriz aislante, tal y como se ha explicado ya previamente (véase el Capítulo 2), son **materiales compuestos desordenados**. Compuestos, porque están formados por al menos dos fases distintas. Desordenados, porque la distribución de estas fases no puede ser descrita, en la práctica, por un patrón de naturaleza determinista. El matiz "en la práctica" es necesario porque el proceso de fabricación de estos nanocompuestos es un proceso determinista y, por tanto, conocidos todos los detalles del proceso de fabricación en cada instante, se podría llegar a tener una descripción perfecta de la geometría del nanocompuesto en cada caso. Sin embargo, en la práctica, el hecho de que, por un lado, no sea factible modelar deterministamente a nivel microscópico estos métodos de fabricación, y por otro, la propia variabilidad de dichos procesos, hacen pertinente una **descripción probabilística** de estos materiales.

Esta naturaleza desordenada de su estructura geométrica, que a su vez condiciona de forma fundamental los procesos de transporte a través de los mismos, hace que la forma habitual de modelar numéricamente estos medios sea a través de simulaciones basadas en **métodos de Monte Carlo** [93].

Los métodos de Monte Carlo son una familia de algoritmos que permiten obtener aproximaciones numéricas de variables que puede ser de naturaleza determinista o no determinista, a partir del muestreo aleatorio de una determinada distribución. Han sido empleados con éxito en problemas deterministas como la optimización y la integración numéricas, y en el modelado de medios y sistemas que admiten una descripción probabilística.

En este caso, dado que no se dispone de una geometría definida para estos materiales, sino de una *distribución de probabilidades conjunta* de los diferentes parámetros que la definen, el estudio de estos medios se realiza a través del muestreo de dicha distribución, que permite generar realizaciones independientes de dichos medios. Cada realización contará con una geometría y unas propiedades dinámicas concretas, y se usará el promediado a lo largo de un gran número de estas realizaciones como un estimador adecuado de las propiedades de dichos medios.

Como se ha descrito en la sección 3.1.6, la relación entre los valores medios muestrales y las propiedades límite (los valores de dichas propiedades efectivas en un medio infinito), no es siempre directa. Dependiendo del tamaño del medio (L) y del valor de la longitud de correlación (ξ), la forma

de obtener estimaciones de las propiedades límite a partir de los promedios muestrales cambia, siendo necesaria la aplicación de técnicas de escalado finito siempre que no se cumpla que $L \gg \xi$. En todo caso, el punto de partida para obtener las propiedades efectivas límite de estos medios siempre son las medias muestrales, de ahí que sea fundamental tener los resultados de las simulaciones de Monte Carlo.

4.1.2 Dimensionalidad del Medio

En esta Tesis se trabajará siempre sobre modelos numéricos de **sistemas bidimensionales**. Aunque los nanocompuestos que buscamos modelar son en realidad medios tridimensionales, los sistemas bidimensionales constituyen un prototipo simplificado de gran interés, y son de hecho numerosos los artículos que emplean este enfoque en su modelado. En esta tesis se opta por trabajar en 2D por la conjunción de tres razones:

- Los modelos 2D han demostrado ser buenos modelos de nanocompuestos 3D en una gran variedad de escenarios [53,65,74,106,129–132]. Particularmente, en aquellos casos en que el nanocompuesto es eminentemente plano y estamos interesados en el transporte dentro de ese plano, como es el caso en los *thin-films* y los recubrimientos conductores [53,130,132], el modelo 2D es especialmente adecuado⁷⁶. Éste es el subconjunto de nanocompuestos conductores que inicialmente motivó esta Tesis y con los que el doctorando tiene experiencia experimental.
- Tradicionalmente, en Teoría de la Percolación los comportamientos cualitativos de los exponentes críticos y otras variables percolativas se comparten en 2D y 3D. Esto hace que, si bien la verificación de una propiedad en 2D no implica estrictamente que esta esté presente en sistemas 3D, sí pueda considerarse un poderoso indicio.
- Los modelos numéricos en 2D son conceptualmente de una complejidad similar a los modelos 3D, de hecho, el código desarrollado en esta Tesis podría ser adaptado a 3D sin demasiado esfuerzo. Sin embargo, el coste computacional de modelar medios de similar tamaño crece considerablemente cuando se pasa de dos a tres dimensiones. Por ello, el uso de un prototipo numérico bidimensional permite hacer un uso más eficiente de las capacidades de cómputo, algo especialmente relevante cuando la potencia de cómputo de la que se dispone no es especialmente elevada.

Existe una razón añadida para justificar el interés en modelar medios 2D pero que no está relacionada con la realidad experimental de los nanocompuestos: existen en Teoría de la Percolación Continua

⁷⁶ En [132] se demuestran que el campo de aplicación de modelos 2D en grafeno puede extenderse hasta recubrimientos relativamente gruesos, en el rango de las 200-500 μm .

importantes preguntar sin responder en lo tocante a medios 2D⁷⁷. Por tanto, si el código numérico desarrollado pudiera ser empleado —además de para modelar los medios de interés— para ayudar a resolver alguna pregunta relevante desde el punto de vista teórico (como se hizo en las simulaciones del Capítulo 5), el interés del propio código sería mucho mayor.

4.1.3 Dominio Computacional, Condiciones de Frontera y Condición de Percolación

El dominio computacional será rectangular, orientado según los ejes, y con lados, L_x y L_y . Se asume que el medio percolativo modelado se extiende por todo el dominio computacional, constituyendo los bordes del dominio los electrodos desde los que se inyecta corriente (ver Figura 4.1).

El código permite considerar dos problemas percolativos separados a partir de un mismo medio generado, el transporte entre electrodos verticales y el transporte entre electrodos horizontales. Como se explicará más adelante en la sección 4.3, esto se hace porque permite, en un buen número de casuísticas de modelado, aumentar la eficiencia computacional dado que el paso de generación del medio es de alto coste, y se podrían obtener a partir de un mismo medio dos resultados para el promediado de propiedades dinámicas.

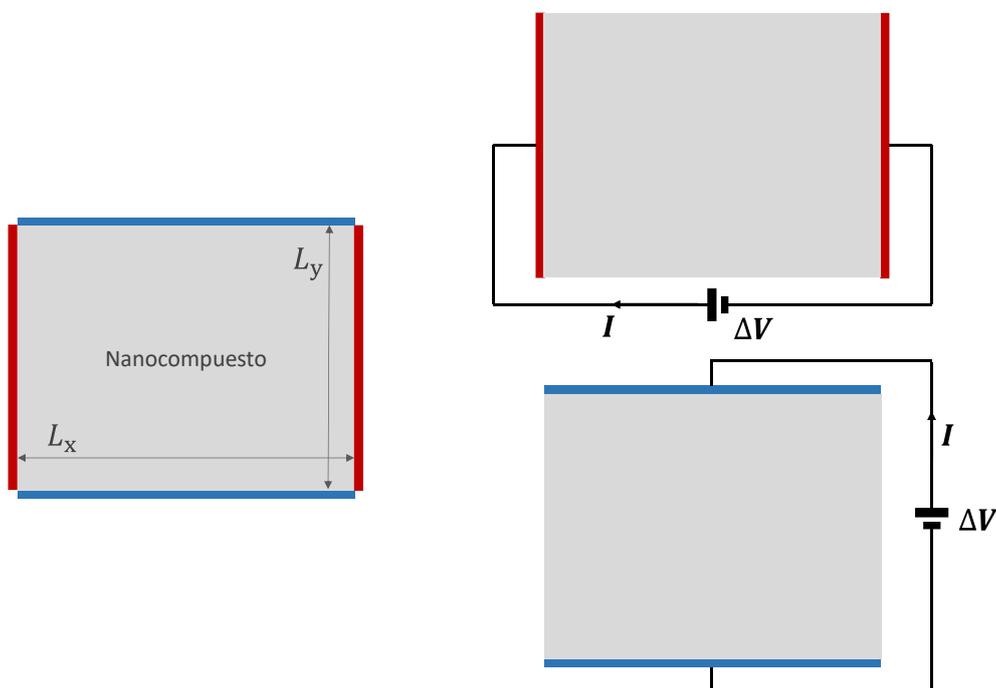


Figura 4.1. Esquema del dominio computacional que representa al nanocompuesto. Se emplean condiciones de frontera abierta, que permiten imponer una diferencia de potencial entre lados opuestos del dominio. De esta forma, en una misma geometría puede estudiarse el transporte tanto en dirección horizontal como vertical (imagen de la derecha).

⁷⁷ Además, de nuevo, esas preguntas por responder en 2D, una vez respondida constituyen fuertes indicios de lo que cabe esperar que ocurra en 3D.

Se han empleado **condiciones de frontera libre** (*FBC*, por sus siglas en inglés), es decir, que no se impone ninguna condición geométrica particular en los bordes del dominio. Por tanto, cuando una partícula sale parcialmente de este, la parte que queda fuera del mismo no se considera a ningún efecto en el modelo. Otra consecuencia de las *FBC* es que dos puntos del dominio solo pueden conectarse a través del propio dominio.

Existe una alternativa que son las *condiciones de frontera periódicas* (*PBC*, por sus siglas en inglés). En este caso se asume que los lados opuestos del dominio computacional están conectados. Topológicamente esto equivale a que el dominio se dispusiera sobre la superficie de un toroide. De esta forma, una partícula que sale parcialmente por un borde aparece por el borde opuesto, tal y como si el dominio se repitiera indefinidamente de forma periódica. Las *FBC* son más sensibles a efectos de medio finito, pero proporcionan buenos resultados cuando se emplean técnicas de escalado finito o se usan medios computacionales lo suficientemente grandes [65,107], como se hace en este trabajo.

Bajo las *FBC* podemos definir en el dominio rectangular la percolación en dos direcciones, la horizontal y la vertical. Diremos que existe percolación en la dirección horizontal cuando existe un clúster o aglomerado que, extendiéndose a través del dominio, conecta los dos lados verticales opuestos del mismo. Análogamente puede definirse la percolación en dirección vertical.

Según lo anterior, y asumiendo que $\min(L_x, L_y) \gg \xi$, se puede optar por una de estas tres opciones: estudiar únicamente la percolación en una dirección; estudiarla en dos direcciones y considerar que existe percolación cuando se da en al menos una de las direcciones; o considerar que existe percolación cuando se produce en ambas direcciones. En un medio infinito las tres opciones son equivalentes. En un medio finito, si se opta por una de las dos últimas opciones, es preferible que L_x y L_y sean iguales, o al menos, similares, para que presenten similares efectos de medio finito. Como el código numérico comprueba siempre la percolación en ambas direcciones, y por tanto esa información está disponible, permite utilizar cualquiera de los tres criterios de percolación comentados, de forma que permite al usuario optar por la que más le convenga.

4.1.4 Modelado de Inclusiones Conductoras: Geometría y Condiciones de Contacto

La geometría escogida para representar las nanopartículas conductoras es elíptica. Esta geometría supone un modelo adecuado para las nanopartículas conductoras bidimensionales, como los materiales grafénicos. Es por ello que el uso de geometrías elípticas es una alternativa habitual cuando se modelan este tipo de materiales (véase, como ejemplo, el trabajo de Aryanfar et al. [132] para un caso en 2D, o el trabajo de Ambrosetti et al. [133] para uno en 3D, usando elipsoides oblatos).

La principal razón para optar por una geometría elíptica en el modelado no es que las partículas grafénicas tengan geometría exactamente elíptica, puesto que, en realidad, presentan más bien

geometrías poligonales con un número de lados y complejidad variables. Sin embargo, de cara a describir procesos percolativos los detalles concretos del contorno del polígono pasan a un segundo plano, siendo los elementos geométricos fundamentales el tamaño y la relación de aspecto⁷⁸, que pueden ser bien capturados por elipses, que son curvas suaves⁷⁹, bien conocidas y con una descripción analítica sencilla.

De hecho, variando la **excentricidad de la elipse** se pueden generar geometrías muy distintas en el rango que hay entre los casos límite del disco ($e = 0$) y la aguja sin grosor ($e = \infty$). Esto resulta relevante porque numerosos trabajos han demostrado que dependiendo del proceso de fabricación de la nanocarga gráficica, y de los procesos de dispersión posteriormente empleados en la preparación del nanocompuesto, el tamaño final y la forma de las nanopartículas puede cambiar considerablemente [54,134–137]; la excentricidad proporciona una manera de capturar estas variaciones de la geometría de la nanopartículas y, por tanto, de estudiar y cuantificar su efecto.

Por último, junto con los nanocompuestos gráficicos, el otro grupo de materiales de interés en esta Tesis son los nanocompuestos formados por nanofibras o nanoalambres, como los nanocompuestos de CNTs (nanotubos de carbonos o *carbon nanotubes*) o de nanofibras metálicas, que pueden ser modelados usando este código, pues pueden asimilarse a elipses de muy alta excentricidad, o incluso a través del caso límite de la aguja sin grosor.

Un aspecto relevante en el modelado de la nanocarga es la **definición de contacto** empleada, que en consecuencia determinará si se permite que las partículas se interpenetren⁸⁰. Como ya se introdujo en la sección 3.3.1, existen tres posibilidades: núcleo blando (SC), núcleo duro (HC) y núcleo duro con cobertura o envolvente blanda (HCSS) (se refiere al lector a la sección 3.3.1 para una explicación detallada).

El código numérico desarrollado en esta Tesis es capaz de reproducir las tres situaciones (el modelo HC se obtiene como caso límite del HCSS, cuando el diámetro de la cobertura blanda es nulo). En las secciones 4.3.2 y 4.3.3 se explicarán en detalle las implementaciones de ambos casos.

4.1.5 Modelo Eléctrico: principales características de la Red de Parámetros Concentrados

El sistema físico real que tratamos de modelar es un sistema con propiedades distribuidas espacialmente, en el que el transporte eléctrico viene regido por ecuaciones en derivadas parciales en

⁷⁸ Relación de aspecto en el plano, no confundir con la relación longitud característica/espesor.

⁷⁹ En el sentido de derivabilidad.

⁸⁰ Se usará también en esta memoria, de forma equivalente, el término *solaparse* en situaciones 2D.

las que las magnitudes eléctricas dependen de variables continuas (coordenadas espaciales y el tiempo).

Se decide representar este medio empleando un **modelo de parámetros concentrados** (*lumped-element model*, en inglés), lo que permite modelar ese espacio continuo a través de una topología de elementos discretos. Esta transición del continuo al discreto conduce a un espacio de estados de dimensión finita y a unas leyes de transporte regidas ahora por ecuaciones diferenciales ordinarias, con magnitudes eléctricas únicamente dependientes del tiempo. Este enfoque de modelado es el que se ha empleado típicamente en el modelado percolativo de los nanocompuestos conductores de matriz aislante [92,127,130,138].

Aunque se introduzca aquí, esta es, cronológicamente, la primera decisión de modelado que se toma, y condiciona el resto de aspectos, empezando por lo relativo a la representación geométrica del medio.

A partir del modelo geométrico generado según lo indicado en secciones previas, cuando hay percolación, lo que obtenemos es un conjunto conectado de elipses que une dos extremos opuestos del dominio. El circuito de parámetros concentrados que se construye a partir de ese aglomerado percolativo se basa en las siguientes **asunciones**:

- a) Las partículas se consideran conductores perfectos, y como tal, la tensión o potencial es constante en todo el volumen de la partícula. Por tanto, las partículas constituyen los nodos de la red eléctrica.
- b) Cuando dos partículas están en contacto geométrico se considera que están en contacto eléctrico no perfecto. Por tanto, esa conexión se modela como un elemento resistivo emplazado entre los dos nodos que representan a una y otra partícula.
- c) Los bordes opuestos del dominio se consideran electrodos entre los que se establece una diferencia de potencial continua. Las partículas que cortan los bordes del dominio se consideran en contacto perfecto con el electrodo correspondiente. Por tanto, la condición de contorno que se impone a estas partículas (que llamaremos *partículas frontera*) es la de estar a la misma tensión que el electrodo con el que contactan.

En el esquema mostrado en la Figura 4.2 puede verse la geometría y el modelo de parámetros concentrados correspondientes a un medio con una estructura simple⁸¹, en el que se emplea la hipótesis de núcleo blando (SC).

⁸¹ Se ha elegido un medio con un número de partículas mucho menor que el habitual y en una disposición poco representativa de lo que se esperaría en un caso de orientación isotropa y posicionamiento según distribución homogénea, porque lo que se busca es ilustrar la relación entre la geometría y el modelo eléctrico correspondiente, que un medio con una estructura interna más realista —más compleja— podría quedar menos claro.

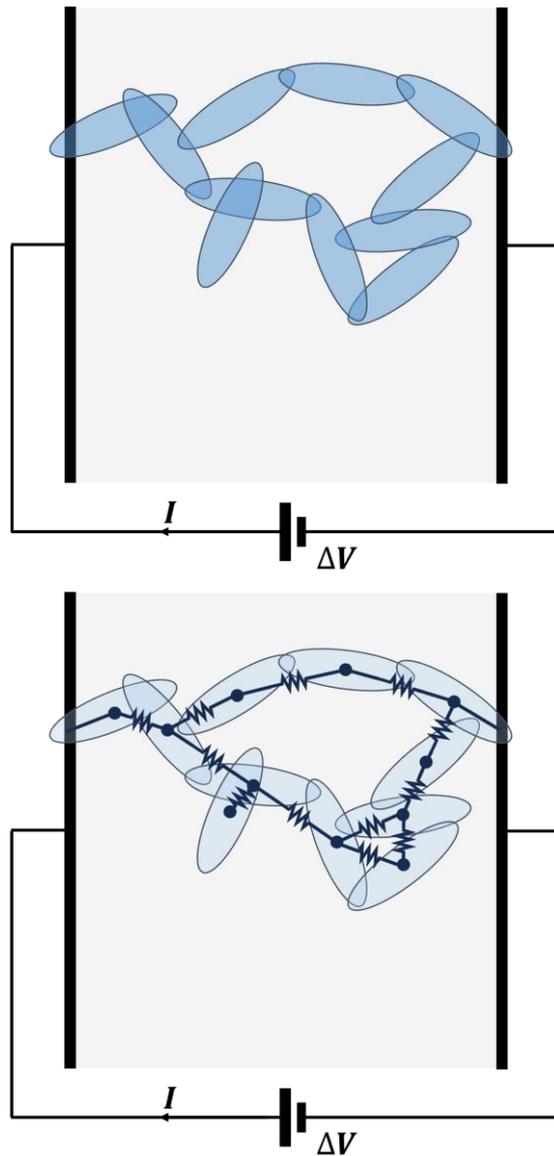


Figura 4.2. (Arriba) Representación geométrica de un nanocompuesto simple asumiendo la hipótesis de núcleo blando. El sombreado gris representa la matriz polimérica. (Abajo) Modelo de parámetros concentrados correspondiente.

La elección de a) y b) se debe a que, en los nanocompuestos de interés, que están formados por nanopartículas altamente conductoras, la resistencia eléctrica de la partícula es muy inferior a la resistencia de contacto entre partículas, habitualmente dominada por el efecto túnel (véanse sección 2.2 y 2.3). En esta situación se dice que la conducción está dominada por los contactos y un modelo adecuado consiste en considerar a las partículas conductores perfectos, y solo tener en cuenta las resistencias de contacto.

El valor de esa resistencia de contacto puede asignarse según diferentes criterios que se discutirán en la sección 4.4 de este capítulo.

Otro punto relevante del modelo eléctrico analizado es que se centra en el **comportamiento estacionario en condiciones de corriente continua** y no son considerados los posibles efectos capacitivos en el contacto entre partículas (véase sección 2.3).

De todas formas, como se comenta en la sección 4.4.3, si un usuario quisiera utilizar el código aquí desarrollado para modelar el **régimen permanente bajo condiciones de corriente alterna** (régimen permanente senoidal) e impedancias con componente reactiva, podría hacerlo sin mucha dificultad, pues esto no modifica la topología de la red ni por tanto la estructura de las ecuaciones que rigen el transporte. Tan sólo habría que modificar ligeramente la sección del código que resuelve las ecuaciones de Kirchhoff, pues la Ec. 4.29 pasaría a desdoblarse en dos ecuaciones, una para la parte real y otra para la parte imaginaria, y las incógnitas, las tensiones, también se duplicarían para representar las dos coordenadas de cada tensión compleja.

Por último, tanto si se trabaja con modelos del contacto puramente resistivos o con componente reactiva, se trataría siempre de sistemas con componentes lineales. Si se deseara que la impedancia de contacto fuera función de la tensión o la corriente circulante, como se ha propuesto en algunos trabajos [74], debería hacerse una modificación más profunda del código pues, en general, el problema debería resolverse de forma iterativa.

Además del transporte eléctrico en régimen permanente en condiciones de corriente alterna, que ya se ha comentado que podría resolverse con ligeras modificaciones de este código, existen **otros fenómenos de transporte que podrían ser modelados con este código**, de forma, si cabe, más directa.

En el caso de **flujo en medio poroso**, una de las realidades físicas donde más se ha aplicado la teoría de la percolación [93], podría modelarse un medio con porosidades con geometría elíptica (incluidos los casos límite del disco y de la aguja), empleando el modelo aquí desarrollado. Morfológicamente, el espacio ocupado por las inclusiones representaría el espacio de poros abierto al flujo del fluido en cuestión. En este caso sería particularmente interesante el modelo de contacto SC porque es realista asumir que las porosidades se interpenetren.

Por otro lado, la física del flujo en un medio poroso se modela tradicionalmente por la Ley de Darcy:

$$q = -\frac{k}{\mu L} \Delta p, \quad (4.1)$$

donde k y μ representan aquí la permeabilidad intrínseca del medio y la viscosidad del fluido, L la distancia lineal a recorrer, q el flujo volumétrico por unidad de área y Δp la caída de presión. Dado que la Ley de Darcy tiene la misma forma que la Ley de Ohm, ambos problemas dinámicos puede considerarse equivalente desde un punto de vista del modelo matemático, simplemente asimilando el concepto de caudal al de corriente eléctrica y el de presión al de potencial eléctrico. Por tanto, bastaría

con sustituir los valores de las variables eléctricas por sus análogos fluidodinámicos y el mismo código numérico pasaría a modelar el flujo en medio poroso.

Téngase en cuenta, además, que la asunción de transporte dominado por los contactos o enlaces entre partículas también suele ser adecuada en medio poroso, pues normalmente son las zonas de comunicación entre porosidades las que constituyen los cuellos de botella para el transporte [112].

Otra realidad física fácilmente tratable con el modelo numérico aquí presentado es el **transporte de calor** en materiales compuestos con conductividades térmicas muy disimilares entre sus dos fases. Si se desea modelar un compuesto cuya matriz continua es aislante térmica y que cuenta con una fase discreta muy conductora térmicamente, la morfología de ese medio sería equivalente a la generada en este código numérico. En este caso la ley física que rige el proceso es la Ley de Fourier de la conducción térmica:

$$q = -\frac{k}{L} \Delta T, \quad (4.2)$$

donde q y ΔT representan el flujo de calor por unidad de área y la diferencia de temperatura entre extremos del conductor, k la conductividad térmica y L la distancia a recorrer a través del conductor. Nuevamente, esta ecuación comparte la forma de la Ley de Ohm y la de Ley de Darcy⁸², y por tanto el código numérico desarrollado puede trabajar con cualquiera de ellas indistintamente.

En un medio como el descrito, resulta también razonable la asunción de transporte térmico dominado por los enlaces entre partículas, pues en esas zonas la conductancia térmica caerá mucho con respecto a la de las partículas.

Nótese, eso sí, que pese a la gran similitud entre el problema térmico y el eléctrico, hay una diferencia notable, el rango de conductividades térmicas de los materiales sólidos conocidos cubre algo más de 5 órdenes de magnitud⁸³, mientras que la diferencia de conductividad eléctrica entre una matriz polimérica y una nanopartícula conductora, supera fácilmente los 12 órdenes de magnitud y podría llegar a los 22. La consecuencia relevante de esto es que la hipótesis de que sólo una de las fases es conductora, que es claramente realista en transporte eléctrico y en flujo másico en medio poroso, lo es menos en el transporte térmico; por tanto, deberá analizarse en cada caso si es aceptable esta simplificación y sus posibles consecuencias.

⁸² Las leyes de Ohm, Darcy y Fourier, aunque describen realidades físicas muy diferentes, son en realidad versiones de la misma ecuación matemática y, en consecuencia, están profundamente relacionadas. Las tres comparten estructura con la Ley de Fick de la difusión (primera ley). Aquí se representan siempre en su versión discreta, donde el gradiente de la variable tractora del proceso (potencial eléctrico, presiones o diferencias de temperatura, según el caso) es sustituida por una diferencia.

⁸³ Considerando para la máxima conductividad la obtenido para algunos films micrométricos de poliimida [139] y las menores las obtenidas para aerogeles, que son los sólidos menos conductores conocidos [139].

4.1.6 Estructura General y Lógica del Código Numérico

El código numérico desarrollado en este trabajo consta de **dos partes claramente diferenciadas**: la que se ocupa de la generación geométrica del medio y la que lo hace de la solución del problema dinámico sobre esa geometría. Estas dos secciones pueden desacoplarse perfectamente, aunque están pensadas para ser ejecutadas secuencialmente.

En la **primera parte**, explicada en detalles en las secciones 4.2 y 4.3, se **genera la morfología del medio** a estudiar y se obtienen todos aquellos parámetros de naturaleza puramente geométrica. Por tanto, se obtiene en este punto la topología de la red conductora y los valores de los elementos resistivos en dicha red.

La **segunda parte**, encargada de la solución del **problema de transporte** (véase sección 4.4), toma como entradas un buen número de los parámetros generados en la sección anterior, particularmente todos aquellos que definen el circuito de parámetros concentrados. En la Figura 4.3 se representa cómo ambas secciones del código se ejecutan secuencialmente para obtener los resultados dinámicos y geométrico-dinámicos del medio a una concentración x determinada. El coste computacional se concentra casi en su totalidad en la parte geométrica, siendo la dinámica prácticamente despreciable al lado de la primera⁸⁴.

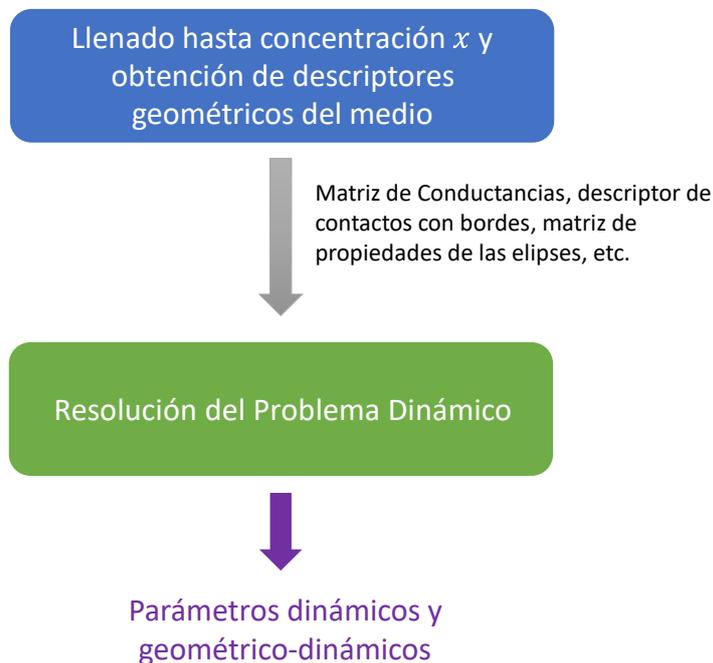


Figura 4.3. Flujo habitual del código cuando se desean obtener las propiedades dinámicas y geométrico-dinámicas de un medio a la concentración x .

⁸⁴ La resolución del problema dinámico tiene un coste computacional que es alrededor de dos órdenes de magnitud inferior al de la sección geométrica del código. Por ejemplo, para algunos de los medios con mayor número de partículas simulados, el tiempo de cómputo de la parte dinámica está en el orden de los 3 segundos, mientras la generación geométrica del medio ronda los 5 minutos (todo ello en un PC convencional).

Las **dos tareas fundamentales** para las que se ha utilizado este código son la **determinación del umbral de percolación** y la **obtención de los parámetros dinámicos y dinámico-geométricos** para una concentración dada. Para la primera de las tareas tan sólo se usa la sección geométrica del código y se verifica si hay percolación; mientras que en la segunda, para cada concentración, se genera primero el medio y posteriormente se resuelve el problema dinámico asociado⁸⁵.

En ambos casos, la naturaleza desordenada de los medios y la limitación en la extensión del dominio, exigen el cómputo de un gran número de realizaciones, cuyos resultados serán posteriormente promediados para obtener un resultado estadísticamente significativo. Al ser estas realizaciones independientes, estos códigos son inherentemente *paralelizables*, de forma que si se dispone de un número de núcleos elevado se pueden agilizar mucho los tiempos de cómputo.

La **paralelización del código** puede realizarse a diferentes niveles. Dado que la obtención de los resultados de interés para esta Tesis exigía la realización de experimentos de MC a diferentes concentraciones (véase sección 4.5.1), el nivel más alto al que se puede hacer la paralelización es este. Dado que en las simulaciones realizadas en este Tesis se empleó un PC con un número de núcleos no demasiado grande⁸⁶, algo menor que el número de concentraciones habitualmente investigadas en cada geometría, se decidió realizar la paralelización a este nivel.

Como ya se ha indicado, sin apenas modificar el código podría realizarse una paralelización a nivel de realizaciones de MC. Esto es particularmente interesante si se dispone de un número de núcleos grande.

Otra opción, no explorada en este código, es introducir la paralelización a un nivel más bajo, por ejemplo en la generación geométrica del medio. Esto sí que implicaría una modificación más sustancial del algoritmo de llenado con inclusiones. La pertinencia de esta estrategia sería un punto a analizar solo en aquellos casos en que se disponga de un número elevado de núcleos.

Otra estrategia empleada para reducir el coste computacional, tanto a nivel de memoria como de procesador, es el uso de **matrices dispersas o sparse** para aquellas variables en la que la mayoría de sus elementos son nulos. Las matrices dispersas contienen mucha menos información que una matriz convencional de sus mismas dimensiones, y debido a ese hecho, pueden ser almacenadas consumiendo mucha menos memoria si se emplean ciertas estrategias o formatos específicos para estas matrices, como el del *diccionario de claves* (DOK, por sus siglas en inglés), la lista de coordenadas, o el almacenamiento comprimido en filas o columnas (CSR y CSC, por sus siglas en inglés). Todas estas estrategias se basan en la misma idea básica, almacenar el valor y la posición solo de aquellos elementos no nulos.

Además de un uso más eficiente de la memoria, cuando se opera con matrices dispersas también pueden realizarse dichas operaciones de una forma más eficiente; nuevamente la idea es reducir el

⁸⁵ En la sección 4.5, más adelante, se describen los detalles de implementación de estas dos tareas.

⁸⁶ A efectos de computación podían realizarse hasta 8 tareas en paralelo (4 núcleos con 2 hilos por núcleo).

número de operaciones aprovechándose de que muchos de los elementos de las matrices implicadas son 0, un número cuyo efecto en la mayoría de operaciones básicas es bastante singular (por ejemplo: es el elemento neutro en la suma y el elemento absorbente en la multiplicación).

MATLAB permite almacenar este tipo de matrices de una forma eficiente (usa la estrategia CSC) y también tiene implementadas las principales operaciones de tal manera que se aproveche la naturaleza *sparse* de las matrices cuando estas están implicadas (véase [139] para más detalles sobre la implementación en MATLAB del manejo de matrices dispersas).

En el código numérico aquí desarrollado existen varias variables matriciales (que será introducidas en las secciones posteriores) en las que se emplea una definición *sparse*: Matriz de conductancias, matriz de coeficientes del sistema lineal, matriz de corrientes y matriz de contactos con los bordes. Todas ellas contendrán elementos nulos en un altísimo porcentaje de su estructura.

4.2 GENERACIÓN DEL MODELO GEOMÉTRICO DEL MEDIO. CASO SC

En esta sección se describe el proceso completo de generación geométrica del medio cuando las partículas se modela según la **hipótesis de núcleo blando** (*SC*, del inglés *soft-core*).

Como se ha comentado en detalle en la sección 3.3.1, el contacto entre partículas puede modelarse de tres formas: núcleo blando, núcleo duro (*HC*, del inglés *hard-core*) y núcleo duro con envolvente blanda (*HCSS*, del inglés *hard-core soft-shell*). Siendo la primera y la tercera las únicas que tienen sentido en medios como los que ocupan a esta Tesis, y estando ambas implementadas en el código desarrollado.

Con el objetivo de conseguir una exposición más clara, se ha decidido explicar en primer lugar el proceso completo de generación del medio para el caso SC. La lectura de esta sección permitirá al lector comprender todos los aspectos fundamentales para la generación de los medios percolativos. En el código numérico desarrollado, el caso HCSS se construye sobre la base de la estrategia de generación del caso SC, pero obliga a hacer algunas modificaciones, que se explicarán en detalle en la sección 4.3.

4.2.1 Inicialización del Dominio

En base a las asunciones descritas en la sección 4.1.3, en primer lugar se genera un medio computacional bidimensional de forma rectangular, que se considera alineado con los ejes X e Y. Las dimensiones de este serán L_x y L_y .

Este dominio se divide en una subcuadrícula que tendrá un papel relevante a la hora de buscar contactos entre partículas (véase sección 4.2.4i). El usuario tiene la posibilidad de definir el número de subintervalos en que queda dividido cada eje.

4.2.2 Bucle de Poblado: Distribución de propiedades de las partículas

Las propiedades o parámetros que caracterizan una nanopartícula en este código son: su *geometría*, que por emplearse elipses como modelo geométrico simplificado de las inclusiones, queda totalmente definido por su **semieje mayor** (a) y su **excentricidad** (e); la **posición** de la misma, definida por las coordenadas de su **centro** (c_x y c_y), y la **orientación**, que se recoge a través del ángulo que forma el semieje mayor con el eje de abscisas (θ).

Este modelo está diseñado para poder trabajar con elipses cuyos parámetros se obtengan a partir de una distribución de probabilidades conjunta cualquiera de las cinco variables antes mencionadas,

$$f_{a,e,c_x,c_y,\theta} = f(a, e, c_x, c_y, \theta), \quad (4.3)$$

siempre que se verifiquen ciertas condiciones básicas respecto al rango en que dichas variables pueden tomar valores:

- a positivo y verificando que $a \ll \min(L_x, L_y)$.
- $e \in [0, 1]$.
- $(c_x, c_y) \in [0, L_x] \times [0, L_y]$.
- $\theta \in [0, \pi)$.

Para permitir que el código pueda trabajar con elipses provenientes de una gran variedad de distribuciones conjuntas de los parámetros, se han tenido que tomar ciertas precauciones a lo largo del código, como que algunas de las condiciones necesarias de contacto que se explicarán a continuación han tenido que ser definidas en base a máximos poblacionales (por ejemplo, del semieje mayor) en el momento de inserción de la partícula, y no a valores medios o constantes.

El usuario tiene por tanto la **capacidad de diseñar la distribución conjunta** de las propiedades de la elipse que mejor encapsule las condiciones de su problema real; esta versatilidad puede ser de mucha utilidad, dada la gran variedad de distribuciones que puede ser interesante utilizar, según las características de las nanopartículas y el proceso de fabricación empleado. Más adelante se darán algunos ejemplos de cómo podría aprovecharse esta funcionalidad del código.

Por defecto se ha implementado una distribución en la que las cinco variables aleatorias son independientes y se modelan de la siguiente forma:

- a es una normal truncada en el intervalo $[0, \min(L_x, L_y)/10]$. Esta elección se justifica asumiendo el caso de una distribución monomodal de tamaños de partículas, con valor medio mucho menor que las dimensiones del dominio, y presentando una escasa variabilidad en el tamaño (varianza baja). El usuario debe introducir la media y desviación típica de la normal previa al truncamiento. Nótese que la media final de la distribución no será, en general⁸⁷, la introducida; ese valor seguirá siendo en la mayoría de los casos la moda⁸⁸, pero el truncamiento desplazará la media. La nueva media vendrá dada por:

$$E[a] = \mu + \frac{\varphi\left(\frac{a-\mu}{\sigma}\right) - \varphi\left(\frac{b-\mu}{\sigma}\right)}{\Phi\left(\frac{b-\mu}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{a-\mu}{\sigma}\right)}, \quad (4.4)$$

⁸⁷ Salvo en el caso en que la media introducida sea $\min(L_x, L_y)/20$, lo que haría que el truncamiento fuese simétrico y conservaría la media.

⁸⁸ Siempre que se fije una $\mu \in [0, \min(L_x, L_y)/10]$, lo cuál debería ocurrirá en mayoría de los casos, si no siempre, la moda de la distribución truncada será μ .

donde a y b , son los límites del intervalo de validez de la normal, $\varphi(\cdot)$ es la función de densidad de una normal estándar y $\Phi(\cdot)$ su función de distribución de probabilidades. Finalmente, μ y σ serán la media y la desviación típica de la normal antes del truncamiento, y los valores que podrá definir el usuario.

La varianza final tampoco será σ^2 , sino que vendrá dada por:

$$Var[a] = \sigma^2 \left[1 - \frac{\left(\frac{b-\mu}{\sigma} \right) \varphi \left(\frac{b-\mu}{\sigma} \right) - \left(\frac{a-\mu}{\sigma} \right) \varphi \left(\frac{a-\mu}{\sigma} \right)}{\Phi \left(\frac{b-\mu}{\sigma} \right) - \Phi \left(\frac{a-\mu}{\sigma} \right)} - \left(\frac{\varphi \left(\frac{a-\mu}{\sigma} \right) - \varphi \left(\frac{b-\mu}{\sigma} \right)}{\Phi \left(\frac{b-\mu}{\sigma} \right) - \Phi \left(\frac{a-\mu}{\sigma} \right)} \right)^2 \right]. \quad (4.5)$$

- e es una variable aleatoria uniforme, en la que el usuario define la media y la desviación típica. Con esto, quedará completamente definida la distribución: $\mathcal{U}_{[a,b]}$, con:

$$a = \mu - \sigma \frac{\sqrt{12}}{2}, \quad b = \mu + \sigma \frac{\sqrt{12}}{2}. \quad (4.6)$$

- (c_x, c_y) se modelan según una distribución uniforme en el dominio computacional, pues no se desea introducir heterogeneidades espaciales en su reparto.
- θ se modela también como una distribución uniforme en el intervalo donde está definida esta variable.

En la gran mayoría de los cálculos realizados dentro de esta Tesis, y en particular en todo lo relativo al estudio de la influencia de la excentricidad en las principales propiedades dinámicas y dinámico-geométricas de los medios percolativos, la geometría de la partícula no presenta variabilidad (a y e constantes), mientras que el centro de las partículas y su orientación siguen distribuciones uniformes.

Como se ha comentado, el código puede emplear distribuciones conjuntas de probabilidad diseñadas por el usuario. A continuación, se describen **algunas situaciones de interés práctico que sería posible reproducir** con este código:

- Distribución de tamaños de partícula: Esta distribución depende fundamentalmente de dos factores, la distribución original de tamaños de la nanocarga usada en la fabricación del nanocompuesto y las condiciones de dispersión empleadas, que pueden modificar la distribución de tamaños original como se ha explicado en el Capítulo 2. La conjunción de ambos factores da lugar a distribuciones de tamaños muy variadas, incluyendo tanto unimodales con diferentes tendencias y niveles de dispersión, como distribuciones multimodales. El usuario

sólo tendría que escoger el modelo probabilístico más acorde con la $f_{a,e}$ real e incorporarlo en el muestreo de estas variables.

- Orientación anisotrópica: Debido a los procesos de fabricación de los nanocompuestos, en ocasiones las partículas quedan mayoritariamente orientadas en una dirección preferencial. Esta situación puede reproducirse muestreando, por ejemplo, una distribución para la orientación que venga dada por una normal (truncada) centrada en la dirección preferencial. Podría usarse otro tipo de distribuciones si la normal no capturase bien el comportamiento en un determinado caso, por ejemplo, distribuciones bimodales si existen dos direcciones preferenciales.
- Distribución heterogénea de las partículas: En aquellos casos en que el dominio computacional represente al medio material completo, puede ser interesante introducir probabilísticamente la presencia de gradientes de composición de los bordes del dominio al interior. Esto es así porque dependiendo de los métodos de fabricación pueden existir casos en que la concentración de partículas sea superior en los contornos o pieles del dominio que en el interior, o al contrario. Ambos casos son sencillos de modelar introduciendo una distribución no homogénea para f_{c_x, c_y} .
- Los procesos de fabricación también pueden dar lugar a correlaciones entre varios de los parámetros de la elipse. Por ejemplo, podría ocurrir que al inspeccionar los nanocompuestos reales se viera que las partículas más grandes tienden a concentrarse en los bordes del dominio y que, además, la orientación de estas se alinea más con la dirección principal de lo que lo hacen las partículas más pequeñas que son más comunes en el interior del dominio. Esto también podría modelarse introduciendo la correspondiente $f_{a,e,c_x,c_y,\theta}$ en el código.

Sin voluntad de hacer un recorrido exhaustivo por el conjunto de casos que pueden modelarse, se espera que estos ejemplos sirvan para ilustrar que el código desarrollado permite reproducir una gran variedad de situaciones de interés.

4.2.3 Bucle de Poblado: Comprobación de contacto con los límites del dominio

Al introducir una partícula en el dominio, es relevante determinar si esta está en contacto con los límites del mismo. En el marco del modelo numérico a estudio, los límites del dominio representan los electrodos a través de los cuáles se introduce corriente en la red percolativa. Por tanto, un clúster solo podrá decirse que **expande todo el dominio** (es decir, que se cumple la **condición de percolación**) si dicho clúster está en contacto con dos electrodos opuestos.

Para hacer esta comprobación de intersección, se verifica **primero** si se cumple una **condición necesaria** de corte con los extremos. Concretamente, se verifica si el centro de la elipse está a una distancia del borde del dominio menor a su semieje mayor. La verificación de esta condición es una operación sencilla y por tanto tienen un coste computacional bajo, pero permiten descartar la posibilidad de corte en un gran número de casos, puesto que en los rangos habituales de tamaño de dominio y de elipse, y bajo condiciones de distribución espacial uniforme, es altamente probable que ésta esté alejada de los bordes.

Si esta condición necesaria se cumple para uno o varios de los segmentos que delimitan el dominio computacional, entonces, se **comprueba de forma exacta el contacto** con cada uno de esos límites del dominio. Como esta comprobación es más costosa computacionalmente que las condiciones necesarias anteriormente explicadas, se obtiene un beneficio en el rendimiento relevante gracias a la estrategia escogida que permite descartar el corte en una gran proporción de los casos sin pasar por la función de mayor coste computacional.

Esta comprobación se realiza de forma análoga para contactos con bordes horizontales y verticales, de forma que, aunque las ecuaciones concretas obtenidas son diferentes en uno y otro caso, su forma es equivalente. Se explicará a continuación el caso vertical como muestra de la metodología.

Se trabaja con la ecuación general de la elipse (ecuación implícita):

$$AX^2 + BXY + CY^2 + DX + EY + F = 0 . \quad (4.7)$$

Partiendo de esta ecuación, se verifica si hay corte con el extremo vertical correspondiente ($X = 0$ o $X = L_x$), sustituyendo el valor de X en la ecuación anterior. Esto nos conduce a una ecuación cuadrática en Y :

$$CY^2 + (BX + E)Y + (AX^2 + DX + F) = 0 . \quad (4.8)$$

Lo primero que se comprueba es si el discriminante de dicha ecuación cuadrática,

$$\Delta = (BX + E)^2 - 4C(AX^2 + DX + F), \quad (4.9)$$

es negativo. En ese caso el corte no tendría lugar (solución imaginaria para la coordenada Y), y la comprobación terminaría.

Si el discriminante es no negativo no puede asegurarse aún que haya una intersección relevante para el análisis que nos ocupa, pues puede darse una situación como la mostrada en la Figura 4.4. En ese caso, existe intersección entre la elipse y el eje vertical pero fuera del dominio computacional, por lo que no debería tenerse en cuenta.

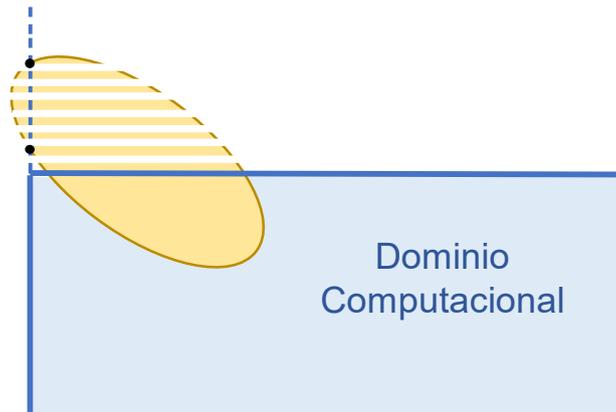


Figura 4.4. Representación de situación singular en la comprobación de cortes con bordes del dominio. En este caso, aunque la partícula corta la recta que define el borde del dominio (solución real en la ecuación de intersección), lo hace fuera de los márgenes del mismo, y por tanto, no debe ser considerada.

Para lidiar con este tipo de situaciones, cuando el discriminante es no negativo, se obtienen los valores de Y resolviendo la ecuación cuadrática y se comprueba si al menos uno de los dos está dentro de los límites verticales del dominio ($0 \leq Y \leq L_y$). En caso de estarlo, se considera que hay corte.

Nótese que no se ha considerado explícitamente el caso de contacto tangente (solución doble para la Y), porque si se diera, sería contemplado de forma correcta dentro de la estrategia para discriminante no negativo. En todo caso, en una situación de sorteo aleatorio uniforme, *casi con seguridad*⁸⁹ no ocurrirá nunca.

La información sobre si existe corte de las elipses introducidas con los bordes del dominio se almacena en una matriz común, que luego se emplea en la comprobación de la percolación y los cálculos dinámicos.

4.2.4 Bucle de Poblado: Comprobación de contacto entre elipses

Una vez introducida una nueva partícula, es necesario comprobar los **cortes de la misma con el resto de las partículas** ya introducidas en el dominio. El coste computacional de este proceso crece según avanza el proceso de introducción de elipses, puesto que cuando se introduce la partícula k -ésima, habrá $(k - 1)$ partículas en el dominio susceptibles de solaparse con ella.

La necesidad de un ratio $L/2a$ alto (con $L = \min(L_x, L_y)$ y $2a$ el tamaño del eje mayor de la elipse) para minimizar los efectos de medio finito, junto con la voluntad de estudiar excentricidades y

⁸⁹ Se usa en este caso el término *casi con seguridad* en el sentido formal de la expresión en teoría de probabilidad, pues es *casi seguro* que no ocurrirá, ya que la probabilidad de que ocurra es 0.

concentraciones altas, hace que el número de partículas introducidas en estos medios llegue a ser muy elevado. En el desarrollo de esta Tesis se han modelado medios con hasta 110.000 partículas ($L/2a = 150$ y $e = 0,99875$). Por tanto, es necesario contar con una forma eficiente de comprobar el solape entre elipses, pues una metodología exhaustiva haría al problema intratable computacionalmente, ya que implicaría repetir $N(N-1)/2$ veces una operación con un coste computacional relativamente alto, como la comprobación exacta del corte entre elipses (implicaría del orden de 10^9 comprobaciones en los medios con mayor número de partículas).

Para ello, se ha empleado una estrategia de comprobaciones de **condiciones necesarias escalonadas**, con nivel de restricción y coste computacional creciente (véase diagrama de la Figura 4.5). La lógica de estas comprobaciones escalonadas es que cada comprobación se aplica sólo a aquellas partículas que han verificado la comprobación previa, de forma que el número de ejecuciones de la comprobación decrece⁹⁰. De esta forma, las primeras comprobaciones permiten descartar un gran número de partículas con operaciones de bajo coste computacional, con lo que en general, sólo a unas pocas se les aplican las comprobaciones de más coste computacional.

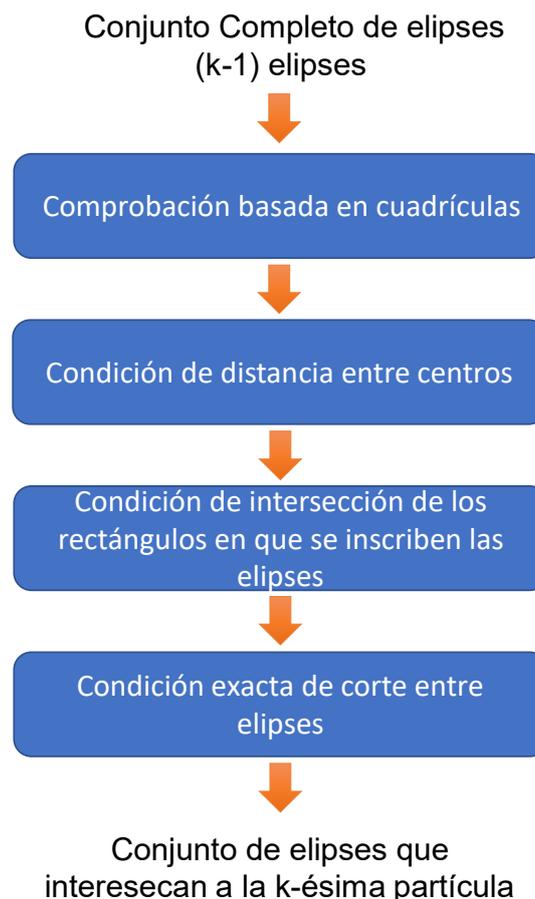


Figura 4.5. Diagrama de Flujo del proceso de comprobación de intersecciones entre la partícula introducida (k-ésima) y las ya existentes en el dominio.

⁹⁰ Decrece, aunque no estrictamente; es decir, podría mantenerse constante, aunque en general no lo hará. Lo que nunca hará será crecer.

A modo de ejemplo del efecto de esta estrategia, en un caso donde son necesarias 2.5M de comprobaciones de la primera condición de intersección, se logra reducir a 35.000 las comprobaciones de corte entre rectángulos y a 13.000 las comprobaciones exactas del corte entre elipses. Es decir, se reduce en dos órdenes de magnitud el número de comprobaciones exactas a realizar.

A continuación se explicarán cada una de las comprobaciones sucesivas, expuestas en el orden en que se realizan.

i Búsqueda basada en cuadrículas

En esta fase se seleccionan solo aquellas partículas que por la cuadrícula (de la subdivisión inicial realizada al dominio) en que se encuentran, podrían llegar a cortar a la introducida. Estas cuadrículas cuyas partículas serían susceptibles de cortar a la introducida se definen en base al semieje mayor de la partícula que se introduce y al semieje mayor máximo de las elipses ya introducidas.

Se consideran todas las partículas pertenecientes a cuadrículas con índices en la coordenada x en el intervalo $[n_x^k - \Delta n, n_x^k + \Delta n]$ y en la coordenada y en el intervalo $[n_y^k - \Delta n, n_y^k + \Delta n]$, con

$$\Delta n = \left\lceil \frac{\max(a^1, a^2, \dots, a^{k-1}) + a^k}{\min(L_{x_{divis}}, L_{y_{divis}})} \right\rceil, \quad (4.10)$$

donde $n_x^k, n_y^k, a^i, L_{x_{divis}}$ y $L_{y_{divis}}$, son el índice en x e y de la retícula a la que pertenece la k -ésima partícula (la que se está introduciendo), el semieje mayor de la i -ésima partícula, y la dimensión horizontal y vertical de las retículas, respectivamente. Esto permite construir un subconjunto de partículas que potencialmente podrían intersecar con la que se introduce. Este subconjunto se irá cribando en las fases posteriores.

Dado que esta operación se hace una vez por cada partícula que se introduce, lo que en medios grandes y en altas concentraciones implica realizarla un número ingente de veces⁹¹, es muy importante que la operación de obtener el listado de partículas que pertenecen a cada una de las celdas que deben considerarse sea eficiente. Para ello la información de la celda a la que pertenece cada partícula se haya almacenada en una estructura de datos tipo diccionario o matriz asociativa, es decir una estructura de pares (clave, valor) en la que la clave es el índice de la celda (en este caso se implementó través del tipo de dato *cell array* de MATLAB).

Es importante comentar que esta metodología de división en retículas que busca mejorar la eficiencia computacional va perdiendo eficacia cuanto más se disperse la distribución de tamaños de partícula hacia tamaños grandes. En ese caso, el código puede verse obligado a comprobar cuadrículas muy

⁹¹ Como se ha comentado en esta misma sección se han simulado en el marco de esta Tesis medios con más de 100.000 partículas. Concretamente, en el caso 2 de la sección 4.2.8 el número de partículas ronda las 300.000.

alejadas de la que corresponde a la partícula k-ésima que se introduce, reduciendo la ventaja que aporta esta búsqueda por cuadrículas.

ii **Condición de distancia entre centros.**

En este paso se comprueba una condición necesaria débil, que es si el centro de cada partícula que ha superado la condición previa está a una distancia de la partícula que se introduce (k-ésima) menor que la suma de los semiejes mayores de ambas. La comprobación de esta condición tiene un bajo coste computacional, permitiendo eliminar del subconjunto algunas partículas antes de recurrir a cálculos más elaborados.

iii **Condición de intersección de los rectángulos en que se inscriben las elipses**

En esta fase se comprueba si el rectángulo en que se inscribe la partícula k-ésima interseca con algunos de los rectángulos en los que se inscriben las partículas restantes del subconjunto de búsqueda. Esta es una condición más fuerte que la anterior y con un coste computacional mayor, pero aún lejos del coste de la comprobación exacta del corte entre elipses.

Una forma eficiente de comprobar el corte entre rectángulos se basa en la siguiente proposición derivada del Teorema del eje separador: en 2D, dos rectángulos no se cortan si, y sólo si, existe al menos un lado de alguno de los dos que, cuando se prolonga infinitamente dando lugar a una recta, esta divide el plano de forma que el resto de los vértices del rectángulo del que se ha prolongado el lado están a un lado de esa recta, y los vértices del otro rectángulo, al otro.

Para implementar esta comprobación los rectángulos se definen como matrices 4x2 en la que cada fila se corresponde con las coordenadas (x, y) de cada vértice. Obtener los vértices del rectángulo en que se inscribe una elipse es inmediato conocidos los valores de semieje mayor y menor de la elipse, así como las coordenadas de su centro y la orientación del semieje mayor.

Para comprobar si un lado de un rectángulo separa los vértices de los dos rectángulos el procedimiento es el siguiente:

1. Se calcula un vector normal a ese lado.
2. Se toma un vértice de ese lado como punto de referencia.
3. Para cada vértice de los dos rectángulos, se comprueba en qué lado de la recta se encuentra. Esto puede hacerse de diferentes formas, pero aquí se hace calculando el producto escalar del vector normal al lado y del vector que une el punto de referencia (uno de los vértices en la recta) con el vértice que se está tratando de determinar su posición relativa a la recta (ver Figura 4.6).

Todos los vértices que resulten en proyecciones de signo positivo estarán a un lado, y todos los que resulten en proyecciones de signo negativo, al otro.

Finalmente, basta comprobar si para todos los vértices del mismo rectángulo se obtiene el mismo signo y si ese signo es diferente del obtenido para los vértices del otro rectángulo. En la situación mostrada en la Figura 4.6, puede verse que:

$$\begin{aligned} (\vec{V}_{1,i} - \vec{V}_{1,1}) \cdot \vec{n} &\geq 0, \quad \forall k \in \{1, 2, 3, 4\} \\ (\vec{V}_{2,i} - \vec{V}_{1,1}) \cdot \vec{n} &< 0, \quad \forall k \in \{1, 2, 3, 4\}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

lo que implica que la recta definida al prolongar el lado que contiene a $V_{1,1}$ y $V_{1,4}$ es una recta separadora, y por tanto que los rectángulos no se cortan.

En nuestro código se comprueban también los dos vértices sobre la recta, en los que el producto escalar será nulo. Se admite también si otro vértice más tiene valor del producto escalar nulo, pues en ese caso sigue actuando el lado como una recta separadora a efectos de intersección de elipses⁹². Si hay cuatro vértices alineados, sin embargo, se considera que ese lado no es una recta separadora, pues podría darse la situación de que las dos elipses inscritas fueran tangentes. En todo caso, esta condición adicional se incluye en pro de mantener el rigor analítico. A efectos numéricos, la tangencia entre elipses es una situación que, por su remota probabilidad, no tiene significancia estadística.

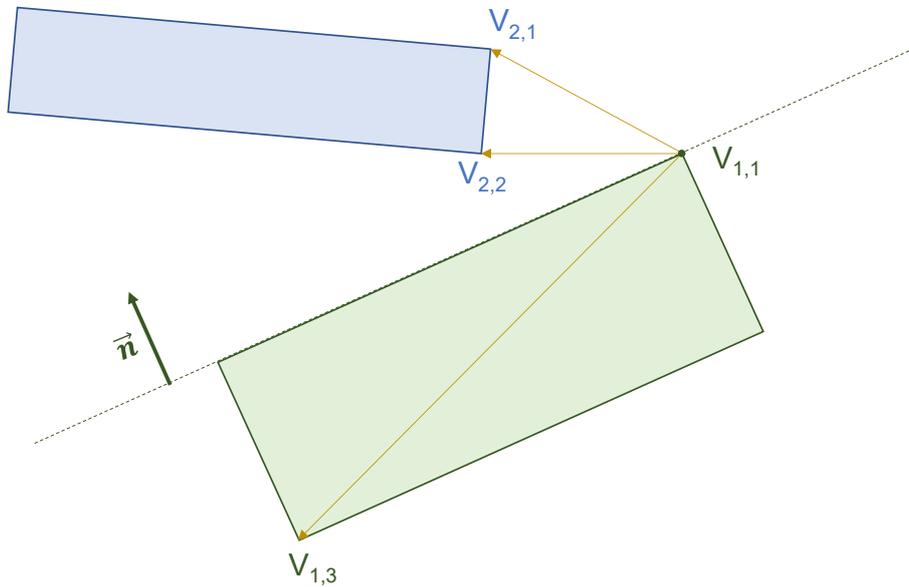


Figura 4.6. Método para verificar la existencia de una recta separadora. Aquí se verifica si la recta que contiene a los vértices $V_{1,1}$ y $V_{1,4}$ es separadora. Para ello se construyen los vectores que une el punto de referencia ($V_{1,1}$) con el resto de vértices y se proyecta sobre el vector \vec{n} . Puede verse que todos los vectores que unen el punto de referencia con vértices del rectángulo 2 ($V_{2,i}$) tendrán proyección positiva, mientras que los vectores que unen el punto de referencia con vértices del rectángulo 1 ($V_{1,i}$) la tendrán negativa o nula. Por tanto, se cumple la condición para la existencia de una recta separadora.

⁹² Esto es una variante específica a este caso. Cuando tres vértices se alinean eso no implica que esa recta sea separadora de los rectángulos, sin embargo, sí lo es para las elipses inscritas.

iv **Comprobación exacta del corte entre elipses**

En esta fase se hace la comprobación final del corte entre elipses (condición suficiente y necesaria).

En la versión de partículas totalmente interpenetrables y sin efecto túnel, en este punto nos basta con tener una condición de corte. Sin embargo, con el objeto de que este código pueda extenderse de forma sencilla a modelos con efecto túnel, donde la resistencia entre partículas depende de la distancia entre las elipses, se busca una implementación que permita calcular la distancia mínima entre las elipses.

La **condición de intersección entre elipses** se traduce en la resolución de una ecuación de cuarto grado y la posterior comprobación de la naturaleza, real o imaginaria, de las raíces. Como las soluciones de esta ecuación de cuarto grado pueden obtenerse tanto por métodos analíticos como numéricos, esta comprobación sería relativamente sencilla de implementar y no tendría un coste computacional demasiado elevado.

Sin embargo, el problema más general de **calcular la distancia mínima entre elipses** no admite soluciones con forma cerrada.

Para obtener dicha distancia se implementó en primer lugar un algoritmo iterativo basado en el enfoque expuesto por Kim [140]. Este método, además de ser un método aproximado, en el que la precisión es sensible al número máximo de iteraciones permitido, tiene un coste computacional muy alto. Al realizar un análisis de tiempos de cómputo, esta función, pese a ejecutarse en relativamente pocas ocasiones (gracias al cribado previo basado en condiciones necesarias), consumía el 80% de tiempo de cómputo empleado en la generación y caracterización geométrica del medio.

Por ello, se exploraron otras formas de hacer este cómputo de forma más eficiente. Se optó por el **método de Rimón y Boyd** [141,142], que ya había sido empleado en el contexto de teoría de percolación continua por Ambrosetti et al. [133]. Este método se basa en la transformación del cálculo de la distancia mínima a una elipse en un problema de obtención de autovalores, cálculo que puede realizarse de forma eficiente computacionalmente gracias a los métodos implementados en numerosos paquetes de computación científica (MATLAB, entre ellos). Además, este método permite obtener como resultado intermedio el de la existencia o no de intersección, reduciendo el tiempo de cómputo aproximadamente a la mitad del total si solo se realiza ese primer paso. Con esta implementación, se consigue reducir el tiempo de cómputo asociado a la intersección entre elipses por un factor ligeramente superior a 30 veces comparado con los tiempos empleando el método iterativo. Lo que implica una reducción del tiempo de cómputo del código encargado de la generación y caracterización geométrica del medio de alrededor de un 75%.

Como se ha comentado, el método consiste en convertir el problema de calcular la distancia entre un punto y una elipse en un problema de autovalores. De esta forma, consigue expresar el problema de

calcular la distancia mínima entre dos elipses en dos problemas de autovalores. A continuación se describe el método en más detalle.

Dadas dos elipses:

$$\begin{aligned} E_A &= E^2(\vec{c}_a, A) = \{\vec{x} \in \mathbb{R}^2: (\vec{x} - \vec{c}_a)^T A (\vec{x} - \vec{c}_a)^T = 1\} \\ E_B &= E^2(\vec{c}_b, B) = \{\vec{x} \in \mathbb{R}^2: (\vec{x} - \vec{c}_b)^T B (\vec{x} - \vec{c}_b)^T = 1\}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

La distancia (distancia mínima) entre las dos elipses se define como:

$$d(E_A, E_B) = \|\vec{x}^* - \vec{y}^*\|_2, \quad (4.13)$$

donde \vec{x}^* e \vec{y}^* son, respectivamente, el punto más próximo de E_A a E_B , y el punto más próximo de E_B a E_A .

Para calcular \vec{x}^* , lo que se hace es hacer un cambio de variable que convierta a E_A en una circunferencia centrada en el origen. Con esto, calcular \vec{x}^* es equivalente a calcular el punto de \bar{E}_B (E_B tras el cambio de variable) más próximo al origen. Este problema, como han demostrado Rimon y Boyd [142], puede reducirse a un problema de autovalores, gracias a lo cual \vec{x}^* puede expresarse como:

$$\vec{x}^* = \vec{c}_a + \lambda A^{-1/2} [\lambda I_{2 \times 2} - \bar{B}^{-1}]^{-1} A^{1/2} (\vec{c}_b - \vec{c}_a), \quad (4.14)$$

donde \bar{B} es la matriz que define la elipse B tras el cambio de variable, $\bar{E}_B(\vec{c}_b, \bar{B})$, y por tanto, verifica que:

$$\bar{B} = A^{-1/2} B A^{-1/2}. \quad (4.15)$$

Finalmente, λ es el mínimo autovalor de la siguiente matriz:

$$\begin{pmatrix} \bar{B}^{-1} & -I_{2 \times 2} \\ -[\bar{B}^{-1/2} A^{1/2} (\vec{c}_b - \vec{c}_a)][\bar{B}^{-1/2} A^{1/2} (\vec{c}_b - \vec{c}_a)]^T & \bar{B}^{-1} \end{pmatrix}. \quad (4.16)$$

De forma análoga puede obtenerse \vec{y}^* :

$$\vec{y}^* = \vec{x}^* + \mu [\mu I_{2 \times 2} - A^{-1}] (\vec{c}_a - \vec{x}^*), \quad (4.17)$$

donde μ es el menor autovalor de la matriz:

$$\begin{pmatrix} A^{-1} & -I_{2 \times 2} \\ -[A^{-1/2} (\vec{c}_a - \vec{x}^*)][A^{-1/2} (\vec{c}_a - \vec{x}^*)]^T & A^{-1} \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

Teniendo \vec{x}^* e \vec{y}^* podemos obtener la distancia mínima entre las dos elipses, según la ecuación Ec. 4.13. Para aquellos casos en que solo estemos interesados en saber si hay intersección, como en nuestro código de elipses interpenetrables, podemos obtener un criterio de corte que exige sólo conocer \vec{x}^* :

$$p = (\vec{x}^* - \vec{c}_a)^T A (\vec{x}^* - \vec{c}_a)^T - 1 \quad \begin{cases} p > 0, & \text{no intersección} \\ p = 0, & \text{tangencia} \\ p < 0, & \text{solape} \end{cases} \quad (4.19)$$

En el caso de que no haya intersección ($p > 0$), puede aún ocurrir que la elipse A esté completamente dentro de la elipse B. En ese caso, por las hipótesis de nuestro modelo, las dos elipses están en contacto. Por tanto, siempre que $p > 0$, se hará una comprobación añadida antes de descartar el contacto.

Se verificará si el centro de A está dentro de la elipse B. En caso afirmativo se considerará que hay contacto, mientras que en caso contrario se considerará que no hay intersección. Esta condición puede expresarse matemáticamente de la siguiente forma:

$$q = (\vec{c}_a - \vec{c}_b)^T B (\vec{c}_a - \vec{c}_b)^T - 1 \quad \begin{cases} q > 0, & \text{no intersección} \\ q < 0, & \text{solape} \\ q = 0, & \text{imposible si } p > 0 \end{cases} \quad (4.20)$$

4.2.5 Descripción de la Conectividad del Medio

i Variables internas descriptoras de la conectividad

La información sobre la conectividad de las partículas presentes en el medio se recoge a través de tres variables:

- **Matriz de conductancias:** Definida como la matriz G , cuyo término $g_{i,j}$ es la conductancia del contacto entre las partículas i -ésima y j -ésima. Esta matriz, de dimensión $N \times N$, contiene toda la información topológica interior al dominio (no describe las conexiones con las fronteras de éste).

Es una matriz dispersa, pues la inmensa mayoría de sus posiciones son nulas, ya que cada partícula, de contactar con alguna vecina, lo hará con una ínfima proporción del total de partículas del medio.

Aunque esta matriz sería por definición simétrica, en cada iteración del bucle de poblado con elipses solo se rellenan los elementos por encima de la diagonal, por reducir el volumen de datos en memoria. Al terminar el bucle, sí se rellenan los elementos por debajo esta.

- **Matriz de conectividad con los límites del dominio:** Esta matriz recoge en sus elementos (a_{i1}, a_{i2}) la información relativa a los cortes de la partícula i -ésima con los bordes del dominio. El primer término informa de los cortes de esta con los límites horizontales, pudiendo plantearse

tres escenarios: no corte, corte con el borde inferior o corte con el borde superior. El segundo término informa de los cortes con los límites verticales.

Esta matriz, junto con la Matriz de conductancias describen completamente la topología del medio.

- **Número de clúster de las elipses:** Esta es una variable que indica a qué clúster pertenece cada elipse. Permite de forma sintética describir las agrupaciones de partículas en el medio y, por tanto, es de gran utilidad de cara a comprobar si existe un clúster que expanda todo el dominio (condición de percolación) en los posteriores cálculos dinámicos o de cara a la obtención de métricas asociadas a los diferentes clústeres presentes en el medio.

Estas tres variables han de actualizarse cada vez que se incluye una nueva partícula.

ii Métricas globales de conectividad

Una vez terminado el bucle de llenado, y haciendo uso de las variables internas descriptoras de la conectividad, se obtienen las siguientes métricas (varias de ellas ya fueron introducidas en la sección 3.1.2 relativa a magnitudes percolativas):

- **Descriptor de percolación:** Se comprueba para los tres clústeres mayores si se produce percolación. Se dice que un clúster cumple la condición de percolación horizontal cuando este expande horizontalmente todo el dominio. Lo que es equivalente a decir que contiene al menos una partícula que contacta con el borde izquierdo del dominio (electrodo izquierdo), y al menos una partícula que contacta con el borde derecho (electrodo derecho). La percolación vertical se define de forma análoga. Finalmente, se toma como clúster percolativo a aquel que más condiciones de percolación cumple.

Podrían darse casos donde más de un clúster percole. En ese caso, los aglomerados tendrían que discurrir "paralelos", presentando el mismo tipo de percolación (horizontal o vertical). Aunque en procesos de simulación de MC con un número muy grande de realizaciones, estas situaciones se darán en alguna ocasión, son lo suficientemente infrecuentes como para considerar que no tienen significancia estadística. Por tanto, ni a la hora de la descripción geométrica, ni a la hora de realizar los cálculos dinámicos, se considerarán estas situaciones.

Así mismo, también podrían darse situaciones en que ninguno de los tres clústeres mayores percole y lo haga uno de menor tamaño. Nuevamente, por lo infrecuente de estas situaciones no se consideran estas casuísticas en pro de disminuir los tiempos de cómputo del programa.

- **Tamaño medio o esperado del clúster (S):** A partir del registro de clústeres puede obtenerse el tamaño medio del clúster, según la ecuación:

$$\sum_{i \in \text{clústeres}} (n_i)^2 / \sum_{i \in \text{clústeres}} n_i, \quad (4.21)$$

donde n_i es el número de partículas en el clúster i -ésimo.

- **Masa del clúster percolativo:** Equivalente al producto de la *Probabilidad de Percolación* (P) por el tamaño del dominio.
- **Fracción accesible (X^A):** Definida como la fracción del total de partículas que pertenecen al clúster percolativo⁹³.

4.2.6 Descripción de la Concentración de Partículas en el Medio

Como se ha explicado en más detalle en la sección 3.3.1, existen diferentes métricas para describir la concentración o densidad de partículas en el medio; aquí se explicará cómo el código calcula dichas métricas:

- **Área total de las partículas:** Esta métrica se obtiene al sumar el área de todas las partículas introducidas en el medio. Cuando la partícula es interior al dominio, este paso es directo. Cuando es una partícula frontera, entonces lo que se hace es calcular el área de la partícula dentro de dominio y es ésta la que se suma.

El cálculo del área de la partícula dentro del dominio se realiza de forma aproximada, generando una distribución homogénea de puntos dentro del rectángulo en que se inscribe la elipse. Después se seleccionan el conjunto de esos puntos que está tanto dentro del dominio como dentro de la elipse y se contabilizan. El área que se suma al recuento total es una proporción del área total del rectángulo, equivalente a la proporción de puntos que están a la vez dentro del dominio y la elipse, según la fórmula:

$$A = 4ab \frac{N_{\text{Elipse} \cap \text{Dominio}}}{N_{\text{totales}}}, \quad (4.22)$$

donde a y b son el semieje mayor y menor, respectivamente. Se opta por este método aproximado por su bajo coste computacional y porque es de esperar que, en medios con un gran número de partículas, la significancia estadística de los errores sea muy baja.

- **Área real cubierta por partículas:** Esta métrica implica no considerar de forma redundante el área en aquellos casos en que se produce solape entre partículas.

La obtención por medios analíticos de esta área es compleja. La mera formulación de las ecuaciones que delimitan el área a considerar, cuando son varias las elipses que intersecan a

⁹³ La fracción perteneciente a la columna vertebral, X^B , se calcula posteriormente al resolver el problema dinámico, por eso aún no se introduce.

la partícula introducida, supone ya una importante dificultad. La solución de estas y el posterior cálculo del área obligarían a recurrir a métodos numéricos aproximados con alto coste computacional. La automatización de los pasos anteriores resultaría compleja.

Por esto, se decide optar por un método aproximado eficiente computacionalmente. En el dominio de la simulación se distribuye de forma regular (equiespaciados) puntos formando una retícula cuadrada relativamente densa. Ese listado de puntos se registra en una variable. Cada vez que se introduce una partícula, se calcula cuántos de los puntos contenidos aún en esa variable se encuentran dentro de la elipse. Ese número (n_{area}^k) permite actualizar el área total cubierta por partículas, según la ecuación:

$$A_{cubierta}^k = A_{cubierta}^{k-1} + \frac{n_{area}^k}{n_{total}} \cdot L_x \cdot L_y . \quad (4.23)$$

Tras esto, esos n_{area}^k puntos se eliminan del listado, para evitar ser contabilizados de forma redundante.

- **Número de partículas en el medio:** Esta métrica está disponible directamente en el código.

El cociente entre las tres magnitudes anteriores y el área total del dominio permite obtener las tres concentraciones explicadas en la sección 3.3.2 y empleadas en el Capítulo 5: la **concentración superficial total**, η , la **concentración superficial real o neta**, ϕ , y la **densidad de partículas**, n .

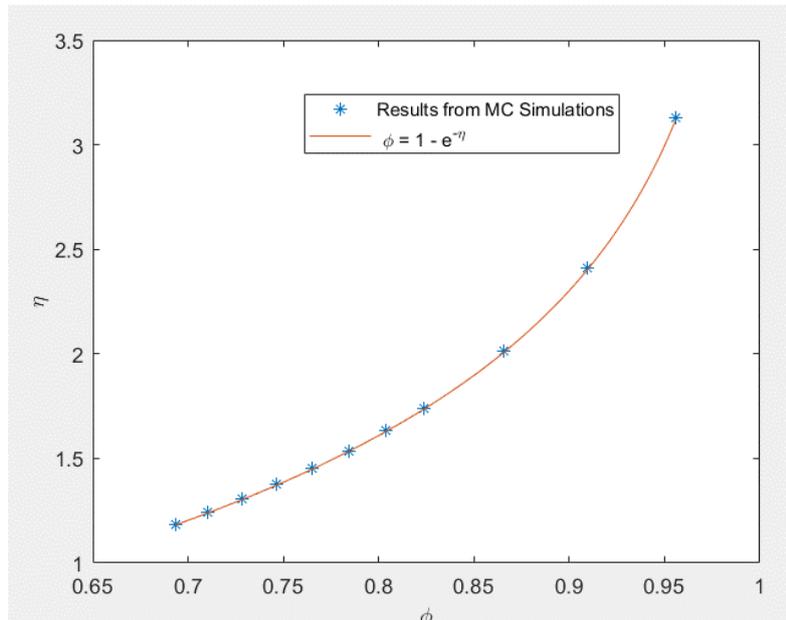


Figura 4.7. Relación entre ϕ y η obtenida para el caso de discos ($e = 0$). Los datos puntuales provienen de simulaciones de las simulaciones de MC realizadas con el código numérico desarrollado en esta Tesis. La curva en rojo representa la relación teórica. Puede observarse el excelente acuerdo entre los datos numéricos y las predicciones analíticas.

Como ya se introdujo en el Capítulo 3, existe una correlación entre la concentración en base al área total de partículas y el área neta cubierta por estas, que se verifica en sistemas suficientemente grandes ($nL^D \rightarrow \infty$) [113]:

$$\phi = 1 - e^{-\eta}. \quad (4.24)$$

Como se muestra en la Figura 4.7, nuestras simulaciones verifican perfectamente esa correlación, lo que aporta confianza en la corrección de los cálculos.

4.2.7 Representación Geométrica

El poder representar gráficamente la geometría del medio generado puede resultar útil al usuario por diversas razones, que van desde comprobar la corrección de la metodología (particularmente importante durante la etapa de desarrollo o si se hace alguna modificación posterior al código), a la exposición de resultados. Por ello, se incorpora en el código numérico desarrollado dicha funcionalidad.

La implementación se basa en la representación de todas las elipses introducidas, **mostrando los tres clústeres mayores en color** (rojo, azul y verde, en orden decreciente de número de partículas) y **el resto de las partículas en negro**. La información acerca del clúster al que pertenece cada partícula se recoge, como se explicó en la subsección 4.2.5, en la variable *número de clúster de las elipses*. A partir de esa variable se seleccionan los tres clústeres mayores y esa información se transmite a la función de representación. Se ha escogido representar los tres aglomerados mayores porque para los objetivos del autor era adecuado, consiguiendo una representación visualmente sencilla y clara. No obstante, resultaría muy fácil, partiendo de la actual función de representación, adaptarla para que represente un mayor número de aglomerados de menor tamaño y cambiar la selección de colores.

En cuanto a cómo se hace la representación de cada elipse, partiendo de los parámetros geométricos de la misma, se obtiene una discretización de su contorno (a partir de las ecuaciones que definen una elipse en coordenadas polares). El usuario puede escoger el número de puntos en el contorno que se emplearán en la representación. Lógicamente, cuanto mayor nivel de detalle quiera conseguir (por ejemplo, si desea ser capaz de ver regiones ampliadas del orden del tamaño de las elipses, y que éstas mantengan una forma suave), mayor será el número de puntos a representar en cada elipse, con el consecuente incremento del coste de cómputo y de memoria que requiere cada imagen. Nótese que estas imágenes pueden llegar a tener un gran tamaño en términos de memoria, pues en medios grandes, se representan millones de elipses, cada una de ellas con un buen número de puntos de discretización⁹⁴.

⁹⁴ La función que genera medios geométricos, ya sea para obtener el umbral de percolación o propiedades dinámicas promedio por medio del método de Monte Carlo, tiene una variable para elegir si representar los medios generados. Evidentemente la representación de cada medio, cuando se emplean como es necesario en estos casos un gran número de realizaciones, no es viable por coste computacional, pero se puede elegir representar unos pocos ejemplos de cada configuración (por ejemplo: unos pocos para cada concentración).

Finalmente, en lo que se refiere a cómo se representa cada elipse se dan **tres opciones**:

- 1) únicamente mediante su contorno (Figura 4.8),
- 2) representado la elipse rellena con el color del clúster al que pertenece y el contorno en negro (Figura 4.9),
- 3) y sólo con el color de relleno sin contorno propiamente dicho (Figura 4.10).

Dependiendo del objetivo perseguido, una u otra de las formas de representación puede ser la idónea. La representación solo con contornos es la más ligera visualmente, y es muy útil para evaluar contactos y hacer comprobaciones en fase de desarrollo. La que únicamente emplea el relleno es útil para dar una idea de la masa, extensión y contornos de los aglomerados. La que emplea relleno y un contorno de diferente color para los aglomerados principales es una solución intermedia entre las otras dos.

En términos de implementación interna, por cómo se ejecutan estas representaciones en MATLAB, las tres alternativas trabajan con una discretización del contorno de la elipse. Por último, en la representación se obliga a que los ejes del dominio tengan la misma escala, para conseguir una imagen fiel a la geometría real de las elipses introducidas.

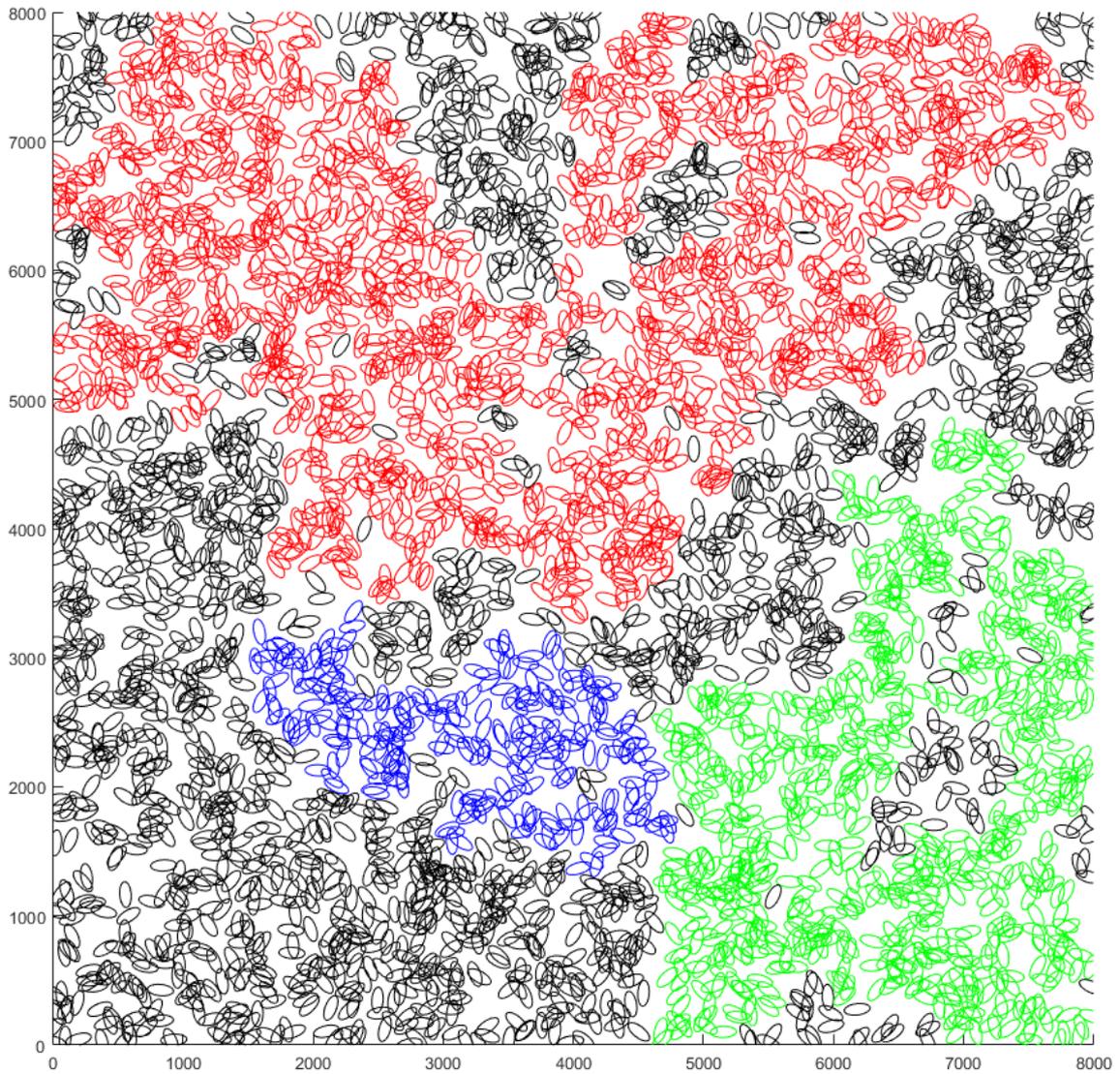


Figura 4.8. Representación de un medio percolativo empleando el contorno de las elipses. El medio representado consta de elipses de eje mayor 100 (1/80 del tamaño del dominio), excentricidad 0,9 y orientación isotropa a una concentración $\phi = 0,6$. Se observa el clúster percolativo (rojo) y los dos siguientes de mayor tamaño.

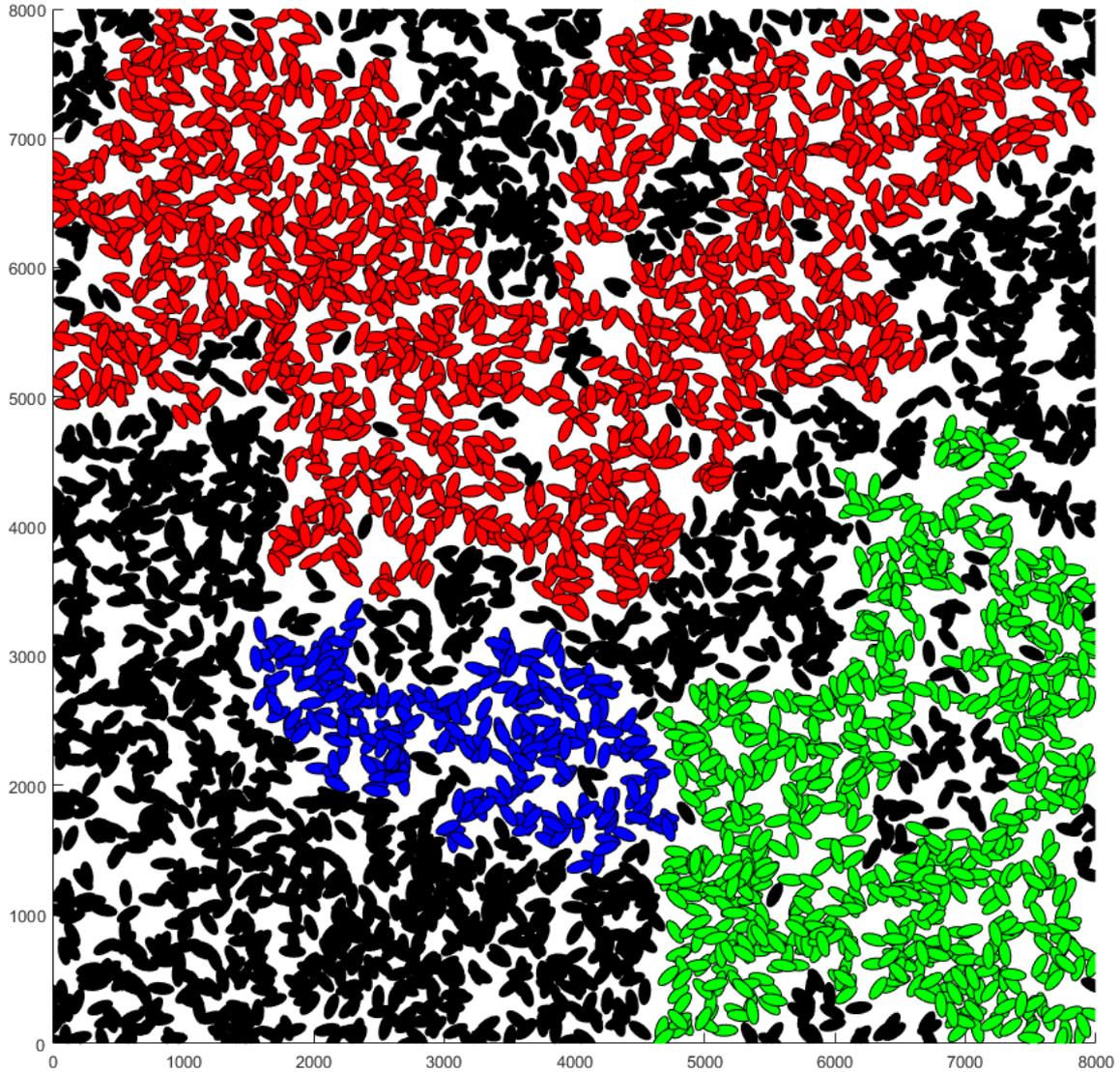


Figura 4.9. Representación de un medio percolativo rellenando el interior con el color que corresponda y representando el contorno en negro. El medio representado consta de elipses de eje mayor 100 (1/80 del tamaño del dominio), excentricidad 0,9 y orientación isótropa a una concentración $\phi = 0,6$. Se observa el clúster percolativo (rojo) y los dos siguientes de mayor tamaño.

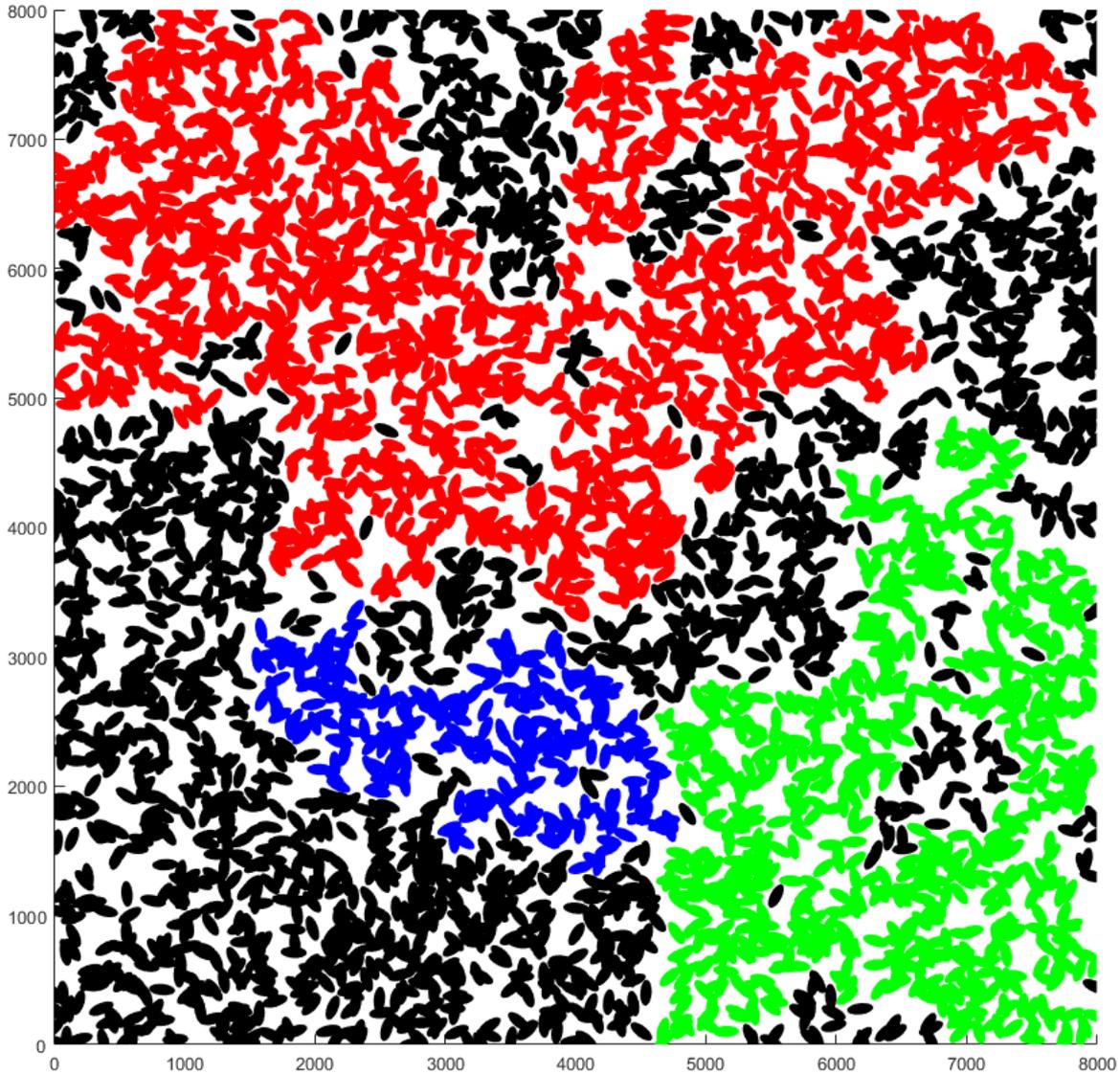


Figura 4.10. Representación de un medio percolativo rellenando el interior con el color que corresponda. El medio representado consta de elipses de eje mayor 100 (1/80 del tamaño del dominio), excentricidad 0,9 y orientación isotrópica a una concentración $\phi = 0,6$. Se observa el clúster percolativo (rojo) y los dos siguientes de mayor tamaño.

4.2.8 Ejemplos de Generación Geométrica en Caso SC

i Variación de la distribución de la excentricidad de las partículas

Como se ha descrito en la subsección 4.2.2 el código desarrollado posee una gran flexibilidad en cuanto al tipo de distribuciones de propiedades de las partículas elípticas que se introducen. Con objeto de mostrar parte de esa flexibilidad se presentan a continuación dos casos en los que en ambos existe variabilidad en tamaño y excentricidad de las partículas. La diferencia entre un caso y otro es la

distribución de excentricidades, teniendo el segundo una distribución concentrada en la parte alta del intervalo de excentricidades del primero.

Las condiciones fijadas para la generación de este medio son:

- Dominio: $L_x = L_y = 60.000$.
- Geometría de las partículas:
 - Semieje mayor: Distribuido según normal truncada en el intervalo $[0, L_x/10]$ con media 200 y desviación típica 200 de la normal previa al truncamiento.
 - Excentricidad, dos casos:
 - **Caso 1:** $e \sim \mathcal{U}_{[0,5; 0,99]}$
 - **Caso 2:** $e \sim \mathcal{U}_{[0,9; 0,99]}$
- Posición y orientación de las partículas:
 - Posición del centro de la elipse distribuido uniformemente en el dominio.
 - Orientación isotrópica: distribución uniforme en el intervalo $[0, 180^\circ)$.
- Concentración objetivo: $\phi = 0,65$.
- Número de discretizaciones empleadas en cada elipse (n_discr^{95}): 150.

En la Figura 4.11 se representa una realización de un medio generado según los parámetros del **Caso 1**. Se trata de un medio con un gran número de elipses (21.254), que tienen en promedio una forma no demasiado elongada, aunque existen excepciones fruto de la distribución de excentricidades impuesta. Aunque existen algunos aglomerados de gran tamaño, no se ha alcanzado la percolación. En general (hay una distribución de tamaños) la dimensión lineal de las partículas es dos órdenes de magnitud inferior al tamaño lineal del medio. Además, como se explicó en la sección 4.2.2 , la distribución de semiejes mayores está acotada superiormente por $L_x/10$. Estos dos hechos hacen que los resultados obtenidos de este tipo de medios no vayan a estar afectados severamente por efectos de medio finito.

⁹⁵ Este tipo de letra se usará en esta Memoria para referirse a variables específicas del código de simulación numérica que aparecen escritas con el nombre exacto que recibe la variable en el programa.

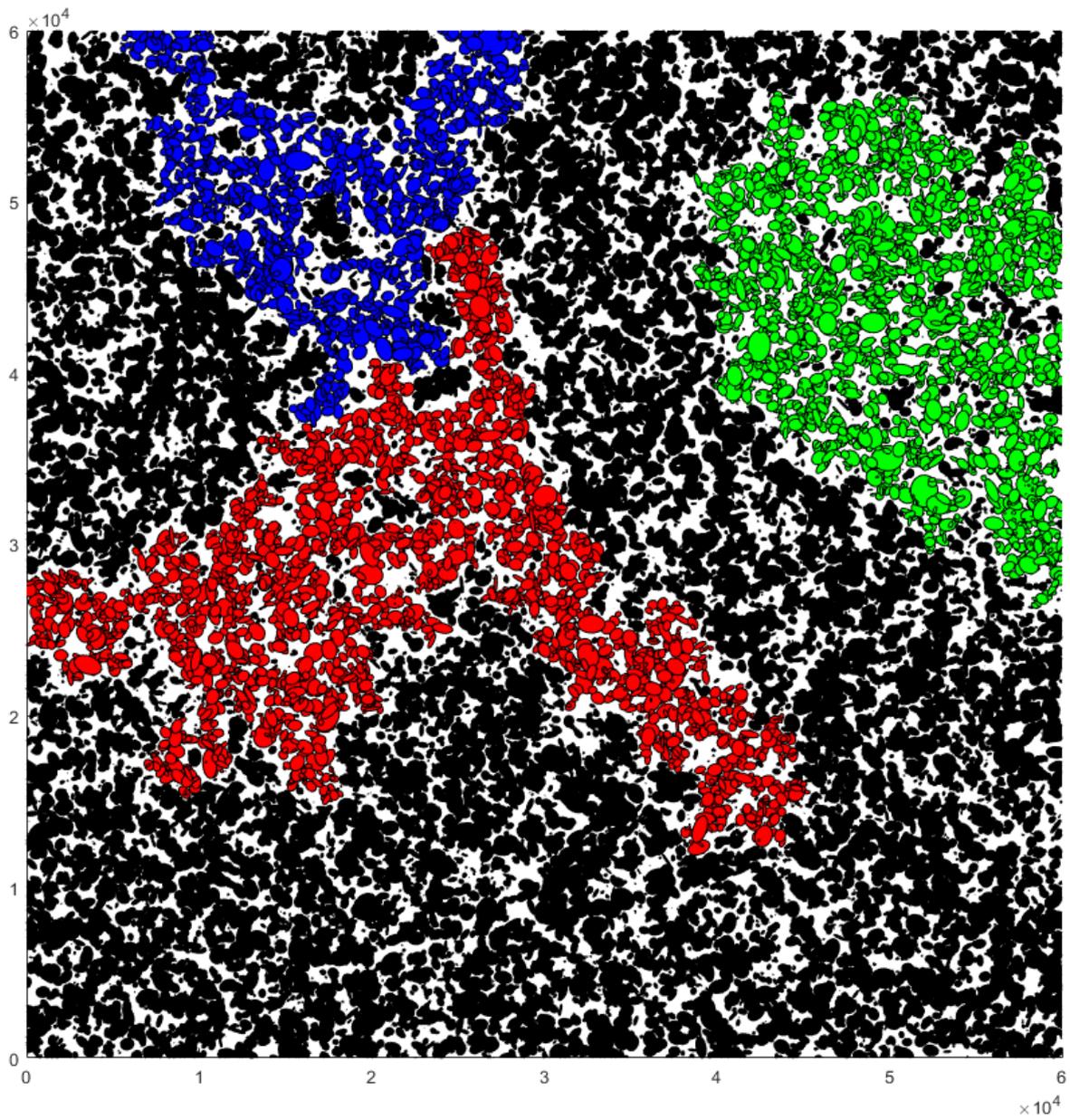


Figura 4.11. Medio con distribución en la geometría de las partículas, con variabilidad tanto en el semieje mayor como en la excentricidad (ver descripción de parámetros del **Caso 1**). La concentración alcanzada es $\phi = 0,65$. Se muestran en rojo, verde y azul los clústeres mayores, y en negro el resto de las partículas.

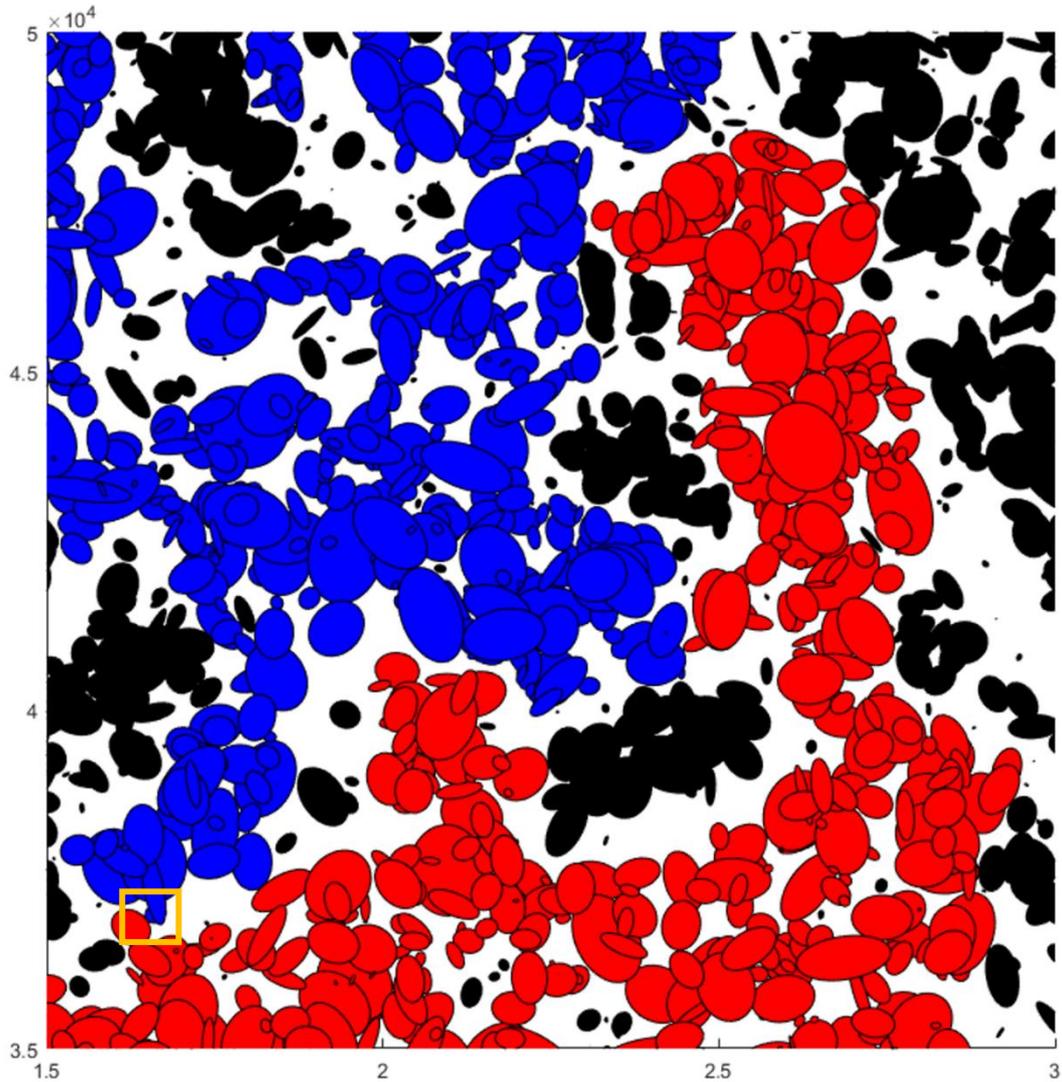


Figura 4.12. Imagen ampliada del medio del **Caso 1** (representado de forma completa en Figura 4.10) centrada en la frontera entre los clústeres rojo y azul. En esta imagen se puede observar mejor la variabilidad en la geometría de las partículas, llegando a existir casos extremos de partículas muy pequeñas y de partículas muy elongadas. El recuadro dorado resalta un área que puede verse ampliada en la Figura 4.13.

En la Figura 4.12 puede verse una imagen ampliada de la región de contacto entre los clústeres rojo y azul donde puede apreciarse mejor los detalles microscópicos de la red, es decir, la geometría de las partículas. A ese nivel de amplificación, puede aún parecer que en ciertos puntos los aglomerados rojo y azul están en contacto. La realidad es que no lo están, y que el código captura bien esa situación, como puede verse, a modo de ejemplo, en la Figura 4.13, donde al ampliar la zona recuadrada de la Figura 4.12 en que hay un aparente contacto, se comprueba que no es así.

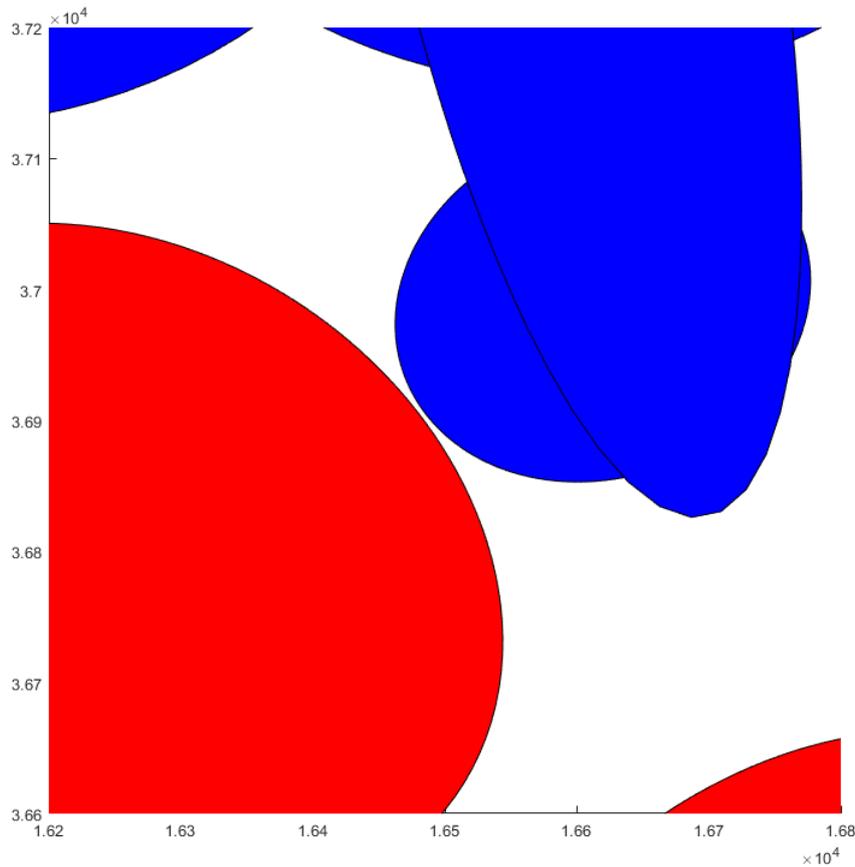


Figura 4.13. Imagen de detalle del área señalada con el marco dorado en la Figura 4.12. Esta región se amplifica para mostrar cómo, pese a que a niveles de amplificación menores puede parecer que los aglomerados rojo y azul están en contacto, en realidad no lo están, y cómo el algoritmo de conectividad captura bien esta realidad.

En el **Caso 2**, mantenemos la misma distribución de longitudes del semieje mayor, pero concentramos las excentricidades en la zona superior del rango de excentricidades posibles en el Caso 1. En el Caso 1 la excentricidad se distribuía según $e \sim \mathcal{U}_{[0,5; 0,99]}$, mientras que en el Caso 2 lo hace según $e \sim \mathcal{U}_{[0,9; 0,99]}$.

En la Figura 4.14 puede verse como pese a contar con la misma concentración superficial $\phi = 0,65$ y la misma distribución de longitudes del semieje mayor que el Caso 1 (Figura 4.11), en este caso no solo se ha alcanzado la percolación, sino que la masa del clúster percolativo es muy grande, englobando a un altísimo porcentaje de las inclusiones. Esto es razonable porque la excentricidad es en término medio mucho mayor en este caso y, como ya se ha comentado, a igualdad del resto de parámetros, una mayor excentricidad resulta más eficiente en términos percolativos. Puede observarse a simple vista que el número de partículas es también superior a las presentes en la representación del Caso 1 (41865; un 97% más que en el caso anterior). Esto también es una consecuencia directa de la mayor excentricidad.

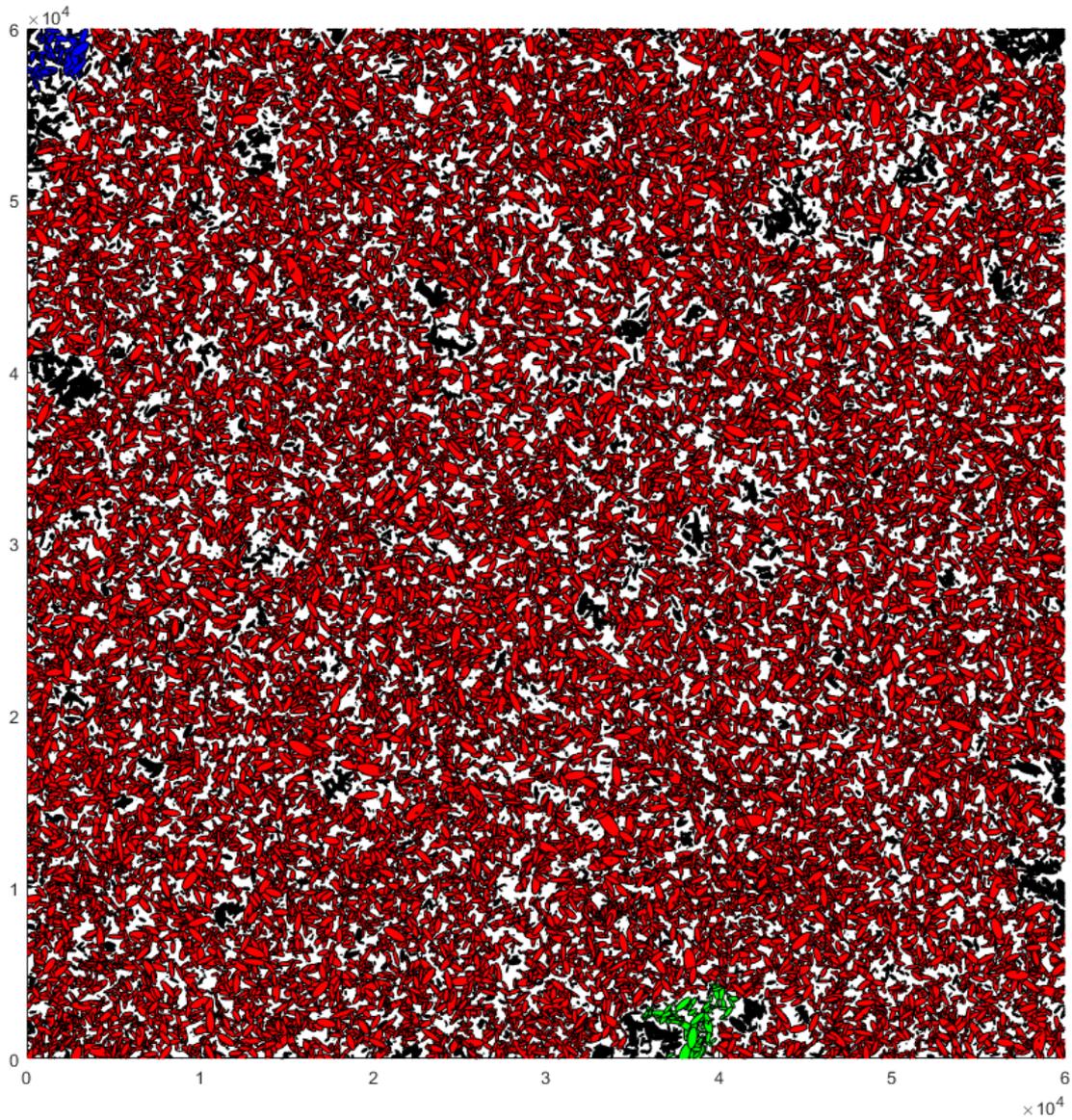


Figura 4.14. Medio con distribución en la geometría de las partículas, con variabilidad tanto en el semieje mayor como en la excentricidad (ver descripción de parámetros del **Caso 2**). La concentración de partículas es $\phi = 0,65$. Se muestran en rojo, el clúster percolativo, que agrupa a casi todas las partículas del medio, y en verde y azul los clústeres mayores fuera del aglomerado percolativo.

En la Figura 4.15 se muestra una imagen ampliada de la Figura 4.14 donde pueden apreciarse mejor los detalles microscópicos. Se observa claramente una menor variabilidad de excentricidades que en el Caso 1 y un valor promedio de excentricidad mayor. El área reflejada tiene las mismas dimensiones que la de la Figura 4.13 para facilitar la comparación con esta.

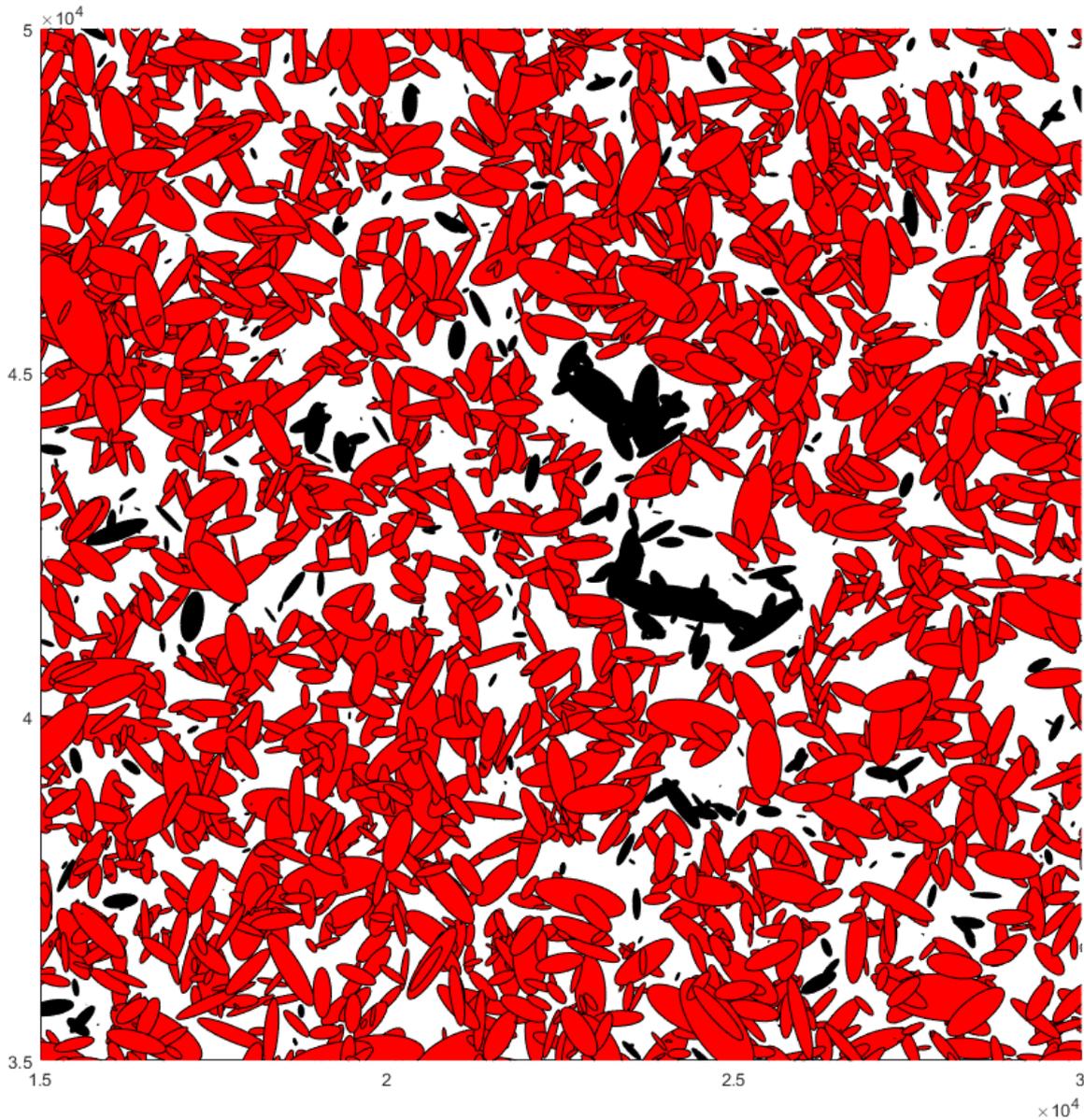


Figura 4.15. Imagen ampliada del medio del **Caso 2** (representado de forma completa en Figura 4.14) para facilitar la visualización de los detalles microscópicos. Se muestra una región de las mismas dimensiones que la mostrada en Figura 4.12 para facilitar la comparación entre los dos casos.

ii Variación de la concentración para una geometría de inclusión fija

Aquí se representarán medios a varias concentraciones para un mismo caso de geometría de inclusión. En este caso, además, no existirá una distribución de geometrías de partícula, sino que todas las partículas serán idénticas (tal y como ocurre en el problema estudiado en el Capítulo 5). Concretamente, se tomarán partículas con:

- Semieje mayor (a): 200.
- Excentricidad (e): 0,9428 (correspondiente con una relación de aspecto $r = 3$).

El resto de ajuste del modelo son los mismos que en el caso anterior, orientación isótropa, reparto según distribución uniforme en el dominio y dimensiones del medio $L_x = L_y = 60.000$. El número de discretizaciones escogidas para la representación también es el mismo.

Con esta configuración geométrica, el umbral de percolación se sitúa en $\phi_c = 0,5625$ [106]. En la Figura 4.16 se representan varios medios a diferentes concentraciones en el rango $0,8 \phi_c - 1,05 \phi_c$.

Puede observarse como para $\phi = 0,8 \phi_c$, si bien ya la cantidad de partículas en el medio es alta, los clústeres mayores (representados en rojo, verde y azul), son pequeños, tendremos por tanto una longitud de correlación pequeña.

En el ejemplo a concentración $\phi = 0,95 \phi_c$ los aglomerados mayores han crecido considerablemente. Y en $\phi = 0,99 \phi_c$ ya tienen un tamaño en el orden de magnitud del medio, si bien aún no han percolado.

En el ejemplo a $\phi = \phi_c$ ya se ha producido percolación en una dirección (desde el límite superior al inferior; no así en dirección horizontal). Nótese que, dado el tamaño finito de los medios, esto son en realidad muestras de un proceso estocástico, y que, por tanto, una realización cualquiera no puede considerarse representativa del caso, sino simplemente una muestra del proceso aleatorio⁹⁶.

Por encima del umbral, se observa un crecimiento rápido del aglomerado percolativo ($\phi = 1,01 \phi_c$ y $\phi = 1,05 \phi_c$), que pasa a contener a una elevadísima proporción de todas las partículas existentes. La longitud de correlación será ahora del orden del tamaño de los huecos o vacíos que se observan en dicho clúster.

⁹⁶ Además, existe un matiz técnico que, si bien no es especialmente relevante para este ejercicio de ejemplificación, si será apreciado por el especialista en la materia: como se ha explicado en el Capítulo 3, el umbral de percolación solo está definido de forma única en medios infinitos. En medios finitos existen diferentes posibles definiciones, una de las más habituales es el umbral promedio (o esperanza matemática del umbral) a esa dimensión, que se desviará algo del valor en medio infinito, concretamente será algo mayor (véase sección 3.2.4).

Con medios como los expuestos en esta sección ($L/2a = 150$), empleados para obtener los resultados del Capítulo 5, y en concentraciones en el entorno del umbral, los tiempos de cómputo de la generación del medio y cálculo de propiedades geométricas en un PC convencional⁹⁷ se encuentran alrededor de los 4 minutos y medio.

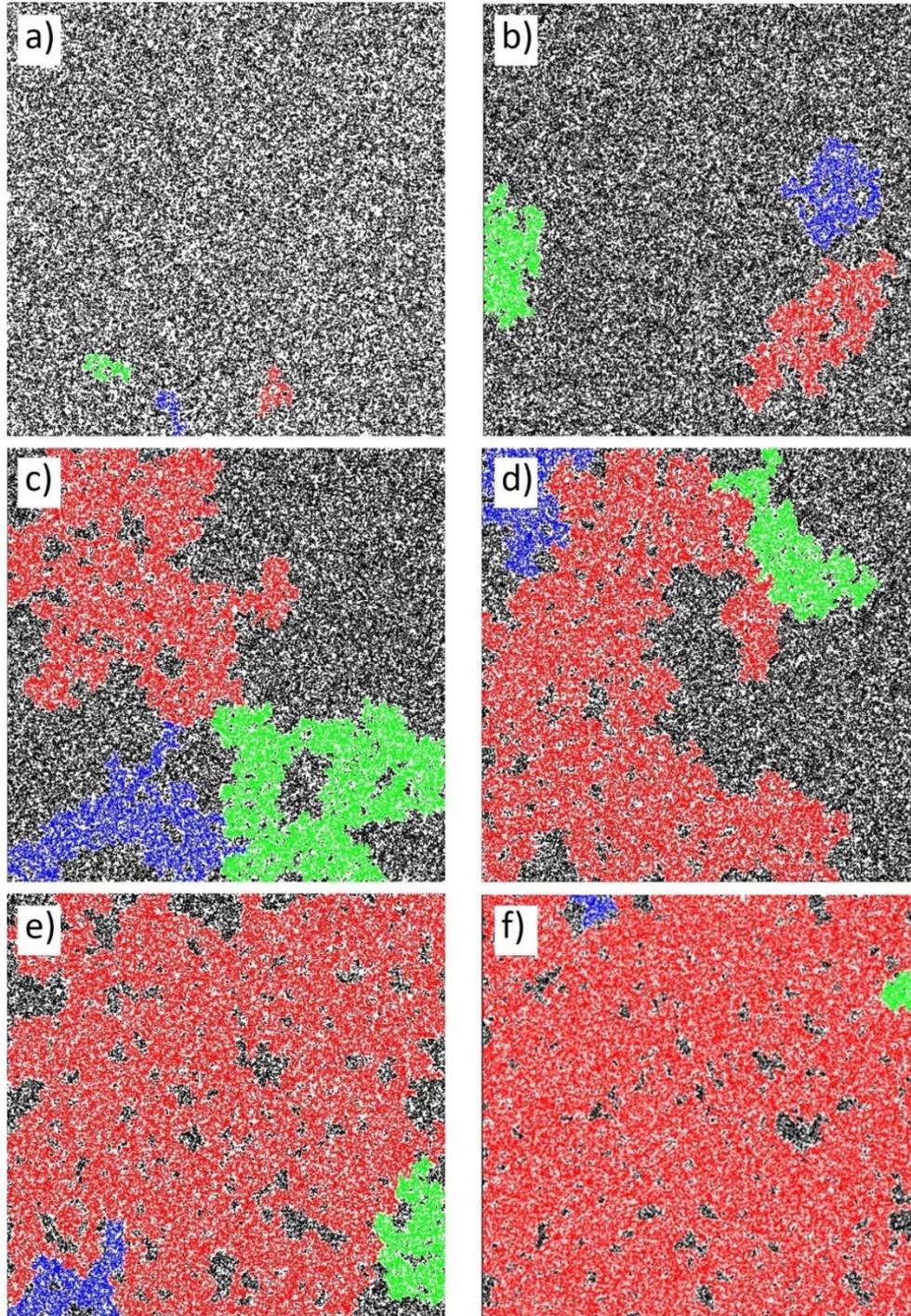


Figura 4.16. Representación conjunta de medios del **Caso 2**. (a) $\phi = 0,8 \phi_c$. (b) $\phi = 0,95 \phi_c$. (c) $\phi = 0,99 \phi_c$. (d) $\phi = \phi_c$. (e) $\phi = 1,01 \phi_c$. (f) $\phi = 1,05 \phi_c$.

⁹⁷ Procesador de 4 núcleos (con 2 hilos de ejecución por núcleo) a 1.6GHz y Memoria RAM de 16GB.

Para concentraciones mayores suelen emplearse tamaños de medio menores (los efectos de medio finito son menores), lo que compensa parcialmente, a efectos de tiempo de cómputo, el impacto de la mayor concentración. Por ejemplo, en la máxima concentración del caso de mayor excentricidad $e = 0.99875$ del Capítulo 5 (el caso que mayor número de partículas por unidad de área tendrá) el tiempo promedio de la generación geométrica del medio ronda los 5 minutos y medio.

4.3 GENERACIÓN DEL MODELO GEOMÉTRICO. CASO HCSS

En esta variante, la geometría de la partícula es representada como un **núcleo duro con cobertura blanda**. Este enfoque ha sido empleado en un buen número de ocasiones en la literatura [67–69]. La motivación de usar este modelo para la partícula es que captura de forma fidedigna la geometría conectiva que se da en medios formados por partículas conductoras en el seno de matrices aislantes cuando el **efecto túnel** es el mecanismo de transporte fundamental.

De todos modos, como ya se indicó al inicio de este capítulo y en la sección 2.3.1, curiosamente, las evidencias experimentales para materiales grafénicos y CNTs parecen mostrar resultados más en la línea de los obtenidos con modelos de núcleo blando (SC) [70], por ello, el código numérico completo se desarrolló pensando en optimizarlo para el caso SC, aunque se introdujeron ciertas modificaciones—explicadas precisamente en esta sección— que permitieran trabajar también bajo la hipótesis HCSS.

En el caso HCSS el núcleo duro representa a la partícula en sí, y no puede ser interpenetrado por el núcleo de otra partícula. La cobertura blanda representa la zona alrededor de la partícula donde la conducción por efecto túnel puede operar. Como ya se ha explicado, la conductancia por efecto túnel experimenta un decaimiento exponencial con la distancia. Por lo que, si bien estrictamente existiría cierta conducción incluso entre partículas arbitrariamente alejadas, puede definirse una distancia de corte, d_{corte} , por encima de la cual la conductancia entre las partículas es tan baja que su efecto en la conductancia global del medio es despreciable⁹⁸.

Típicamente esta situación se modela considerando que las partículas tienen un núcleo duro correspondiente a la geometría de la nanopartícula, y una envolvente blanda de espesor $d_{corte}/2$, y se asume que están en contacto cuando las envolventes blandas de las partículas se interpenetran [99]. Aquí se introduce una pequeña modificación, se considera que la envolvente blanda de las partículas tiene espesor d_{corte} y que estarán en contacto cuando la envolvente blanda de una de las dos partículas interpenetra al núcleo duro de la otra. Estas dos alternativas son idénticas cuando se usan envolventes perfectamente paralelas al núcleo duro. En el código numérico aquí desarrollado al emplear —como se explicará más adelante— una envolvente elíptica (que no es una superficie perfectamente paralela a la elipse que conforma el núcleo duro) ambas alternativas no eran equivalentes. Teniendo que optar entre las dos opciones, se consideró que la variante finalmente elegida estaba mejor alineada con el sentido

⁹⁸ Aunque la forma de definir d_{corte} puede variar ligeramente, siempre suele emplearse un $d_{corte} \propto \varepsilon_{ET}$, y en muchas ocasiones de su orden de magnitud.

físico de d_{corte} . No obstante, aunque estas dos formas de definir el contacto sean ligeramente diferentes, darán lugar a resultados de transporte muy similares⁹⁹.

Más allá de los detalles de implementación que se acaban de discutir, las condiciones de este modelo introducen **dos modificaciones fundamentales** al modelo de núcleo blando (SC):

- Los núcleos duros de dos partículas no pueden solaparse o interpenetrarse. Por tanto, ha de emplearse una estrategia de poblado del medio que evite este tipo de situaciones.
- Dos partículas están en contacto cuando el núcleo duro de una es tangente o se solapa con la cobertura blanda de la otra.

La estrategia de generación del medio en el caso HCSS se construye sobre la base de la empleada en el caso SC, pero estas dos modificaciones obligan a hacer algunos cambios relevantes que se describen en esta sección. Se recomienda al lector no familiarizado ya con la estrategia de generación del medio en el caso SC, que revise previamente la sección 4.2 antes de profundizar en esta.

Durante todo el proceso de generación del medio en el caso HCSS, para cada partícula, se almacena la información que define la geometría del núcleo duro de las partículas. Es decir, a y e , o alternativamente, sus semiejes, a y b , que definen dicho núcleo duro. Para aquellas comprobaciones en las que interviene la **envolvente o cobertura blanda**, el contorno de esta se considera definido por una elipse que comparte centro y orientación con la que define el núcleo duro, pero esta con semieje mayor (a') y semieje menor (b'), definidos como:

$$\begin{aligned} a' &= a + d_{corte} \\ b' &= b + d_{corte} . \end{aligned} \quad (4.25)$$

Nótese que no es posible construir una elipse que sea paralela a distancia d_{corte} a la que define el núcleo duro; puede definirse tal curva, pero no sería una elipse. Dado que se deseaba modelar la cobertura blanda como una elipse con objeto de aprovechar los métodos eficientes de comprobación del corte entre elipses explicados en la sección 4.2, las dos opciones más evidentes serían: la empleada, o modelar la cobertura blanda como una elipse de semieje mayor $a' = a + d_{corte}$ e igual excentricidad que el núcleo duro. Se considera mejor opción la empleada porque, aunque sacrifica la conservación de la excentricidad, se asemeja más al caso de curva paralela a distancia d_{corte} que es la que mejor concuerda con la física a modelar¹⁰⁰.

⁹⁹ Esta modificación no se espera que tenga una influencia muy relevante en el resultado final, pues la aplicación de ambos métodos generará redes conductivas que solo se distinguirán en unos pocos enlaces muy resistivos, que apenas contribuyen a la conductancia global. De esta forma, en simulaciones en modelos con un gran número de partículas, se obtendrán resultados equivalentes.

¹⁰⁰ Como se ha explicado, el modelo de efecto túnel con distancia de corte es una versión simplificada de la situación real de transporte. Por tanto, para capturar los efectos a nivel macro de la existencia de un mecanismo de conducción a distancia cuya intensidad cae exponencialmente con la separación entre partículas, no es necesario reproducir exactamente el modelo de envolvente de espesor constante. De todos modos, se analizó cómo de

Este modelo HCSS, por la naturaleza del fenómeno de transporte que lo motiva, suele ir combinado con el empleo de alguna estrategia de asignación de **conductancias entre partículas** dependiente de la posición relativa de estas, pues trata de modelar un transporte por efecto túnel (véase sección 2.3 para una exposición más detallada del fenómeno).

Aunque la conductancia entre partículas se trate de un aspecto dinámico, el hecho de que habitualmente se fije en base a aspectos geométricos como veremos a continuación, hace que la asignación de conductancias forme parte de la sección geométrica del código y se trate también en esta sección de la memoria.

La forma más frecuente de **modelar la conductancia** entre dos partículas por efecto túnel es según la siguiente ley de asignación de conductancia entre las partículas i -ésima y k -ésima:

$$g_{i,k} = \begin{cases} g_0 e^{-\frac{d_{i,k}}{\varepsilon_{ET}}} & \text{si } d_{i,k} \leq d_{corte} \\ 0 & \text{si } d_{i,k} > d_{corte} \end{cases} \quad (4.26)$$

donde $d_{i,k}$ es la distancia mínima entre las partículas, ε_{ET} la longitud característica del proceso de transporte por efecto túnel y g_0 un prefactor que se corresponde con la conductancia cuando existe contacto perfecto entre las partículas.

Este enfoque es el más extendido para modelar la conductancia entre partículas cuando se tiene en cuenta el efecto túnel [67–69,85]. De todos modos, **el código es compatible con otras formas de asignación de la conductancia**. El usuario podría definir su propia función de cálculo de la conductancia e incorporarla de forma sencilla. Dos opciones que podrían ser interesantes para futuros usuarios del código son:

- Asignar la conductancia muestreando una distribución $f_g(g)$ que el usuario, a través de mediciones o modelos detallados, haya comprobado que se ajusta bien al proceso de transporte que ocurre en el material modelado.
- Emplear una estrategia como la empleada por Nigro y Grimaldi en [86]. En este caso, no se considera tan solo la distancia mínima entre las partículas, sino las regiones del contorno de ambas partículas que están a una distancia menor de ε de la otra, y se asigna la conductancia efectiva entre partículas como un promedio de las conductancias entre los diferentes puntos

similar era el trazado de la curva paralela a distancia d_{corte} al de la elipse con semiejes a' y b' . Este análisis se realizó para una gran variedad de valores de d_{corte} y de relación de aspecto. De ese análisis podemos concluir que para casos con relaciones de aspecto bajas o moderadas las curvas son muy próximas, y que cuando la excentricidad crece las curvas empiezan a diferenciarse. De todos modos, en términos de la métrica que consideramos más relevante, el área encerrada entre ambas curvas y el núcleo duro, las diferencias porcentuales son en general reducidas, solo alcanzando valores relativamente altos ($\sim 20\%$) en casos extremos de muy alta elongación y bajo d_{corte} . Finalmente, es de esperar que en la práctica totalidad de situaciones ambas estrategias den resultados similares de conductancia en medios con un gran número de partículas porque, nuevamente, los enlaces en que las redes construidas por una y otra estrategia se distinguirán serán los menos conductores (distancia próxima a d_{corte}) y, por tanto, los que menos afectarán a la conductividad global.

de esas regiones. Este modelo es más fiel al proceso real, pues incorporando una noción análoga a la sección de paso en conducción óhmica, consigue tener en cuenta no solo el posible salto por efecto túnel de los electrones entre los puntos de mínima distancia entre las partículas, sino los saltos entre el total de puntos de las elipses para los que puede haber conducción por efecto túnel.

4.3.1 Bucle de Poblado: Distribución de propiedades de las partículas

Una diferencia fundamental entre el caso SC y el caso HCSS es que en el primero las propiedades de cada partícula (posición, orientación y geometría) son estadísticamente independientes de las del resto, mientras que en el caso segundo existe una **dependencia**.

Como se ha explicado en la sección 4.2.2, en el caso SC las propiedades de la partícula a introducir se obtienen muestreando una distribución conjunta de los parámetros $(f_{a,e,c_x,c_y,\theta})$, definida por el usuario. Esta distribución es independiente de las partículas que ya hay introducidas en el dominio.

En el caso HCSS, como existe la condición geométrica de no intersección de los núcleos duros, aunque el usuario defina una distribución $f_{a,e,c_x,c_y,\theta}$, en realidad la distribución final será algo diferente, porque al introducir una nueva partícula su posición y orientación dependerán necesariamente del resto de partículas ya introducidas en el sistema, introduciendo **correlaciones de corto alcance** (en el orden de magnitud del tamaño de la partícula).

Como explicaremos a continuación, el **diseño del bucle de poblado** está hecho con la intención de que la distribución final se asemeje lo máximo posible a la distribución $f_{a,e,c_x,c_y,\theta}$.

La forma escogida para modelar esta situación es la siguiente:

- El usuario define la distribución $f_{a,e,c_x,c_y,\theta}$ que desearía que presentarían las partículas del sistema.
- En primer lugar, antes de iniciar el bucle de llenado, se muestrea $f_{a,e}$ ¹⁰¹ para generar un conjunto de pares (a, e) ligeramente superior al número de partículas que se estima que harían falta para alcanzar la concentración objetivo. Posteriormente ese vector se ordena, de mayor a menor, teniendo en cuenta el área de la elipse definida por el par (a, e) .
- Tras esto, se inicia el bucle de llenado de partículas. En cada iteración del mismo, se toma un nuevo par (a, e) del listado (como hemos comentado, ordenado de mayor a menor área) y se hace un muestreo de la distribución $f_{c_x,c_y,\theta} | a,e$. Con esas condiciones se trata de introducir

¹⁰¹ Disponiendo de la definición de $f_{a,e,c_x,c_y,\theta}$, puede obtenerse la distribución marginal $f_{a,e}$.

la partícula en el dominio existente, esto es, se comprueba si su núcleo sólido interseca con el de alguna partícula ya existentes.

Si no interseca, la partícula queda introducida con esa posición y orientación muestreadas, se comprueba si está en contacto por efecto túnel con alguna partícula¹⁰², y se actualiza consecuentemente la matriz de contactos y otros descriptores geométricos del medio.

Si su núcleo duro interseca el núcleo duro de otra partícula, se vuelve a hacer un muestreo de $f_{c_x, c_y, \theta | a, e}$ y se intenta introducir la partícula de nuevo.

Existe una variable, a definir por el usuario, `lim_trials`, que controla el número de intentos de introducir una misma elipse —un mismo par (a, e) —. Cuando se alcanza ese límite, el proceso de llenado termina con el conjunto de elipses que ha sido posible introducir hasta ese momento, devolviendo un mensaje de alerta (*warning*) que informa al usuario de que no se ha conseguido alcanzar la concentración deseada. La fijación de este límite es una forma de evitar que el programa quede atrapado en el intento de introducir una partícula por tiempos muy largos, o incluso indefinidamente, cuando se alcancen configuraciones en las que añadir una partícula con el par (a, e) que corresponde a esa iteración es muy difícil o directamente imposible.

El **flujo del algoritmo de llenado** que acaba de ser explicado puede verse en la Figura 4.17.

Una vez explicada la lógica general y el flujo seguido en el caso HCSS, es conveniente comentar algunos aspectos en mayor detalle.

Ya hemos señalado que esta estrategia no permite generar una distribución final de las propiedades de las partículas exactamente igual a la predefinida por el usuario, porque en el caso HCSS la distribución final de propiedades siempre va a estar condicionada, en mayor o menor medida, por el proceso de llenado. Lógicamente, este condicionamiento será mayor cuanto mayor sea la concentración de partículas en el medio.

Con el objeto de conseguir el **mínimo condicionamiento posible**, el vector de pares (a, e) generado antes de empezar el bucle de llenado, se ordena de mayor a menor área de las partículas. De esta forma, conseguimos introducir primero las partículas más grandes, que es cuando menos restricciones hay a la posición y a la orientación, para luego introducir las más pequeñas.

Si se tratara de introducir las partículas sin esa ordenación en casos con alta concentración, el algoritmo se vería obligado, con bastante frecuencia, a introducir partículas de gran tamaño cuando el dominio está ya muy lleno, lo que en muchos casos obligaría a realizar un número de intentos de introducción muy alto e incluso a alcanzar el límite fijado al número de intentos de introducción de la partícula en cuestión, obligando a finalizar ese intento de generación del medio. Este tipo de situación conduciría a

¹⁰² Comprobando si se cumple alguna de estas condiciones: su envolvente blanda interseca con el núcleo duro de alguna de las ya introducidas o su núcleo duro interseca con alguna envolvente blanda de las ya introducidas.

tiempos de cómputo muy elevados, y también podría introducir un cierto sesgo hacia medios con un mayor número de partículas pequeñas de lo que correspondería según la distribución de tamaños prefijada por el usuario¹⁰³. La elección del valor de `lim_trials` dependerá de la distribución de geometrías elegida, la distribución de posiciones y orientaciones y, en especial medida, de la concentración objetivo. Así mismo, también dependerá de la capacidad de cómputo disponible.

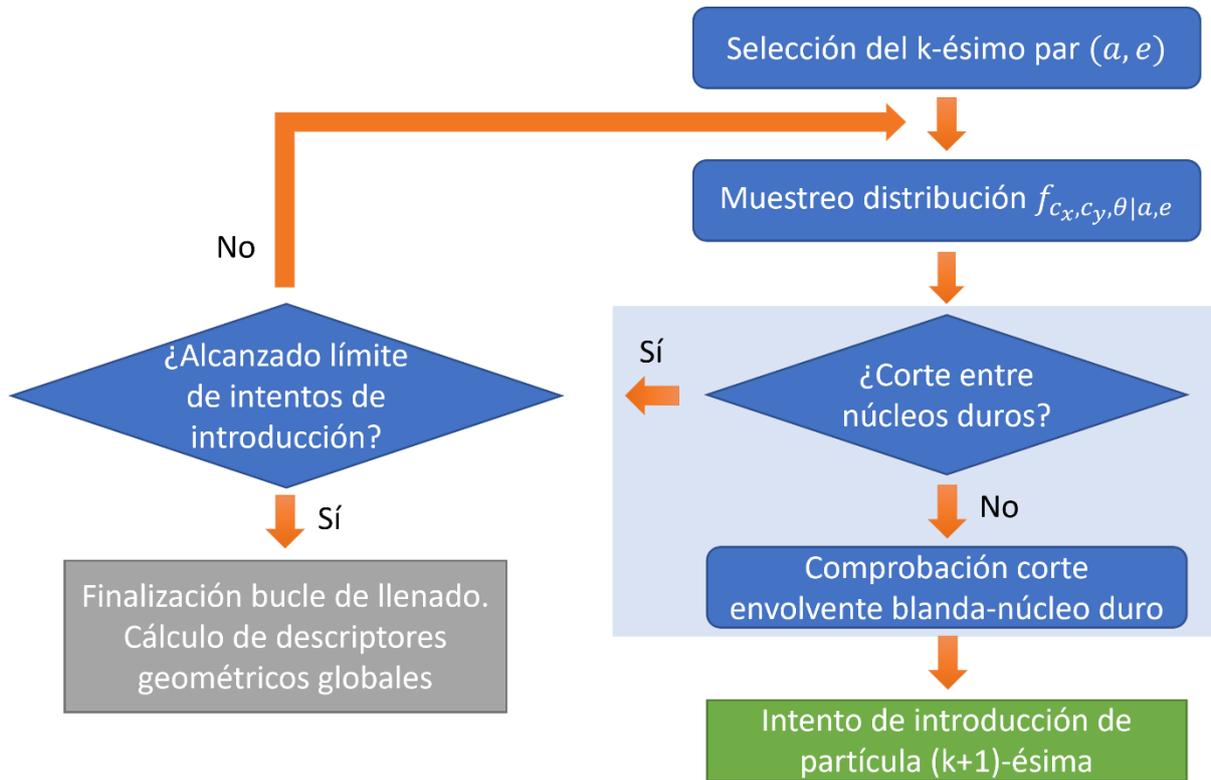


Figura 4.17. Diagrama de flujo del algoritmo de introducción de partículas en el modelo HCSS. Aquí se representa la iteración en que se trata de introducir la partícula k-ésima. El bucle en se anida este algoritmo (bucle inmediatamente exterior al aquí explicado) es el mismo que en el caso SC explicado en la sección 4.2, que introduce partículas hasta que se alcanza la concentración objetivo.

Otro punto que merece atención es el tamaño del vector de pares (a, e) que se genera inicialmente. Este vector tiene que ser algo mayor que el número de partículas que deben poblar el dominio para alcanzar la concentración objetivo, estimada como:

$$n_{est} = \frac{\phi L_x L_y}{E[A_{part}]}, \quad (4.27)$$

¹⁰³ Dependiendo del tamaño del medio, la concentración objetivo y de `n_insert_trials`, puede ocurrir que cuando se muestree la distribución $f_{a,e}$ solo aquellos casos en que se obtengan muestras con distribuciones de tamaño algo más pequeñas de lo que marca $f_{a,e}$ permitan completar el bucle de llenado. Entonces, en los promediados de realizaciones de MC empleadas para obtener las propiedades del medio estarán sobrerrepresentados los casos de bajo tamaño de partícula.

donde $E[A_{part}]$ denota la esperanza matemática del área de las partículas introducidas.

Debe ser algo mayor porque en una muestra finita de la distribución $f_{a,e}$ puede ocurrir que la media muestral de A_{part} sea menor que $E[A_{part}]$. Por otro lado, tampoco interesa que sea mucho mayor que n_{est} o, de lo contrario, como el vector está ordenado de mayor a menor, conduciría a un sesgo hacia tamaños mayores de los que definiría la distribución $f_{a,e}$. El programa estima n_{est} y le proporciona al usuario una variable de control en forma de factor (`factor_num_ellipses`), de tal forma que el número de pares (a, e) contenidos en el vector generado al inicio del código será ese factor multiplicado por n_{est} . Se recomienda fijar un valor a `factor_num_ellipses` poco por encima de la unidad (<1.01), particularmente cuando se estén generando medios con un gran número de partículas, donde la media muestral de A_{part} debería desviarse poco de la poblacional.

Se ha implementado una funcionalidad en el propio código que **permite representar las distribuciones de las diferentes propiedades** (en forma de histogramas) para que el usuario verifique en qué medida las distribuciones obtenidas se corresponden con las distribuciones objetivo.

La metodología aquí explicada, que se ha aplicado previamente en la literatura [67,133], es la **extensión natural al problema HCSS de la expuesta para el caso SC** en la sección 4.2. Estas metodologías son conocidas como técnicas de *adición secuencial aleatoria* (RSA, por sus siglas en inglés). Como ya se ha indicado con anterioridad en esta Memoria, el problema de mayor interés en el marco de este Tesis es el de las elipses que se solapan, y en torno a ese problema se ha desarrollado el código. Sin embargo, dado que el código podía extenderse dentro del marco de las metodologías RSA al problema HCSS, se consideró interesante implementar dicha extensión.

De todos modos, si se desarrollara un código específico para el problema HCSS existen variantes más apropiadas que permiten generar configuraciones de equilibrio y alcanzar concentraciones más altas (niveles de empaquetamiento mayores). Dichas variantes se basan en dos ideas [138,143,144]:

- La aplicación de algoritmos tipo Metrópolis, donde se parte de una distribución geométrica base (que puede ser incluso regular) y se introducen perturbaciones aleatorias, aceptándolas solo si conducen a configuraciones válidas. En este caso, a configuraciones donde no haya solapes. El proceso termina cuando se alcanza una configuración donde no es posible realizar más perturbaciones¹⁰⁴. Esta metodología permite generar configuraciones de equilibrio.
- El enfoque basado en el algoritmo de Metrópolis no permite, en general, alcanzar concentraciones muy altas. Para solventar este problema, puede recurrirse a una estrategia de dos pasos: generación de una configuración de equilibrio mediante el algoritmo de Metrópolis

¹⁰⁴ En general, en las simulaciones esta condición se relaja para evitar que el tiempo de cómputo se dispare, fijando como criterio de parada un determinado porcentaje de intentos fallidos sobre el total [138]. Es decir, cuando se llega a una configuración para la que más de un cierto porcentaje de intentos de perturbación no son posibles, se considera que es una configuración de equilibrio.

primero, para después *inflar* ligeramente las partículas, es decir, incrementar ligeramente su tamaño (y aceptar el incremento solo si da lugar a una configuración válida).

4.3.2 Bucle de Poblado: Comprobación de contacto entre elipses

Como se ha explicado en la sección previa, la generación del medio en el caso HCSS se realiza siguiendo el flujo mostrado en la Figura 4.17. Cuando se trata de introducir una nueva partícula, se sigue una **lógica similar a la del caso SC, aunque ligeramente modificada** que describiremos a continuación. Esta fase del algoritmo se corresponde con la sección sombreada en azul en la Figura 4.17 y se representa en detalle en la Figura 4.18.

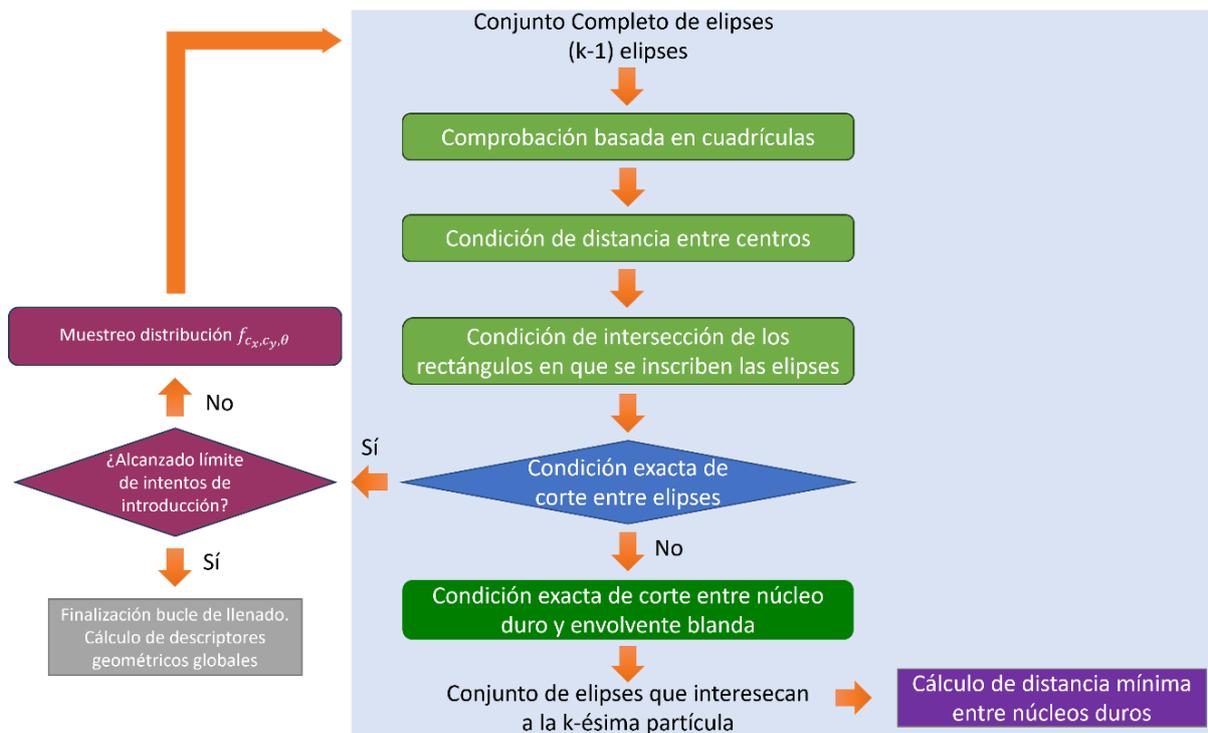


Figura 4.18. Diagrama de flujo del proceso de comprobación de contacto entre partículas (sombreado en azul; correspondiente con zona también sombreada en azul en Figura 4.17) e interacción con el resto del algoritmo. Los bloques en verde claro se refieren siempre al contacto entre la cobertura blanda de la elipse introducida y los núcleos duros de las ya presentes. El rombo azul, se refiere a si existe corte entre el núcleo duro de la partícula introducida y el núcleo duro de algunas de las partículas ya existentes que han verificado las condiciones necesarias previas. El bloque en verde más oscuro se trata de una comprobación exacta de corte entre los núcleos duros y las envolventes blandas de la partícula introducida y las presentes en el sistema.

En primer lugar, se comprueba si se verifica alguna de las **tres condiciones necesarias de corte** explicadas en la sección 4.2.4, pero en este caso considerando el contacto entre los núcleos duros de las elipses presentes ya en el dominio y la envolvente blanda de la introducida en esa iteración. La

envolvente blanda vendrá dada por una elipse con semiejes (a', b') definidos según la Ec. 4.25. Tal y como se muestra en la Figura 4.18, las comprobaciones se realizan de forma escalonada en un sentido creciente en grado de restricción y coste computacional.

Una vez se verifican esas tres condiciones necesarias, se evalúa la **condición de corte exacto**, pero en esta ocasión empleando también para la partícula introducida su núcleo duro.

La razón de seguir esta lógica es que solo nos interesa estudiar la relación de la partícula introducida con aquellas presentes en el medio con las que, al menos, contacte la envolvente blanda de la introducida con el núcleo duro de la ya presente. Es decir, con las que al menos tenga interacción por efecto túnel (si no lo tienen, es imposible que estén en contacto sus núcleos duros).

Cuando se han verificado las tres condiciones necesarias para que haya interacción por efecto túnel, antes de comprobar el contacto exacto entre envolvente blanda de la introducida y el núcleo duro de las presentes, resulta más eficiente comprobar si hay **corte entre núcleos duros** porque, si lo hay, no tiene sentido preocuparse por la interacción por efecto túnel entre las partículas, ya que lo que ocurre es que el par posición-orientación de la partícula introducida no es válida, y se debe volver a muestrear $f_{c_x, c_y, \theta | a, e}$ —a menos que se haya alcanzado el límite de intentos de introducción, `lim_trials`—.

Si los núcleos duros no se interpenetran para ninguna de las elipses que han verificado las condiciones necesarias, entonces la partícula queda introducida en el sistema, y es en ese momento cuando se comprueba el **contacto eléctrico por efecto túnel** (es decir, **el corte entre envolventes blandas y núcleos duros**). Este proceso se realiza de la siguiente forma:

- Para cada partícula que ha verificado las condiciones necesarias comentadas, se comprueba si la envolvente de la introducida interseca el núcleo duro de la ya presente. Si no lo hace, se comprueba si la envolvente blanda de la ya existente interseca el núcleo duro de la que se está introduciendo. Para aquellas en las que haya corte en alguna de las dos comprobaciones¹⁰⁵, se considerará que existe contacto eléctrico entre las partículas, y se actualizará consecuentemente la descripción topológica de la red y el recuento de clústeres.
- Además, se identificarán las partículas que habiendo cumplido la condición necesaria de distancia entre centros no cumplen la de intersección de los rectángulos en que se inscriben las elipses, y para esas partículas se hará la comprobación exacta de corte entre envolvente blanda de esas partículas y núcleo duro de la introducida¹⁰⁶. Si la hay, también se considerará

¹⁰⁵ Al no estar usando curvas paralelas a elipses como envolventes, sino envolventes elípticas, es conveniente hacer ambas comprobaciones, especialmente en casos en que las partículas tienen tamaños y/o relaciones de aspecto muy diferentes.

¹⁰⁶ La condición necesaria de intersección de rectángulos en los que se inscriben las elipses, como se hace entre la envolvente blanda de la introducida y la dura de las ya existentes, no es condición necesaria para la situación opuesta, por eso debemos recuperar algunas partículas para esta última comprobación.

que hay contacto eléctrico entre las partículas, actualizando la descripción topológica de la red eléctrica y el recuento de clústeres.

Además, se debe actualizar la **Matriz de conductancias** entre partículas correspondientemente. Aunque, como ya se ha comentado, existen varios criterios para la asignación de la conductancia entre partículas, el más habitual es el que se expresa en la Ec. 2.6. En ese caso, es necesario conocer exactamente la distancia mínima entre las elipses, $d_{i,k}$, por lo que se implementa una función que permite calcular dicha distancia. En la sección 1.5.4 se ha explicado cómo calcular los puntos más próximos entre dos elipses A y B (\vec{x}^* e \vec{y}^*). Como se explica en dicha sección, en la función que solo busca determinar si hay contacto entre elipses no se llega a calcular \vec{y}^* , pues esto permite reducir el tiempo de cómputo casi a la mitad. Sin embargo, para este caso en que necesitamos la distancia, se dispone de una función que sí llega a calcular \vec{y}^* , y con eso puede obtenerse la distancia:

$$d_{i,k} = \|\vec{x}^* - \vec{y}^*\|. \quad (4.28)$$

Se introduce aquí este comentario sobre la conductancia porque esta, pese a ser una variable dinámica, se asigna en el código desarrollado en la fase de generación de la geometría porque depende únicamente de ésta.

4.3.3 Ejemplo de generación geométrica en caso HCSS

A continuación, se presentará un ejemplo de un medio generado empleado la hipótesis HCSS, donde se compararán las distribuciones de propiedades obtenidas con las distribuciones deseadas.

Las condiciones fijadas para la generación de este medio son:

- Dominio: $L_x = L_y = 30.000$.
- Geometría de las partículas:
 - Semieje mayor: Distribuido según normal truncada en el intervalo $[0, L_x/10]$ con media 100 y desviación típica 100 de la normal previa al truncamiento.
 - Excentricidad: Distribuido según log-normal truncada en el intervalo $(-\infty, 0]$ con media $\ln 0,975$ y desviación típica $\ln(0,99/0,975)$. Nótese que se ha empleado una distribución con una ley diferente a la programada por defecto para mostrar que el código permite trabajar con diferentes tipos de distribución que el usuario puede definir.
- Posición y orientación de las partículas:
 - Posición del centro de la elipse distribuido uniformemente en el dominio.
 - Orientación isotrópica: distribución uniforme en el intervalo $[0, 180^\circ)$.
- Concentración objetivo: $\phi = \eta = 0,4$.
- Espesor de la envolvente blanda (d_{corte}): 40.

- Parámetros del proceso de llenado en HCSS:
 - Factor de control del tamaño del vector de pares (a, e) generado originalmente (`factor_numb_ellipses`): 1,005. Se generan $1,005 \cdot n_{est}$ partículas, es decir, un 0,5% más de partículas de las que se estima que se necesitarían si todas las partículas tuviesen un área igual a la esperanza matemática.
 - Número de intentos de posicionamiento de la misma geometría de partícula (`lim_trials`): 5.000.

Con estas características el medio generado es el que se muestra en la Figura 4.19. En esta representación se muestra el núcleo duro de cada elipse.

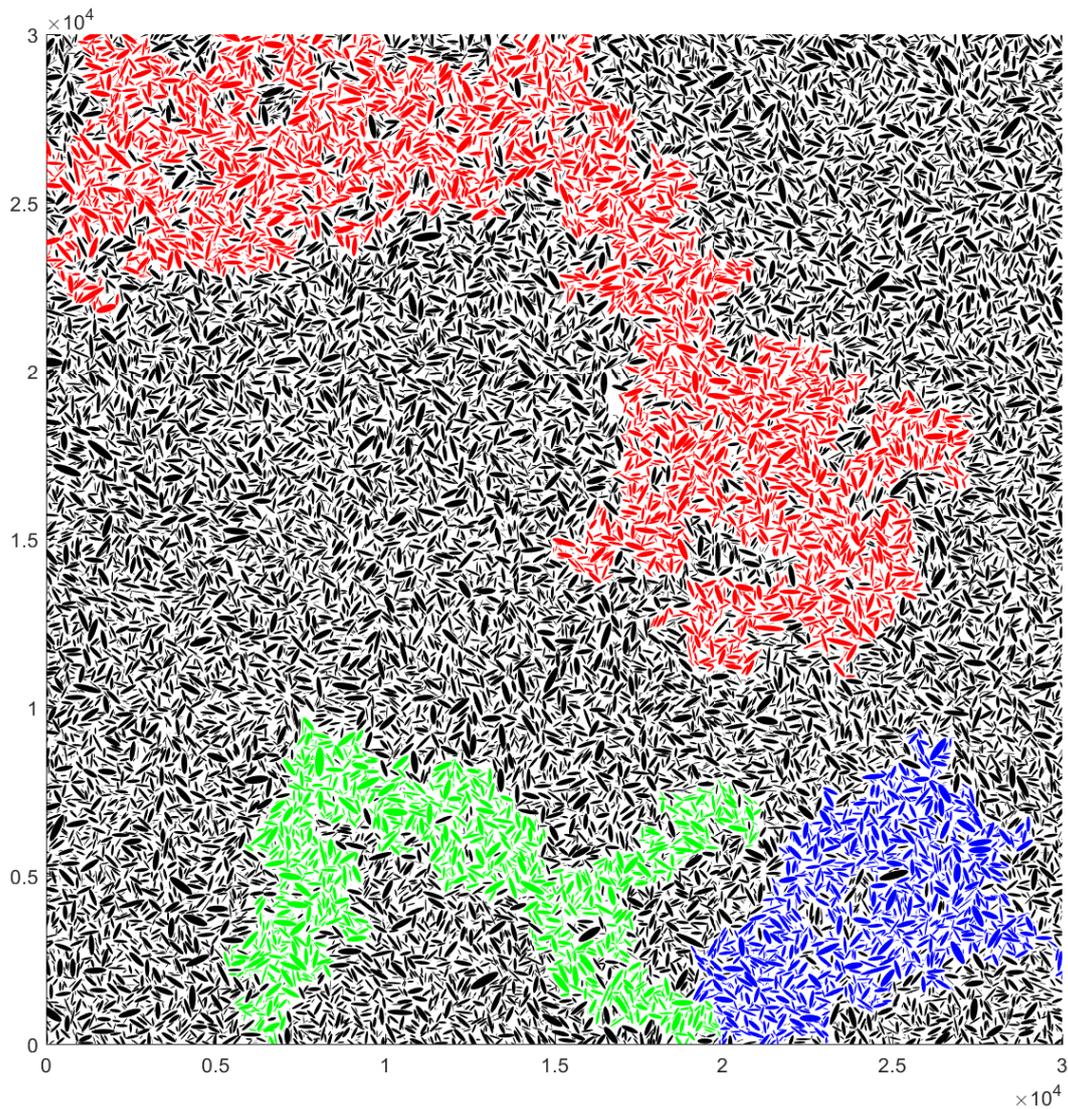


Figura 4.19. Representación del medio completo de dimensiones $L_x = L_y = 30.000$ con partículas siguiendo el modelo de contacto HCSS.

Como puede verse es un medio densamente ocupado por elipses, algo esperable porque una $\phi = 0,4$ en un medio con elipses que, en general, son bastante elongadas y de tamaño reducido si se compara con la dimensión del medio, conduce a un nivel de empaquetamiento alto.

La dimensión lineal del dominio computacional es más de dos órdenes de magnitud mayor que el eje mayor medio de las elipses introducidas, y la desviación típica escogida para la normal antes del truncamiento, 100, hace que la inmensa mayoría de partículas introducidas tengan ejes mayores que están también alrededor de los dos órdenes de magnitud por debajo del tamaño. Además, conviene recordar que en ningún caso se introducirán partículas con un semieje mayor que supere $L_x/10$, pues la distribución es una normal truncada en ese límite superior.

Como puede verse también en la Figura 4.19 la concentración elegida está por debajo del umbral de percolación para este caso en que se ha escogido un $d_{corte} = 40$. Se muestran los tres clústeres mayores, los tres de dimensiones relevantes, lo que nos indica que el sistema mostrado en la imagen no está demasiado lejos de la percolación.

En la Figura 4.20 se muestra un detalle de la región entre los aglomerados verde y azul. En ella puede verse con claridad la variedad de tamaños y excentricidades que presentan las elipses introducidas en el dominio. Se ve así mismo, las características del modelo HCSS, núcleos sólidos que no se solapan y conexión a distancia entre partículas próximas.

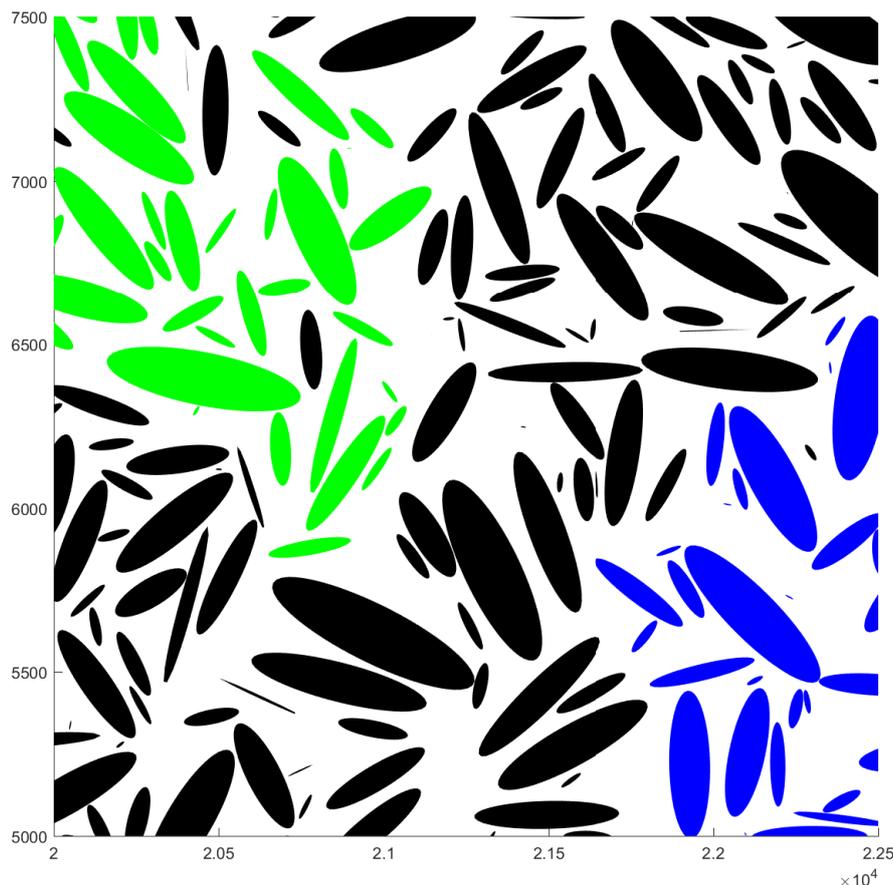


Figura 4.20. Imagen de detalle del medio en el entorno del clúster verde.

Con este nivel de magnificación, muy superior al de la Figura 4.19, sigue sin apreciarse si ciertas partículas muy próximas, como las enmarcadas en el rectángulo negro, están o no en contacto. Esto es una situación no admisible en el modelo HCSS.

Por lo que respecta a la **distribución de parámetros de posición y geometría** de las partículas introducidas se ha conseguido reproducir de forma fiel las distribuciones objetivo. Como puede verse en las Figuras 4.21-4.24, para todos los parámetros la distribución obtenida en el medio con hipótesis HCSS (histograma azul) está en muy buena concordancia con la distribución objetivo (histograma rojo). El histograma de la distribución objetivo ha sido construido a partir de una población de 10^7 muestras de dichas distribuciones objetivo.

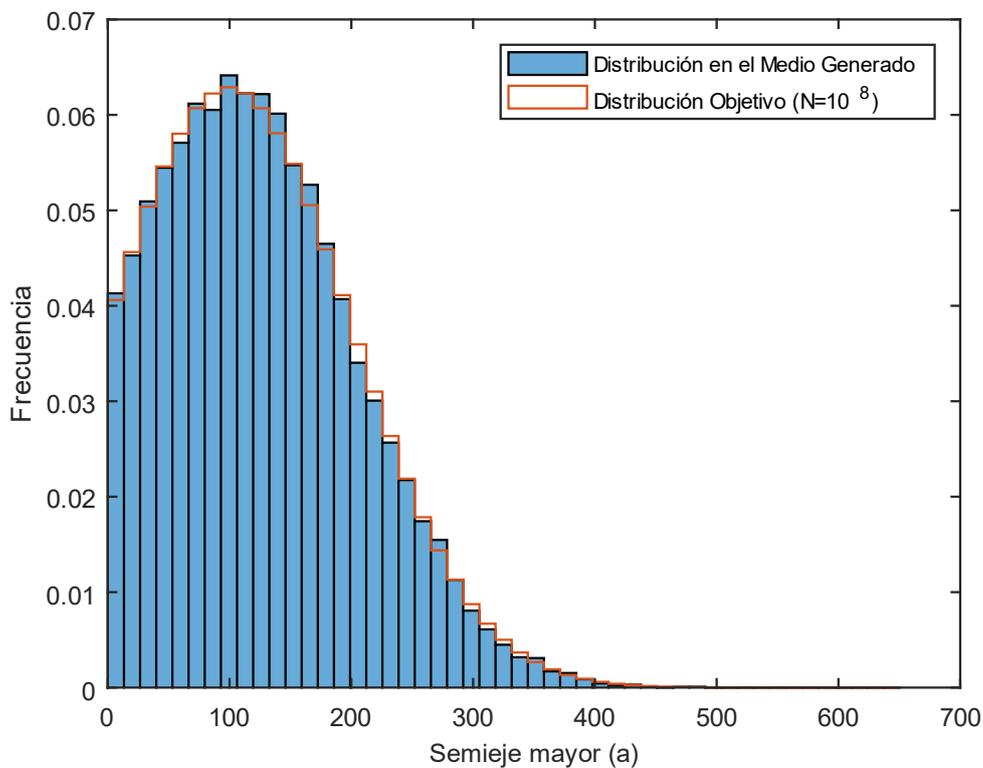


Figura 4.21. Distribución de tamaños de semieje mayor. El histograma azul muestra la distribución en el medio generado con la hipótesis HCSS. El trazado en rojo muestra el borde superior del histograma aproximado de la distribución objetivo.

Estos resultados muestran que el ajuste de `factor_num_ellipses` es adecuado. Como ya se ha comentado, el valor de este factor depende de las características del medio a generar. Se recomienda, por tanto, al usuario que, cuando empiece a modelar un nuevo medio, de cara a ajustar los parámetros del modelo `factor_num_ellipses` y `lim_trials`, se haga un análisis similar a este, representando las distribuciones obtenidas en varias realizaciones (o un promedio de varias realizaciones).

El **tiempo de cómputo** también debe ser tenido en cuenta en estos ajustes de los parámetros. El caso reproducido aquí requirió de un tiempo de cómputo de alrededor de 4 minutos y medio en un PC convencional¹⁰⁷. Obviamente, el uso de un clúster de computación con un mayor ritmo de procesamiento y, sobre todo, el cómputo de numerosos procesos en paralelo, permitiría realizar estas simulaciones en medios aún mayores y con un número de realizaciones superior. De todos modos, como se pudo comprobar en las simulaciones del Capítulo 5, los tamaños de medio y número de realizaciones empleadas en este trabajo permiten obtener ya resultados robustos, no excesivamente afectados por los efectos de medio finito.

Como se ha comentado en la sección 4.3.1, para casos con niveles de empaquetamiento muy alto sería recomendable el empleo de otras estrategias de generación del medio como las comentadas en dicha sección.

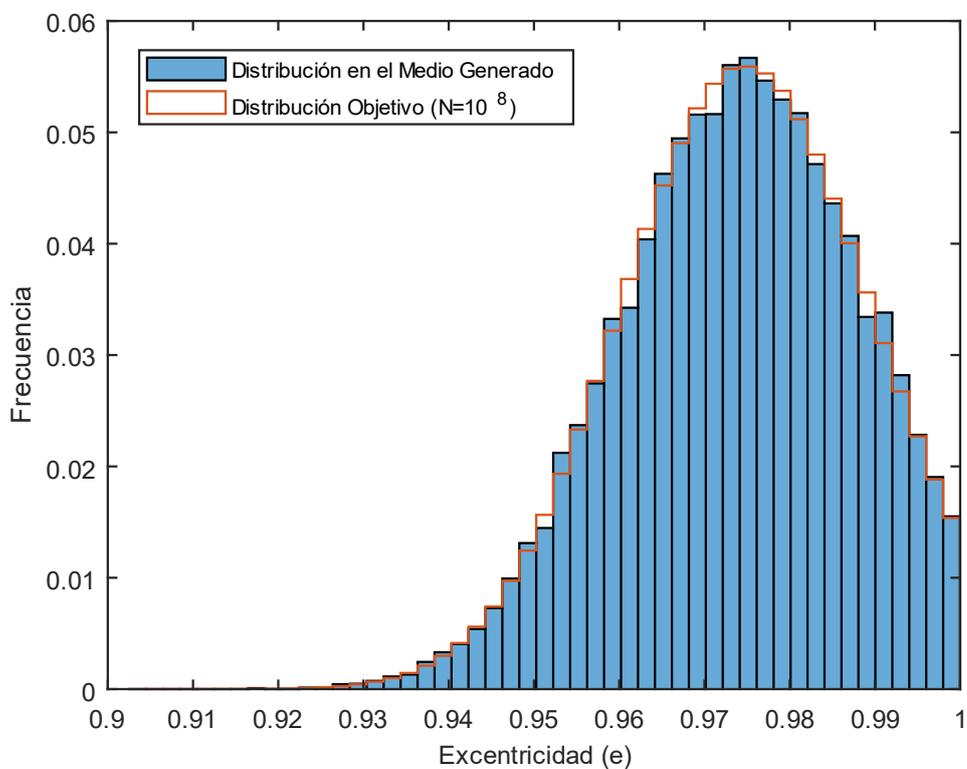


Figura 4.22. Distribución de excentricidades. El histograma azul muestra la distribución en el medio generado con la hipótesis HCSS. El trazado en rojo muestra el borde superior del histograma aproximado de la distribución objetivo.

¹⁰⁷ Procesador de 4 núcleos (con 2 hilos de ejecución por núcleo) a 1.6GHz y Memoria RAM de 16GB.

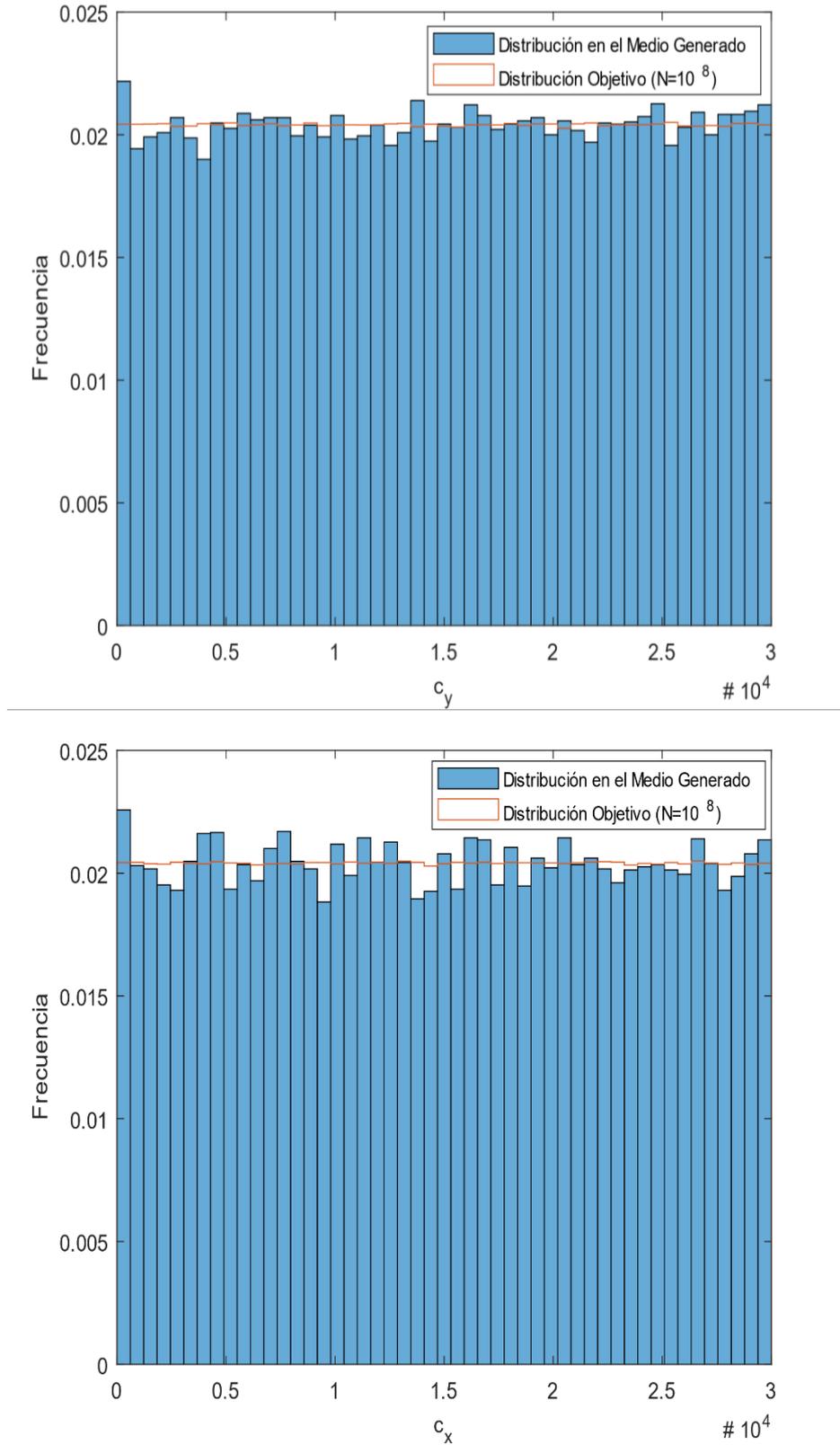


Figura 4.23. Distribución de la posición del centro de la elipse (abajo coordenada horizontal, arriba coordenada vertical). El histograma azul muestra la distribución en el medio generado con la hipótesis HCSS. El trazado en rojo muestra el borde superior del histograma aproximado de la distribución objetivo.

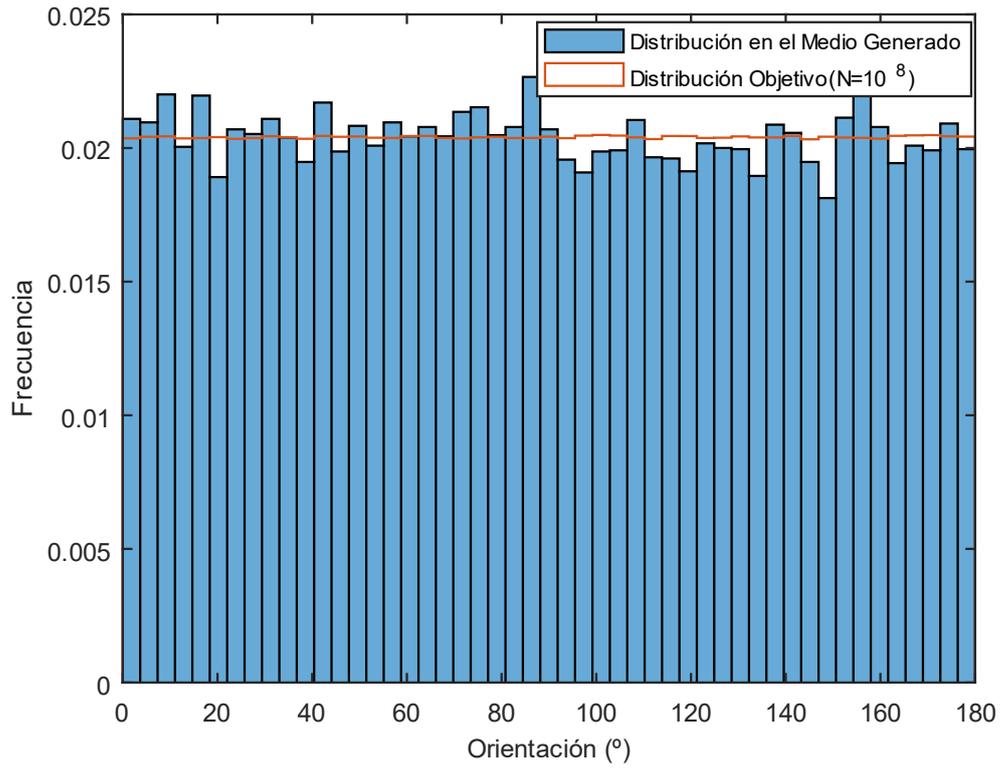


Figura 4.24. Distribución de orientaciones de las elipses. El histograma azul muestra la distribución en el medio generado con la hipótesis HCSS. El trazado en rojo muestra el borde superior del histograma aproximado de la distribución objetivo.

4.4 SOLUCIÓN DEL PROBLEMA DE TRANSPORTE

En muchos casos el interés final no es tanto los detalles geométricos del medio, sino su comportamiento de transporte y, particularmente, su comportamiento eléctrico. Ese es el caso, por ejemplo, de la discusión sobre el exponente de transporte llevada a cabo en el Capítulo 5. En esos casos es necesario obtener, a partir de la geometría, las ecuaciones que describen el comportamiento físico del medio y resolverlas, tras lo cual pueden obtenerse los diferentes parámetros de transporte.

En esta sección se explican los detalles de la resolución del problema dinámico y la obtención de los parámetros de transporte fundamentales.

4.4.1 Asunciones Relativas al Problema de Transporte y Modelo Planteado

A continuación, se describirán las principales **asunciones y características del modelo** empleado para describir el comportamiento eléctrico del medio. Este punto se ha desarrollado en más detalle en la sección 4.1.5, por lo que se recomienda al lector acudir a la misma para una explicación más pormenorizada.

Este modelo de parámetros concentrados posee las siguientes características:

- a) El modelo eléctrico se considera **dominado por el contacto** dado que se asume que la resistencia de contacto es mucho mayor que la resistencia eléctrica de las partículas. Esta es una asunción adecuada para los nanocompuestos de interés y, por lo tanto, se emplea habitualmente en el modelado de los mismos [53,145,146]. Esta asunción se traduce, a la hora de construir la red eléctrica, en lo siguiente:
 - Los nodos de la red están constituidos por las partículas, que se consideran conductores perfectos.
 - Dos partículas que están en contacto geométrico (se interpenetran), se considera que están en contacto eléctrico no perfecto. Por tanto, esa conexión se modela como un elemento resistivo emplazado entre los dos nodos que representan a una y otra partícula.
- b) Se opta por un **modelo puramente resistivo del contacto**. Este enfoque, que es el más común para representar este tipo de medios [65,85,147,148], se emplea porque nuestro interés es fundamentalmente el comportamiento de dichos medios en régimen permanente en condiciones de corriente continua. No obstante, este mismo código permitiría obtener, con escasas modificaciones, el comportamiento estacionario en corriente alterna, sustituyendo la impedancia resistiva por una impedancia compleja (véase sección 4.4.3).

La asignación de esta resistencia puede hacerse de diferentes formas: asignando una resistencia de contacto uniforme, muestreando una distribución probabilística que reproduzca las condiciones reales del medio modelado, asignando la resistencia en función de la posición relativa entre las partículas (como modelo más fidedigno del efecto túnel), etc. El código desarrollado permite al usuario emplear cualquiera de estas estrategias y muchas otras.

- c) Los **bordes opuestos del dominio** se consideran **electrodos** entre los que se establece una **diferencia de potencial continua**. Las partículas que cortan los bordes del dominio se consideran en contacto perfecto con el electrodo correspondiente. Por tanto, la condición de contorno que se impone a estas partículas (que llamaremos *partículas frontera*) es la estar a la misma tensión que el electrodo con el que contactan.

4.4.2 Estructura General del Código de Resolución del Problema Dinámico

El problema dinámico se plantea sobre la red obtenida en la sección geométrica del código. De hecho, la resistencia de contacto ya se asigna en esa sección del código, puesto que es más eficiente asignarla en el momento de la comprobación del contacto entre partículas, ya que, en general, depende de variables geométricas calculadas en esa sección del código.

La resolución dinámica se centrará en las partículas que forman parte del clúster percolativo pues el resto no afectan al problema de transporte. Nótese que siempre se trabajará con un único clúster; si bien es cierto que pueden darse situaciones en que dos o más clústeres percolativos discurren paralelos, estas situaciones son tan improbables que no cuentan con significancia estadística.

Una vez seleccionadas las partículas del clúster percolativo, se resuelven tanto el problema de transporte en dirección horizontal como en dirección vertical. Es decir, se establece una diferencia de potencial entre los bordes verticales del dominio y se calculan los parámetros de transporte en dirección horizontal. Posteriormente, se hace lo propio en la dirección vertical. Estos cálculos solo se realizan si se verifica que hay percolación en esa dirección, en caso contrario, las corrientes y los valores de conductividad efectiva se fijan a 0.

Esto permite al usuario obtener los parámetros de transporte en ambas direcciones, algo que resulta especialmente útil en situaciones en que se tengan medios en que $\min(L_x, L_y) \gg \xi$, pues en esos casos podemos obtener las propiedades dinámicas límite a una determinada concentración empleando en el promediado tanto los valores dinámicos en dirección horizontal como vertical. Esta es una forma de generar dos datos para el promediado dinámico a partir de una única generación geométrica, que es un paso de alto coste computacional. Es por tanto una forma eficiente computacionalmente de converger a la esperanza matemática de dichas variables dinámicas. En estos casos, ha de cumplirse

que $\min(L_x, L_y) \gg \xi$ y, además, es aconsejable que el medio sea cuadrado o casi cuadrado, pues esto mejora la eficacia del método.

Finalmente, una vez resuelto el problema dinámico, se ofrecen al usuario diferentes posibilidades de visualización de la distribución de tensiones y corrientes en la red conductiva.

4.4.3 Resolución del Problema Dinámico

El modelo geométrico del medio permite obtener directamente una representación discreta del mismo en forma de red (representación de **parámetros concentrados** o *lumped-parameter model*, en inglés).

El comportamiento eléctrico de la red se rige por las *Leyes de Kirchhoff*, que se obtienen de aplicar las *Ecuaciones de Maxwell* a una red discreta.

Para escribir las ecuaciones que gobiernan nuestro sistema distinguiremos el caso de las partículas interiores, aquellas que no contactan con ningún límite de dominio, y partículas fronteras, aquellas que sí lo hacen.

La red eléctrica en el entorno de una partícula interior k puede verse en la Figura 4.25. En ella, cada partícula, al ser consideradas estas conductores perfectos, constituye un nodo de la red, separado de las partículas vecinas por una impedancia¹⁰⁸.

Aplicando la **Ley de Kirchhoff de las Corrientes** (consecuencia directa la aplicación de la Ley de Conservación de la Carga en un punto que no es ni fuente ni sumidero de carga) a cada partícula k interior al medio, obtenemos:

$$\sum_{i \in T(k)} i_{k,i} = 0, \quad (4.29)$$

donde $i_{k,i}$ es la corriente que fluye de la partícula k -ésima a la i -ésima, y $T(k)$ es el conjunto de partículas en contacto con la partícula k -ésima (véase la Figura 4.25 donde se muestra esta ecuación particularizada para la partícula k representada). Por la forma en que se almacena la información de la red en nuestro código, donde se dispone de un registro de los contactos entre partículas a través de la *Matriz de conductancias*, es más apropiado modelar el sistema a través de la Ecuación de Corrientes que la de Tensiones.

¹⁰⁸ En el esquema se muestra la impedancia particularizada para el caso de una resistencia pura, con su símbolo correspondiente, pues en los modelos desarrollados en esta Tesis se considera que entre partículas media una impedancia que solo tiene componente resistiva. De todos modos, en el caso de una impedancia compleja general, el esquema sería el mismo sustituyendo los símbolos resistivos por impedancias.

$$\sum_{i \in T(k)} i_{k,i} = i_{k,p} + i_{k,q} + i_{k,r} = 0$$

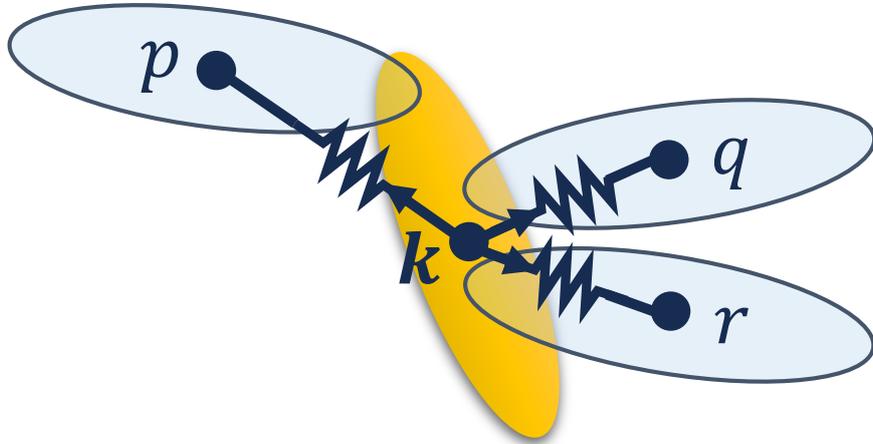


Figura 4.25. Esquema eléctrico en el entorno de una partícula interior k (resaltada en dorado) junto con la Ley de Kirchhoff de las Corrientes aplicada a esa partícula.

A partir de la Ec. 4.29, según la naturaleza del elemento eléctrico que empleemos para modelar el contacto entre partículas, se obtienen diferentes ecuaciones. En general, dicho elemento eléctrico podría ser tanto pasivo (resistencias, inductancias, condensadores o combinaciones de los mismos) o activos (como transistores). En nuestro caso se tratará de elementos puramente resistivos y, por tanto, a partir de la Ec. 4.29 y la Ley de Ohm:

$$\sum_{i \in T(k)} \frac{v_k - v_i}{R_{k,i}} = \sum_{i \in T(k)} (v_k - v_i) G_{k,i} = 0, \quad (4.30)$$

donde v_i es la tensión de la partícula i -ésima, y $R_{k,i}$ y $G_{k,i}$, son respectivamente, la resistencia y la conductancia existentes entre la partícula i -ésima y k -ésima ($G_{k,i} = R_{k,i}^{-1}$).

Nótese que, si se incluyen elementos como inductancias o condensadores al modelar el contacto entre partículas, para los cálculos de tensiones y corrientes en el régimen permanente senoidal, las ecuaciones conservarían la forma obtenida en el caso puramente resistivo. Por tanto, el desarrollo seguido aquí podría emplearse para obtener las ecuaciones en ese otro caso. La única diferencia sería que las variables (tensiones, corrientes e impedancias) serían números complejos, lo que haría que la Ec. 4.30 se desdoblase en dos, una para la parte real y otra para la parte imaginaria, duplicando consecuentemente el número de incógnitas del sistema lineal.

Dado que la *matriz de conductancias* cumple que $G_{k,i} = 0$ cuando $i = k$, la Ec. 4.30 puede escribirse:

$$\sum_{i=1}^{N_{int}} (v_k - v_i) G_{k,i} = 0 \quad (4.31)$$

$$\Leftrightarrow v_k \sum_{i=1}^{N_{int}} G_{k,i} - \sum_{i=1}^{N_{int}} v_i G_{k,i} = 0 ,$$

donde N_{int} es el número de partículas interiores. O de forma equivalente:

$$\sum_{i=1}^{N_{int}} C_{k,i}^{int} v_i = 0 \quad C_{k,i}^{int} = \begin{cases} -G_{k,i} & \text{si } k \neq i \\ \sum_{j=1}^{N_{int}} G_{k,j} & \text{si } k = i \end{cases} \quad (4.32)$$

siendo siempre k una partícula interior al sistema. De aquí obtenemos N_{int} ecuaciones, tantas como partículas interiores al sistema haya en el medio.

Para las partículas frontera, como se las considera en contacto perfecto con los electrodos, la condición que se obtienen para cada partícula frontera j sería:

$$v_j = V_{elec}(j) , \quad (4.33)$$

donde V_{elec} es la tensión a la que se encuentra el electrodo en contacto con la partícula. Obtendremos N_{front} ecuaciones de esta forma, una por cada partícula frontera.

Las ecuaciones 4.32 y 4.33 constituyen un sistema lineal de N ($N = N_{int} + N_{front}$) ecuaciones, con N incógnitas que serán las tensiones en cada partícula (nodo de la red). La expresión matricial de este sistema sería:

$$C\mathbf{v} = \mathbf{b} , \quad (4.34)$$

donde C es la *matriz de coeficientes*:

$$C_{k,i} = \begin{cases} -G_{k,i} & \text{si } k \text{ interior y } k \neq i \\ \sum_{i=1}^N G_{k,i} & \text{si } k \text{ interior y } k = i \\ 0 & \text{si } k \text{ frontera y } k \neq i \\ 1 & \text{si } k \text{ frontera y } k = i \end{cases} \quad (4.35)$$

Y \mathbf{b} es el *vector de términos independientes*, tal que:

$$b_k = \begin{cases} V_{elec}(k) & \text{si } k \text{ frontera} \\ 0 & \text{si } k \text{ interior} \end{cases} \quad (4.36)$$

Con esto, el **campo de tensiones**¹⁰⁹ se obtiene resolviendo el sistema planteado en la Ec. 4.34:

$$\mathbf{v} = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{b}. \quad (4.37)$$

Este sistema lineal planteado en la Ec. 4.34 se resuelve aplicando la *factorización LU*. Aunque existen métodos iterativos de resolución de sistemas lineales que podrían ser más eficientes computacionalmente, se ha preferido optar por este método directo que será más robusto¹¹⁰ ante potenciales números de condición altos. No se considera fundamental optimizar tiempos de cómputo en esta operación porque su coste es despreciable con respecto al tiempo de ejecución del código completo¹¹¹.

A partir del campo de tensiones, es directo obtener el **campo de corrientes**. Para conexiones interiores al sistema (conexiones entre dos partículas), la expresión utilizada sería:

$$i_{k,i} = (v_k - v_i) G_{k,i} \quad i, k = 1, 2, \dots, N \quad (4.38)$$

En el caso de conexiones con la frontera del dominio, las denotamos por el subíndice asociado al número de partícula que actúa como etiqueta:

$$i_k = \sum_{i=1}^N i_{k,i} \quad \forall k \in P_{front} \quad (4.39)$$

donde i_k es positiva cuando fluye desde el electrodo a la k -ésima partícula.

Una vez se dispone de la distribución de tensiones y corrientes en la red, pueden obtenerse tanto la distribución estadística de las corrientes en la misma, como una serie de **parámetros globales de la red** (variables dinámicas y geométrico-dinámicas). Explicaremos los cálculos para el caso de conducción entre los límites izquierdo y derecho del dominio, como ejemplo, dado que la metodología es análoga en el caso de conducción entre los límites inferior y superior.

En términos de **coste computacional**, tanto la resolución de las ecuaciones de Kirchhoff como el resto de las operaciones que permiten obtener las variables dinámicas y geométrico-dinámicas que se describen a continuación tienen un coste computacional muy bajo, en el entorno de los segundos en un PC convencional y para medios de grandes dimensiones y altas concentraciones. Por tanto, su coste es totalmente despreciable al lado del de la generación del medio y cómputo de variables geométricas

¹⁰⁹ Obviamente, este campo viene dado por las tensiones en cada partícula, es decir, es una versión discreta de la habitual concepción continua de los campos de tensiones.

¹¹⁰ En términos de precisión conviene recordar que se ha empleado una representación de coma flotante de precisión doble (64 bits).

¹¹¹ Esto queda claro simplemente considerando el dato ya comentado de que el tiempo de cómputo de toda la parte dinámica es alrededor de dos órdenes de magnitud menor que el de la parte de generación geométrica del medio.

y topológicas, que sí tiene costes computacionales altos (alrededor de dos órdenes de magnitud mayores a los de la resolución del problema dinámico).

Distribución de corrientes

La distribución de corrientes está disponible a partir de la matriz de corrientes (con elementos $i_{k,i}$ y el vector i_k). El interés se centra en la magnitud de las corrientes y por tanto se tomarán los valores absolutos.

El código calcula tanto la media como la desviación típica de la distribución de magnitudes de corriente.

Conductancia y conductividad efectivas de la red

La conductancia de la red viene dada por la expresión:

$$G_e = \frac{I_{izq}}{V_{izq} - V_{dcha}}, \quad (4.40)$$

con

$$I_{izq} = \sum_{k \in B_{iz}} i_k, \quad (4.41)$$

donde B_{iz} es el conjunto de partículas que limita con el borde izquierdo (listado ya obtenido en la generación geométrica del medio).

La conductividad eléctrica efectiva¹¹² se obtiene a partir de la conductancia y la geometría del medio:

$$\sigma = \sigma_e = g_e = G_e \frac{L_x}{L_y}. \quad (4.42)$$

Densidad de partículas y enlaces

El cálculo de la densidad de partículas resulta directo a partir de la definición,

$$n = \frac{N}{L_x L_y}, \quad (4.43)$$

y del recuento de partículas introducidas en el medio (N).

¹¹² Denota habitualmente en el contexto de la teoría de la percolación por: g_e , σ_e , o simplemente, σ (siendo esta última probablemente la más habitual).

Por lo que respecta al cálculo de la densidad de enlaces, el cálculo del número total de estos N_j se hace a partir de la Matriz de conductancias, definida con anterioridad. El número de elementos no nulos por encima de la diagonal en esa matriz es N_j (j del inglés *junctions*, enlaces). Con esto, puede obtenerse:

$$n_j = \frac{N_j}{L_x L_y}. \quad (4.44)$$

Nótese que, aunque desde las partículas frontera circula corriente hacia los electrodos, esta conexión no se considera un enlace, puesto que las partículas frontera se considera que están en contacto perfecto con los electrodos y que, por tanto, son parte de éstos. Consecuentemente, el recuento del número de enlaces no considera dichas conexiones.

Densidad de partículas y enlaces en la columna vertebral del clúster

El conjunto de partículas y enlaces a través de los cuáles circula corriente se considera la *columna vertebral* del clúster percolativo. El concepto de columna vertebral del clúster surgió en el dominio de la percolación en retícula (véanse secciones 3.1 y 3.2), pero la extensión de dicho concepto a modelos de percolación continua como el presentado en este trabajo es natural.

Por tanto, la condición de pertenencia a la columna vertebral del clúster puede expresarse como:

$$i_{k,i} \in B \iff |i_{k,i}| > 0, \quad (4.45)$$

donde B es el conjunto de enlaces que pertenecen a la columna vertebral del clúster (*backbone*, en inglés).

En el código se incluye un factor $F_B \in [0,1]$ que permite relajar la condición anterior. La nueva definición sería entonces:

$$i_{k,i} \in B \iff |i_{k,i}| > F_B \cdot I_{max}, \quad (4.46)$$

donde I_{max} es la mayor corriente en valor absoluto que circula por un enlace en el medio.

Se le da al usuario libertad para relajar esta condición puesto que, si bien la definición estricta de columna vertebral sería la obtenida para $F_B = 0$, en la práctica, un usuario puede estar interesado en redefinirla obviando los enlaces por los que fluyan corrientes muy pequeñas, por su escasa importancia en el comportamiento eléctrico del medio. En la Figura 4.26 se representa una distribución de frecuencias de magnitudes de corriente (normalizadas por I_{max}), donde puede verse la forma típica de estas en medios percolativos, siguiendo una ley potencial negativa. El usuario podría entonces decidir no considerar las corrientes por debajo de cierto porcentaje de la corriente máxima, por considerarlas de poca importancia en el transporte global a través de medio, lo que sin embargo podría modificar considerablemente el recuento por la acumulación de enlaces con bajos niveles de corriente.

Por lo que respecta a las partículas, en los modelos tradicionales discretos de percolación nodal (los nodos son el equivalente discreto a las partículas) no era habitual definir una columna vertebral. Esto es así porque la columna vertebral solía definirse en medios percolativos discretos donde se producía un fenómeno de transporte (típicamente eléctrico, o de masa, como ocurre en el flujo en medio poroso), y en estos casos en redes discretas suele ser más conveniente emplear modelos de enlace (*bond percolation*, en inglés), en lugar de modelos nodales o de nudos (*site percolation*).

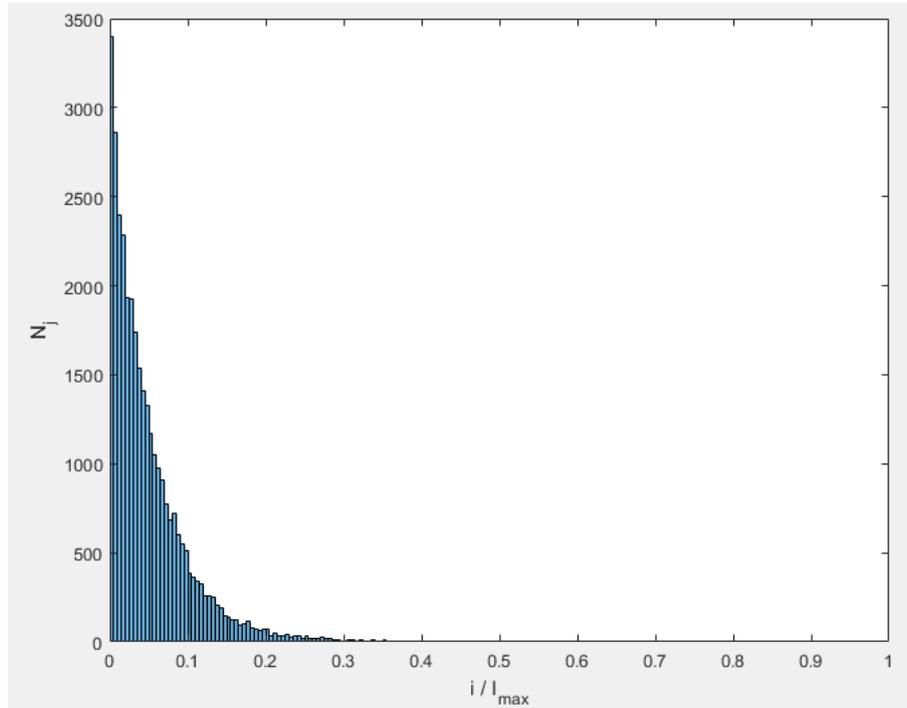


Figura 4.26. Distribución de valores de corrientes de enlace (normalizadas por la corriente máxima en el sistema). La forma de la distribución mostrada es la típica de este tipo de sistemas percolativos.

Sin embargo, en un problema en percolación continua es de gran interés conocer la cantidad de partículas que forman parte de la red conductiva, con independencia de si la relación R_j/R_p hace al medio más asimilable a un modelo discreto de enlaces o nudos.

La definición estricta para que una partícula forme parte de la columna vertebral sería que circule corriente por ella, esto es, que por alguno de sus enlaces circule corriente. En analogía con el caso de los enlaces, aquí también se emplea una definición que permite relajar la condición de pertenencia a la columna vertebral. Se dirá que una partícula pertenece al clúster si al menos dos de las corrientes que entran o salen de esta son superiores en magnitud a $F_B \cdot I_{max}$ (o, expresado de otra forma, si la partícula se conecta con al menos otras dos por medio de enlaces pertenecientes a la columna vertebral).

En base a estas definiciones puede hacerse un recuento del número de enlaces y partículas en la columna vertebral, y pueden obtenerse las respectivas densidades:

$$n_j^B = n_j^I = \frac{N_j^B}{L_x L_y}, \quad n^B = n^I = \frac{N^B}{L_x L_y}. \quad (4.47)$$

La notación n_j^I, n^I es la referida a la columna vertebral, indicando el superíndice I que son partículas o enlaces por los que circula corriente, y se usa en algunas publicaciones [10,65].

Fracción de enlaces en la columna vertebral

Existen dos formas de expresar esta fracción, según se refiera a la fracción respecto al número total de enlaces en el dominio (X_T^B) o respecto al número de enlaces en el clúster percolativo (X^B) [93].

$$X_j^{B-T} = \frac{N_j^B}{N_j}, \quad X_j^B = \frac{N_j^B}{N_j^{clus}}. \quad (4.48)$$

donde N_j^{clus} es el número de partículas en el clúster percolativo.

La primera aporta una visión global sobre el medio, informando del número de conexiones entre partículas por las que realmente fluye electricidad; mientras que la segunda describe la estructura conectiva del clúster percolativo, que en el entorno del umbral de percolación tiene estructura fractal. Como se ha explicado en el Capítulo 3, esta estructura fractal guarda relación con el hecho de que esta magnitud presenta un comportamiento invariante de escala (ley potencial) en el entorno del umbral de percolación. Una ley potencial cuyo exponente, β_B , se ha demostrado insensible en muchos casos a los detalles microscópicos del sistema, dependiendo únicamente de la dimensionalidad de este (es decir, se trata de otro exponente universal).

Como podremos demostrar más adelante, X_j^{B-T} , también sigue una ley potencial en el entorno del umbral.

Fracción de partículas en la columna vertebral

Tradicionalmente, dado que en problemas de percolación nodal no solía definirse la columna vertebral, los manuales clásicos no definen la fracción de partículas en la columna vertebral. En este caso, y dada su relevancia en percolación continua, se calculan dichas magnitudes, cuya definición es:

$$X_{\square}^{B-T} = \frac{N^B}{N}, \quad X_{\square}^B = \frac{N^B}{N_{\square}^{clus}}. \quad (4.49)$$

Densidad de red bonds

Un enlace se considera *red bond* o enlace al rojo cuando cualquier camino conductor que conecta los dos electrodos opuestos pasa necesariamente por él. Como consecuencia, su ruptura hace que se viole la condición de percolación y que no circule corriente por el clúster. Por esto se les llama también

enlaces de conexión única (*singly-connected bonds* en inglés). En cuanto al término *red bond*, se emplea porque en una red de resistencia de enlace constante estos serían los enlaces que más potencia disiparían por Efecto Joule, y en consecuencia, los más calientes [94].

Los *red bonds* pueden definirse entonces según la condición topológica antes comentada, o según una condición eléctrica derivada de la primera. En el código desarrollado se emplea la segunda condición. La condición eléctrica para ser *red bond* es que toda la corriente que entra en el sistema debe pasar a través de ese enlace, que puede expresarse como:

$$\begin{aligned} i_{k,i} \in RB & \Leftrightarrow i_{k,i} = I_{izq} \\ i_k \in RB & \Leftrightarrow i_k = I_{izq} , \end{aligned} \quad (4.50)$$

donde RB es el conjunto de enlaces que se consideran *red bonds*, e I_{izq} la corriente total que entra al sistema.

De forma análoga a casos anteriores, en el código se incluye un factor $F_{RB} \in (0, 1]$, que permite al usuario relajar la condición, empleando por tanto la siguiente definición:

$$\begin{aligned} i_{k,i} \in RB & \Leftrightarrow i_{k,i} \geq F_{RB} \cdot I_{izq} \\ i_k \in RB & \Leftrightarrow i_k \geq F_{RB} \cdot I_{izq} . \end{aligned} \quad (4.51)$$

La razón para dar al usuario la opción de relajar la condición es, en primer lugar, permitir ajustar valores próximos a 1 pero no exactamente 1, para poder hacer la condición insensible a pequeños errores numéricos; en segundo lugar, porque en la práctica un usuario podría estar interesado en contabilizar los enlaces más relevantes en el sistema, pero no reduciéndose únicamente a los que son estrictamente *red bonds*.

El código calcula el número total de *red bonds* (N_j^{RB}) y lo emplea para calcular la densidad de éstos, que se define como:

$$n_j^{RB} = \frac{N_j^{RB}}{L_x L_y} . \quad (4.52)$$

4.4.4 Representación de Variables Dinámicas

En esta subsección se explicarán las opciones de representación de variables dinámicas disponibles en el código desarrollado. Se empleará una realización de un medio con las mismas características geométricas (tanto a nivel de partícula como de dominio computacional) que los empleados en la sección 4.2.8ii:

- semieje mayor (a) 200 y excentricidad (e) 0,9428 ($r = 3$),

- $L_x = L_y = 60.000$,

y con una concentración $\phi = 1,005 \phi_c = 0,5653$. En la Figura 4.27 se representa dicho medio.

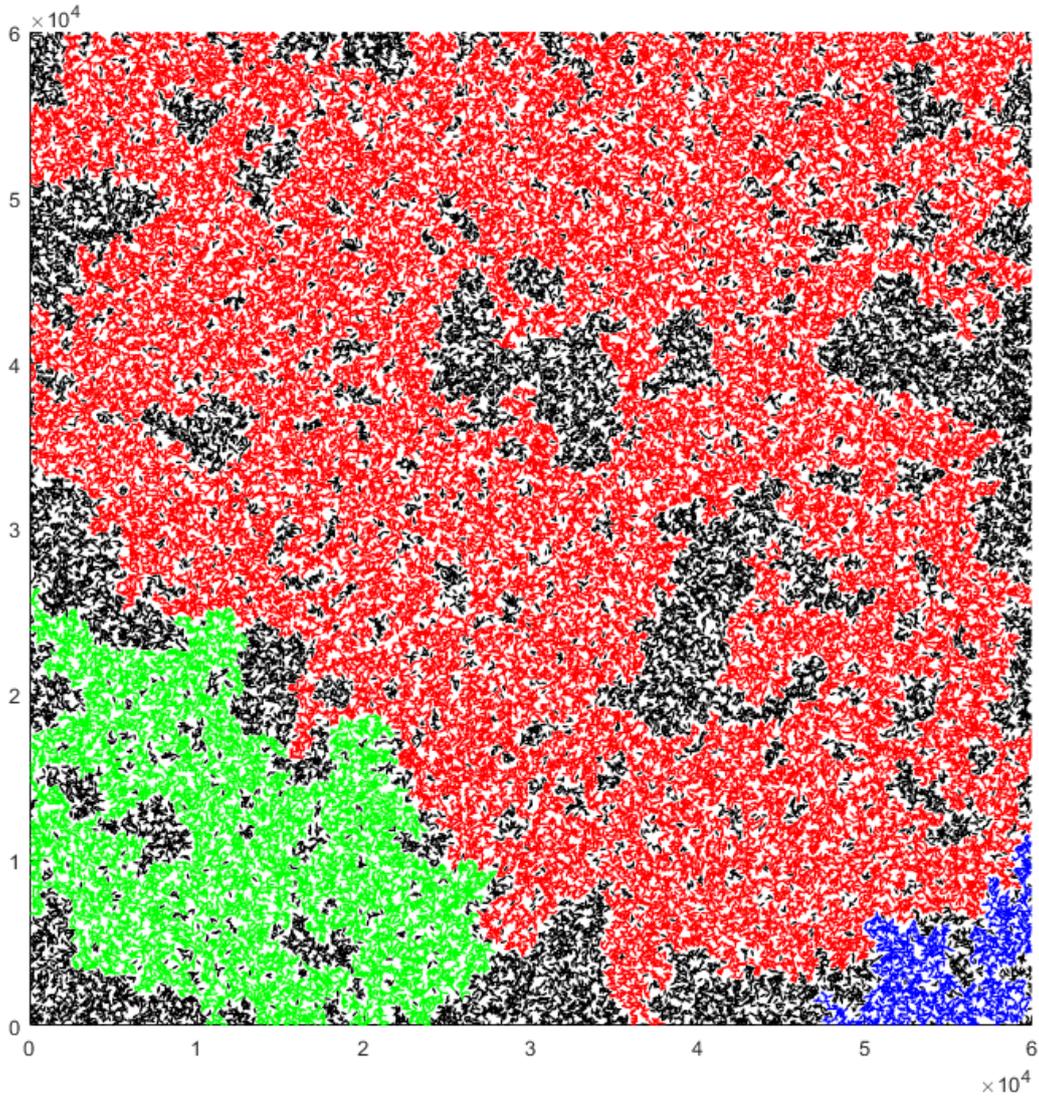


Figura 4.27. Medio percolativo empleado para ejemplificar las opciones de visualización de variables dinámicas ($a = 200$, $e = 0,9428$, $L_x = L_y = 60.000$, $\phi = 1,005 \phi_c$).

i Representación de tensiones

El código desarrollado proporciona al usuario la posibilidad de obtener una representación de la distribución de tensiones en el espacio. Existe una variable de control que permite indicar a la función que realiza los cálculos dinámicos si se desea obtener la representación o no. Esto es de utilidad, porque en medios grandes, donde el número de partículas es alto, el coste computacional de la representación y la memoria que consume la visualización de la imagen es relevante; por tanto, cuando se pretenden realizar un gran número de realizaciones de MC para obtener valores promedios, tiene sentido no

representar los medios o representar uno entre un buen número de realizaciones, solo a modo de control.

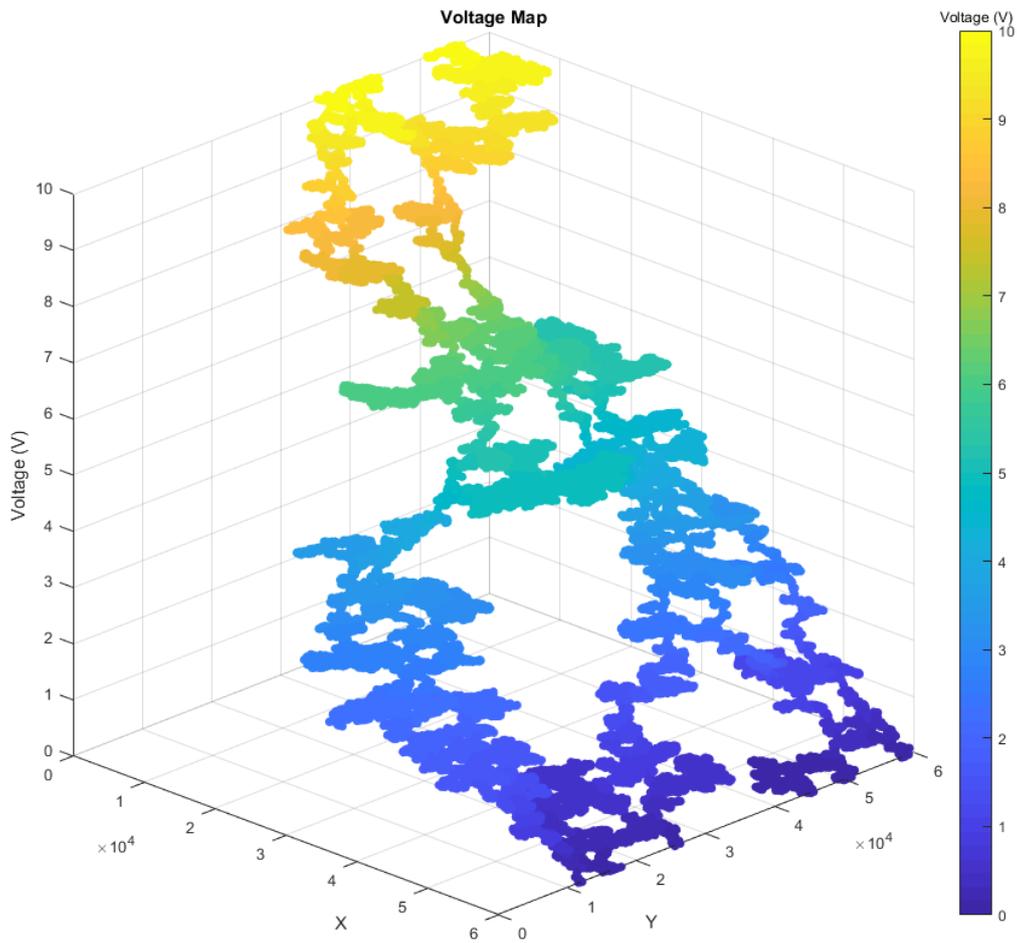


Figura 4.28. Representación 3D de la distribución de tensiones cuando los electrodos se establecen en los márgenes izquierdo y derecho del medio representado en la figura anterior. En el electrodo izquierdo se impone una tensión de 10 V mientras que en derecho se establece una tensión de 0 V.

Se ha optado por incluir una representación de nube de puntos en 3D de la distribución de tensiones, de forma que cada partícula en el clúster percolativo es representada por un punto en ese gráfico con coordenadas (c_x, c_y, v) , donde c_x y c_y representan el centro de la elipse, y v su tensión. Para facilitar la interpretación en 3D y permitir la representación en 2D (proyectando en el plano XY), el color de la partícula se asigna en función de la tensión a la que esta se encuentra.

En la Figura 4.28 se muestra la representación 3D de la distribución de tensiones para el medio representado en la Figura 4.27 y que consta de elipses con una geometría idéntica al de los casos

estudiados en la sección 4.2.8ii, donde los bordes izquierdo y derecho se establecen como electrodos, fijando el primero a potencial 10 V y el segundo a potencial 0 V¹¹³.

En la Figura 4.29 se muestra la proyección de dicho gráfico en el plano XY, lo que permita obtener una representación sencilla pero completa de cómo se distribuyen las tensiones en el medio.

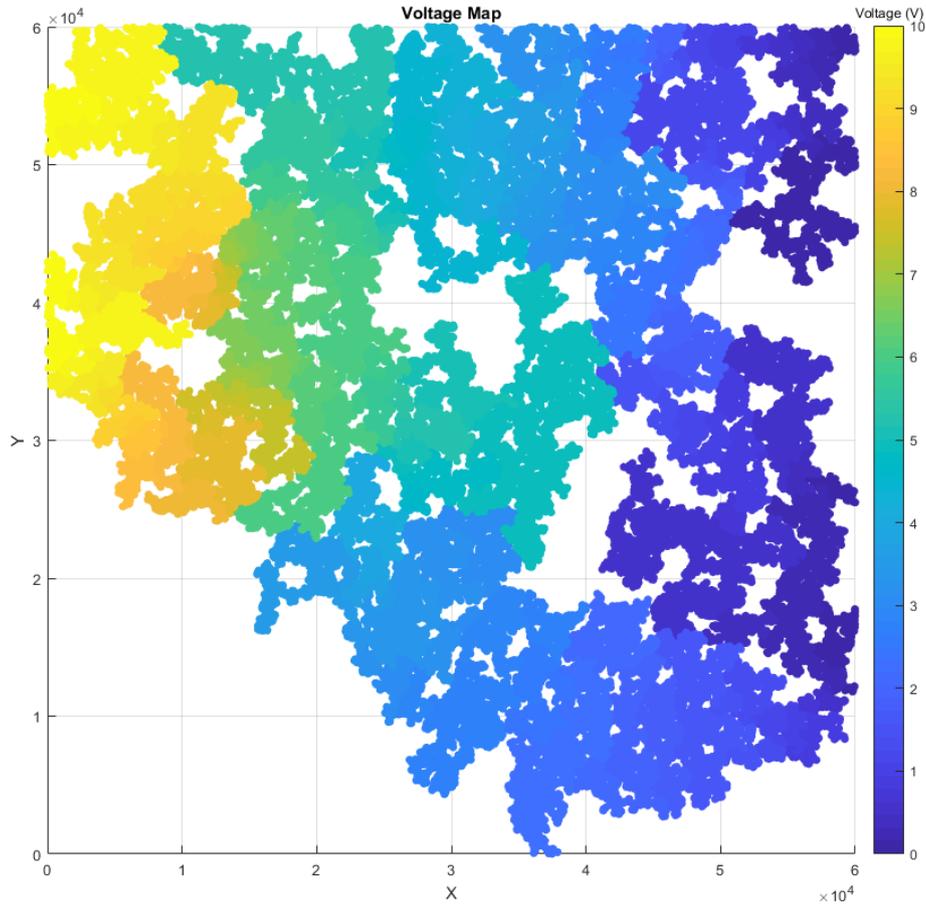


Figura 4.29. Representación 2D de la distribución de tensiones cuando los electrodos se establecen en los márgenes izquierdo y derecho del medio representado en la Figura 4.27. En el electrodo izquierdo se impone una tensión de 10V mientras que en derecho se establece una tensión de 0V.

Ambas figuras permiten identificar algunos elementos esperables en la distribución de tensiones de un medio como el estudiado:

- Las partículas en contacto con los electrodos comparten su tensión.
- En general se observa una disminución gradual de la tensión de izquierda a derecha.

¹¹³ Análogamente podría representarse el campo de tensiones para el caso en que los electrodos son los extremos superior e inferior del medio. Se ha optado por representar en esta explicación solo uno de los dos casos en pro de no alargar excesivamente la sección, aunque el código calcula ambos, como ya se ha explicado previamente.

- Hay zonas contiguas en el aglomerado percolativo donde la transición de la tensión no es gradual sino drástica. Esto se debe a que entre esas zonas no hay conectividad "directa" (existe un espacio que las separa, aunque no se pueda apreciar a menos que se use una mayor magnificación) y, por tanto, no hay corriente fluyendo entre ellas. Obviamente, sí estarán conectadas "indirectamente" a través del aglomerado, pero por un camino mucho más largo.
- Existen zonas donde la tensión es muy uniforme, esto se debe a que o bien no circula corriente o la corriente que circula es muy baja.
- Se observan todos los huecos que tiene el aglomerado percolativo que también se observan en la Figura 4.27.

ii **Representación de corrientes**

Otro aspecto dinámico que resulta útil representar es cómo se distribuyen las corrientes en el medio, que permite describir el campo de corrientes en el mismo.

Para representar este campo de corrientes de forma simplificada se ha escogido hacerlo a través de una red conductiva en la que los nodos de la red se sitúan en los centros geométricos de las partículas y los enlaces conectan partículas entre las que existe flujo de corriente eléctrica (es decir, entre las que existe un contacto eléctrico por el que circula una corriente no nula).

Además, se permite al usuario establecer un umbral por debajo del cuál, aunque exista una corriente fluyendo entre esas dos partículas, el enlace no se representa. Este umbral se fija como un determinado porcentaje de una corriente de referencia (que controlará otros aspectos de la representación como se comentará más adelante). El usuario fija tanto el valor del porcentaje como el valor de la corriente de referencia. Esta corriente de referencia queda a criterio del usuario según sus intereses, pero dos valores bastante razonables, serían la corriente total que entra al sistema y la corriente máxima que circula por el mismo.

El establecimiento de este umbral permite evitar el impacto de pequeños errores numéricos que podrían estimar corrientes muy bajas, pero no nulas, entre partículas conectadas eléctricamente (en contacto), que estarían en situación de equipotencialidad. Esto es un hecho que ocurrirá con muy baja probabilidad. Por otro lado, por la forma en que se realizan los cálculos, nunca se asignará corrientes entre partículas no conectadas eléctricamente.

La otra razón es para reducir la complejidad de ciertos diagramas de corrientes, puesto que, en medios grandes a alta concentración de partículas, el número de conexiones totales y su densidad espacial puede ser tan grande que dificulte la visualización o que la construcción de la imagen tenga un coste computacional (y un consumo de memoria) demasiado grande. Fijando el umbral el usuario puede dejar de representar un buen número de enlaces de poca importancia, manteniendo la representación de aquellas regiones de la red más relevantes para el transporte.

Finalmente, a los enlaces se les asigna un color en función de la corriente que circula por los mismos. Concretamente, variará desde el azul oscuro hasta el rojo, según un mapa de colores *jet*, recorrido linealmente en función del porcentaje respecto a la corriente de referencia fijada por el usuario, estando el máximo en el 100% y el mínimo en el 0%.

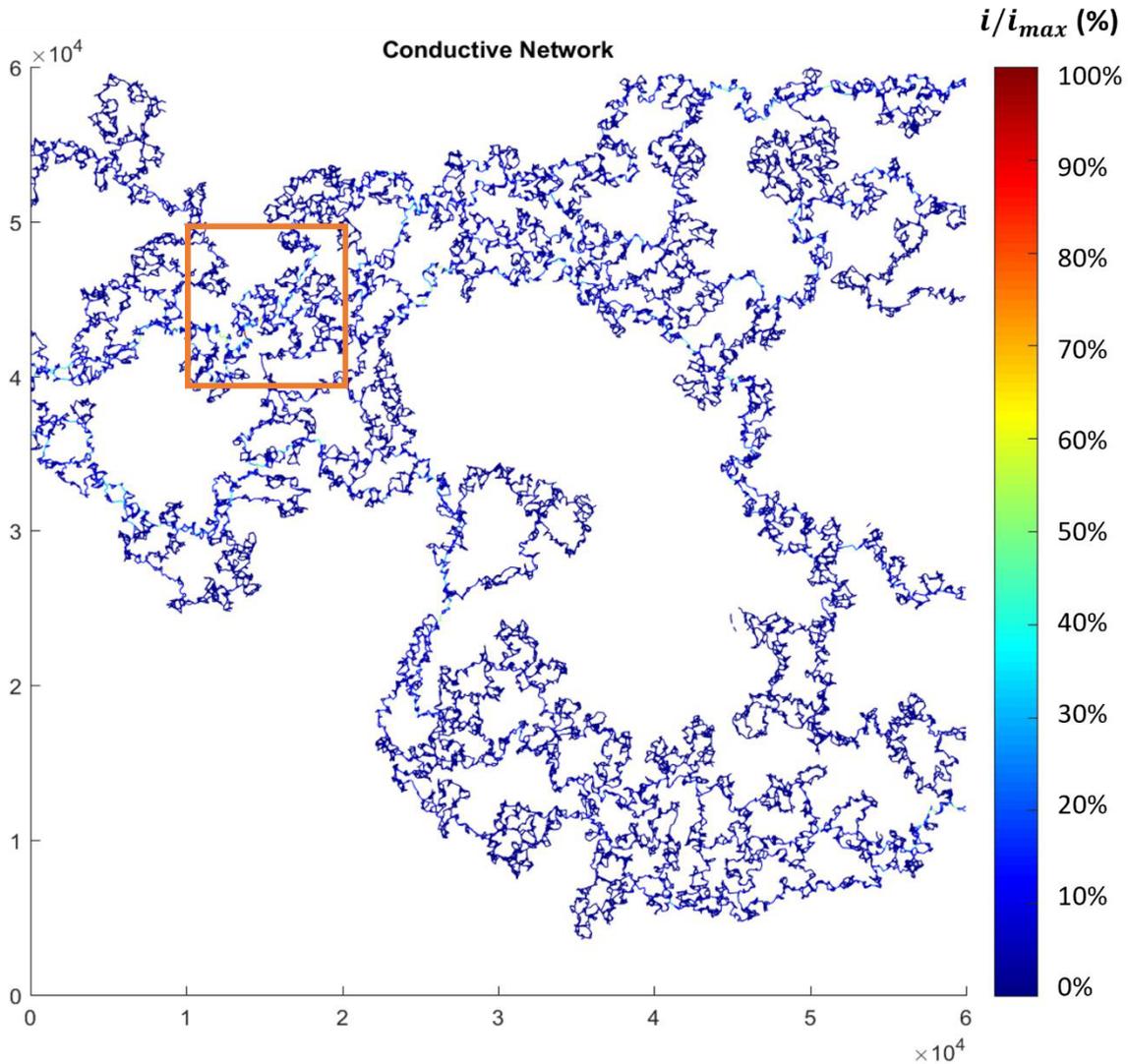


Figura 4.30. Representación de la distribución de corrientes en un medio con la geometría mostrada en la Figura 4.27. Se ha establecido un umbral de corte de 0,01% de la corriente máxima que circula por el sistema. La escala de colores representa la magnitud de la corriente circulante en términos porcentuales respecto a la corriente máxima en el sistema.

En la Figura 4.30 se representa la red conductiva que se forma en el sistema representado en la Figura 4.27, cuando se establece una corriente de corte del 0,01% de la corriente de referencia, que en este caso se tomó la máxima que circula por algún enlace en el sistema. Se observan huecos considerablemente mayores que los que tiene el aglomerado en sí, esto lo que significa es que la columna vertebral efectiva cuando se establece una corriente de corte del 0,01% de la corriente de referencia, es mucho menor que el clúster percolativo completo. Esto se debe a dos cuestiones: por un

lado, existen zonas del clúster que por la configuración de mismo quedan aisladas eléctricamente¹¹⁴, es decir, por las que no circulará corriente (se observará una tensión constante en toda la región conectada); por otro lado, existen zonas por las que, sin estar totalmente aisladas, circula una cantidad de corriente muy pequeña (se verá una tensión casi constante en toda la región conectada). Todo esto implica que una gran parte de la corriente que fluye por el aglomerado en realidad lo hace por un subconjunto de este bastante reducido. Esto es razonable, teniendo en cuenta lo cerca del umbral de percolación que está esta concentración.

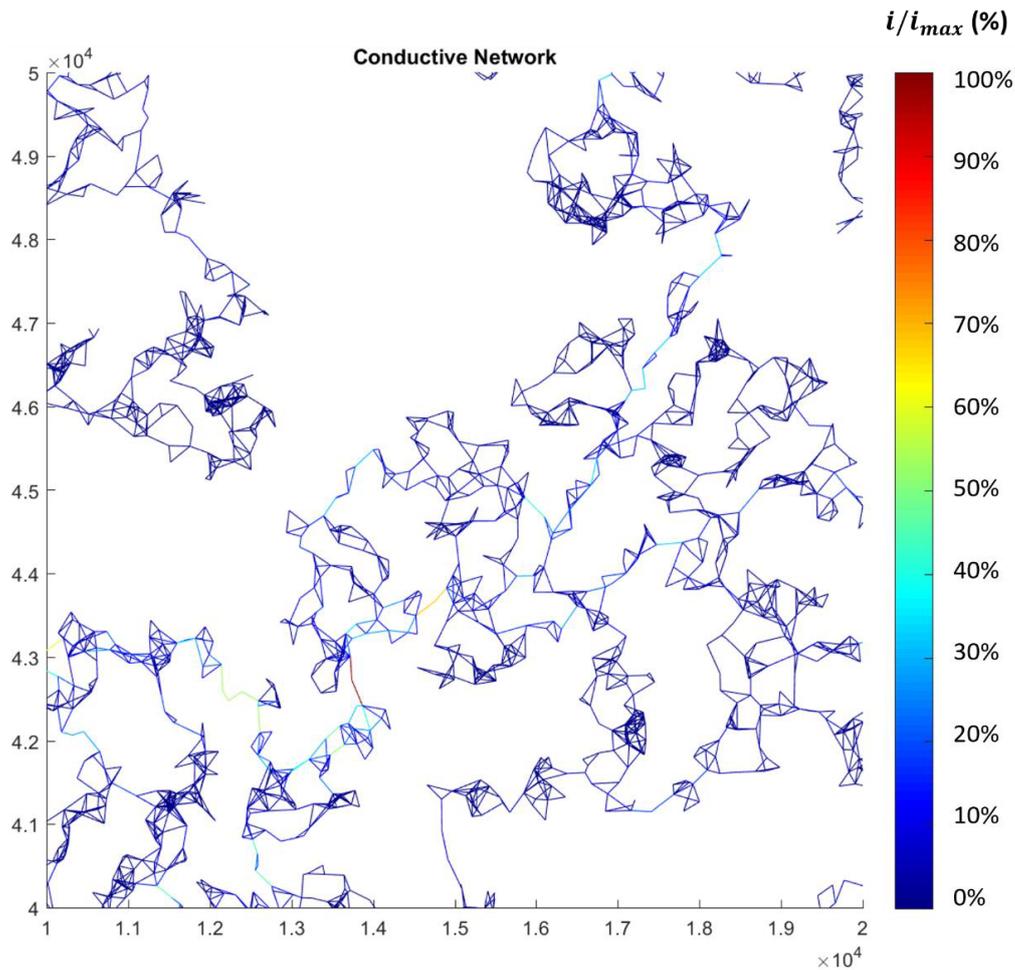


Figura 4.31. Representación ampliada de la región recuadrada en la Figura 4.30, correspondiente con la región $[10000; 20000] \times [40000; 50000]$ de la misma. En esta región se encuentran los enlaces que transportan más corriente de todo el sistema.

Obviamente, la columna vertebral según la definición clásica, que incluye todos los enlaces por los que fluye una corriente no nula, comprendería una proporción mayor del clúster percolativo, pero es más representativa de la dinámica real del sistema esta representación con una corriente de corte pequeña

¹¹⁴ No tienen un camino de entrada y otro de salida de la corriente, o si los tienen, están a la misma tensión.

pero no nula. Además, el coste computacional y de memoria gráfica de representar todos los enlaces entre partículas podría hacer la imagen no manejable en un PC convencional¹¹⁵.

Otro aspecto interesante y esperable es que las zonas donde se observan huecos en la Figura 4.30 son zonas donde no hay casi variación de tensión según la Figura 4.29, algo lógico cuando la corriente circulante es casi nula.

Por último, en la Figura 4.31 puede verse ampliada la zona recuadrada en la figura anterior (concretamente la región [10.000; 20.000] x [40.000; 50.000]). En esta imagen se observa con mayor claridad los detalles de la red eléctrica. Pueden distinguirse varios enlaces con niveles altos de corriente y, concretamente, dos enlaces en serie por los que circula la máxima corriente en el medio (que es a su vez la elegida como de referencia para la representación, lo que explica el color granate, correspondiente con el 100% de la corriente de referencia). Como cabe esperar, esta es una zona donde la red no consta de paralelos cercanos, lo que hace que una gran cantidad de la corriente total que entra al nanocompuesto se concentre en esos enlaces.

¹¹⁵ La generación de esta imagen, una vez disponibles todos los parámetros geométricos y dinámicos ha sido de casi 2 horas en un PC convencional.

4.5 CÓMPUTO DE UMBRALES DE PERCOLACIÓN Y DEL EXPONENTE DE TRANSPORTE

El código explicado en las secciones anteriores permite generar medios percolativos formados por inclusiones elípticas, obtener sus descriptores geométricos fundamentales, y resolver el problema de transporte eléctrico, obteniendo consecuentemente sus parámetros dinámicos.

Teniendo este código, es posible implementar metodologías para el cálculo del **umbral de percolación** y el **exponente de transporte**, que en ambos casos se basaran en la generación de sucesivas realizaciones de Monte Carlo (MC) y la ejecución de ciertos cálculos sobre la distribución de resultados obtenida. En esta sección se repasan brevemente los detalles de implementación de estas metodologías en lo tocante al código numérico. Las razones teóricas dentro de la Teoría de la Percolación para emplear estos procedimientos de MC se han dado en el Capítulo 3 (secciones 3.3.3 y 3.3.4); mientras que un ejemplo con resultados de estas metodologías aplicada al caso de elipses con diferentes excentricidades puede encontrarse en el Capítulo 5 (sección 5.3).

4.5.1 Metodología de Cómputo de Umbrales de Percolación

Como se ha explicado en la sección 3.3.4 la estrategia para obtener valores de umbral de percolación en medios infinitos (conocido como equilibrio termodinámico) es el empleo de técnicas de escalado finito.

Existe diferentes formas de definir un umbral de percolación en medio finito; a partir del cual puede obtenerse luego el valor de medio infinito. En la mencionada sección del Capítulo 3 se explica que en esta Tesis se ha optado por seguir las recomendaciones recogidas en [107], y que se basan en el cálculo de la curva de probabilidad de percolación en función de la concentración y el tamaño del medio, $\Pi(\eta, L)$. Tras eso, a partir del ajuste de la curva de probabilidades a una ley de la forma: $\{1 + \text{erf}[(p - p_c(L))/\Delta(L)]\}/2$, puede obtenerse $p_c(L)$, y luego, aplicando técnicas de escalado finito obtener p_c (se recomienda al lector la revisión de la sección 5.3 si desea ver la metodología aplicada).

En consecuencia, lo que es necesario obtener numéricamente es la curva $\Pi(\eta, L)$ para varios tamaños de dominio L . La forma de realizar esto es, para cada tamaño de dominio:

- 1) Seleccionar un conjunto de concentraciones en el rango donde se produce la transición (en las zonas donde la sigmoide se estabiliza, no resulta útil obtener datos). En el caso del ejemplo mostrado en la Figura 4.32, el rango elegido fue $\eta = [0,8; 1,6]$.

- 2) Para cada concentración, realizar un gran número¹¹⁶ de simulaciones de MC en las que únicamente se genera el medio y se comprueba si hay percolación. La probabilidad de percolación a esa concentración y ese tamaño de medio, $\Pi(\eta, L)$, puede aproximarse por la proporción de realizaciones de MC en la que se ha producido percolación.

A la hora de definir si se ha producido percolación o no, pueden establecerse, al menos, tres criterios:

- considerar que hay percolación si se esta se ha producido en una de las direcciones espaciales (izquierda-derecha o arriba-abajo) elegida previamente,
- considerar que hay percolación cuando al menos se ha producido en una de las dos direcciones,
- o solo cuando lo ha hecho en ambas.

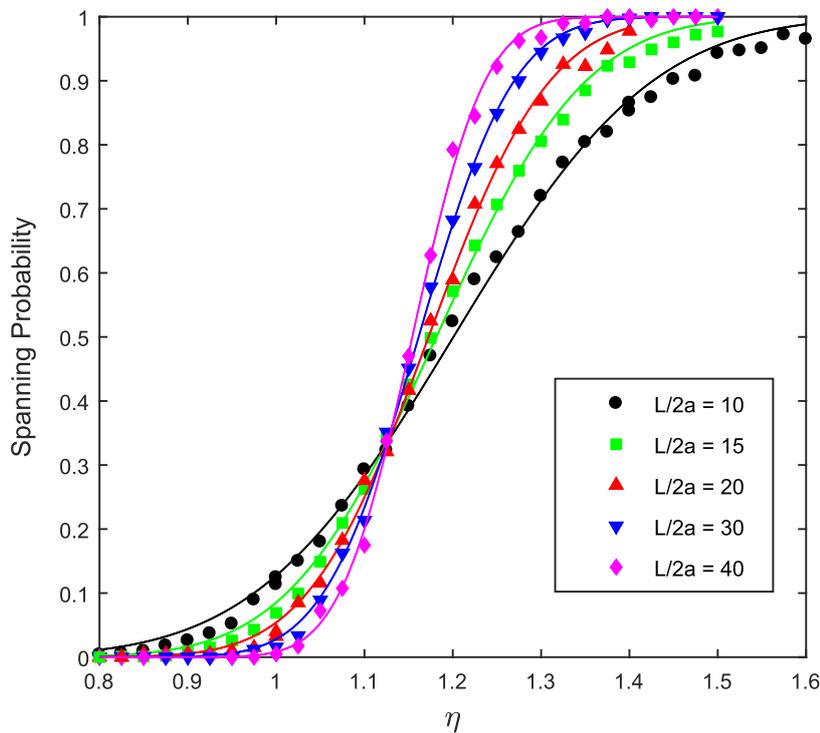


Figura 4.32. Probabilidad de percolación para el caso $e = 0$ para diferentes tamaños de dominio ($L/2a$). Los datos puntuales se corresponden con los resultados de las simulaciones de MC, mientras que las líneas sólidas representan el mejor ajuste a la ecuación $\{1 + \text{erf}[(p - p_c(L))/\Delta(L)]\}/2$.

En los resultados mostrados en el Capítulo 5, se empleó el tercer criterio, pues permite obtener una buena robustez (al ser una condición más exigente, los resultados muestrales convergen más rápido a la probabilidad de percolación, es decir se necesita un número menor de simulaciones de MC para acercarse al valor real de la distribución) sin incrementar mucho el coste computacional de cada

¹¹⁶ El número de ellas dependerá de la concentración y del tamaño del medio. Serán necesarias más, cuanto más cerca del umbral de percolación esté la concentración a estudio, y cuanto más pequeño sea el medio. Como ejemplo, en las simulaciones realizadas se han llegado a realizar 2000 realizaciones de MC por concentración y tamaño de medio.

simulación, pues el principal coste es el de generar el medio y tener la distribución de clústeres. Teniendo esto, la comprobación final de percolación en cada dirección es muy rápida.

En la Figura 4.32, que forma parte del artículo publicado en el marco de esta Tesis [10], pueden observarse los resultados de $\Pi(\eta, L)$ para cinco tamaños de medio (expresados en relación al tamaño de partícula que es la referencia dimensional lógica) en el caso de inclusiones con forma de disco (caso de elipses de excentricidad nula).

Al tratarse de problemas donde son necesarias un gran número de realizaciones de MC independientes, estas simulaciones resultan fácilmente paralelizables y se puede sacar mucho provecho de esta estrategia. En los resultados mostrados en el Capítulo 5 se paralelizó a nivel de casos de concentración a estudio (véase sección 4.1.6), consiguiendo una mejora del rendimiento notable¹¹⁷.

4.5.2 Metodología de Obtención de Exponentes de Transporte

En esta Tesis se ha optado por la metodología de ***aproximación local del exponente de transporte*** explicada en detalle en la sección 3.5.5.

Para ello, partiendo de la expresión $\sigma = \sigma_0(x)(x - x_c)^{t(x)}$, se define el exponente como:

$$t(x) = \frac{d \ln \sigma}{d \ln (x - x_c)} = \frac{(x - x_c) d\sigma}{\sigma dx}. \quad (4.53)$$

Si se dispone de una versión continua de $\sigma = \sigma(x)$, es directo obtener $t(x)$. Dado que no se dispone de tal descripción continua sino de una versión discreta (en este caso procedente de simulaciones numéricas), lo que se ha realizado es una aproximación discreta, mediante *diferencias de segundo orden regresiva* ($\mathcal{O}(\Delta x^2)$):

$$\frac{d\sigma}{dx} \approx \frac{3\sigma(x) - 4\sigma(x - \Delta x) + \sigma(x - 2\Delta x)}{2\Delta x} \quad (4.54)$$

Esto implica conocer el valor de la conductividad en tres puntos equiespaciados, x , $x - \Delta x$ y $x - 2\Delta x$, y donde Δx es un valor pequeño. En las simulaciones cuyos resultados se muestran en el Capítulo 5 se empleó $\Delta x = 0,01x$ con buenos resultados.

La determinación de la conductividad en estos puntos ha de realizarse a partir de promediar el resultado obtenido en un número alto de simulaciones de MC. En lugar de hacerlo de forma independiente, que implicaría triplicar el tiempo de cómputo, se emplea una estrategia mucho más eficiente, que es precisamente la que motiva que se tomen además las diferencias de tipo regresivo.

¹¹⁷ El factor de reducción (división) del tiempo de cómputo fue en general algo menor al número de núcleos, pero cercano a ese valor.

En el proceso de llenado del medio según lo explicado en la sección 4.2 se van introduciendo partículas hasta alcanzar la concentración objetivo. Lógicamente, en ese proceso de llenado secuencial, antes de alcanzar la concentración x , se alcanzarán la $x - 2\Delta x$ y $x - \Delta x$. Lo que hace el código dedicado al cálculo del exponente es, en el momento en que se alcanza la primera de estas concentraciones, $x - 2\Delta x$, resuelve el problema dinámico con esa configuración del medio y almacena la conductividad para posteriores cálculos. Tras eso, prosigue el llenado hasta alcanzar $x - \Delta x$, procediendo de nuevo a resolver el problema dinámico, para luego continuar el llenado hasta x . Véase esquema de Figura 4.33 donde se representa la secuencia seguida por el código en el caso en que solo se desea conocer $\sigma(x)$ y en el caso cubierto en esta subsección en que se determina la conductividad en otros dos puntos para calcular el exponente.

Siguiendo la estrategia aquí explicada, el conseguir una estimación de la conductividad en $x - 2\Delta x$ y $x - \Delta x$ solo implica añadir dos operaciones de obtención de las propiedades dinámicas (que es una operación mucho menos costosa computacionalmente que la generación del medio), pero no implica esfuerzos añadidos en términos de generación geométrica.

De esta forma para cada realización de MC obtenemos un valor para $\sigma(x)$, $\sigma(x - \Delta x)$ y $\sigma(x - 2\Delta x)$, y son los promedios de las distribuciones de estos valores en las múltiples realizaciones de MC realizadas, los valores que finalmente se imputan en la Ec. 4.54.

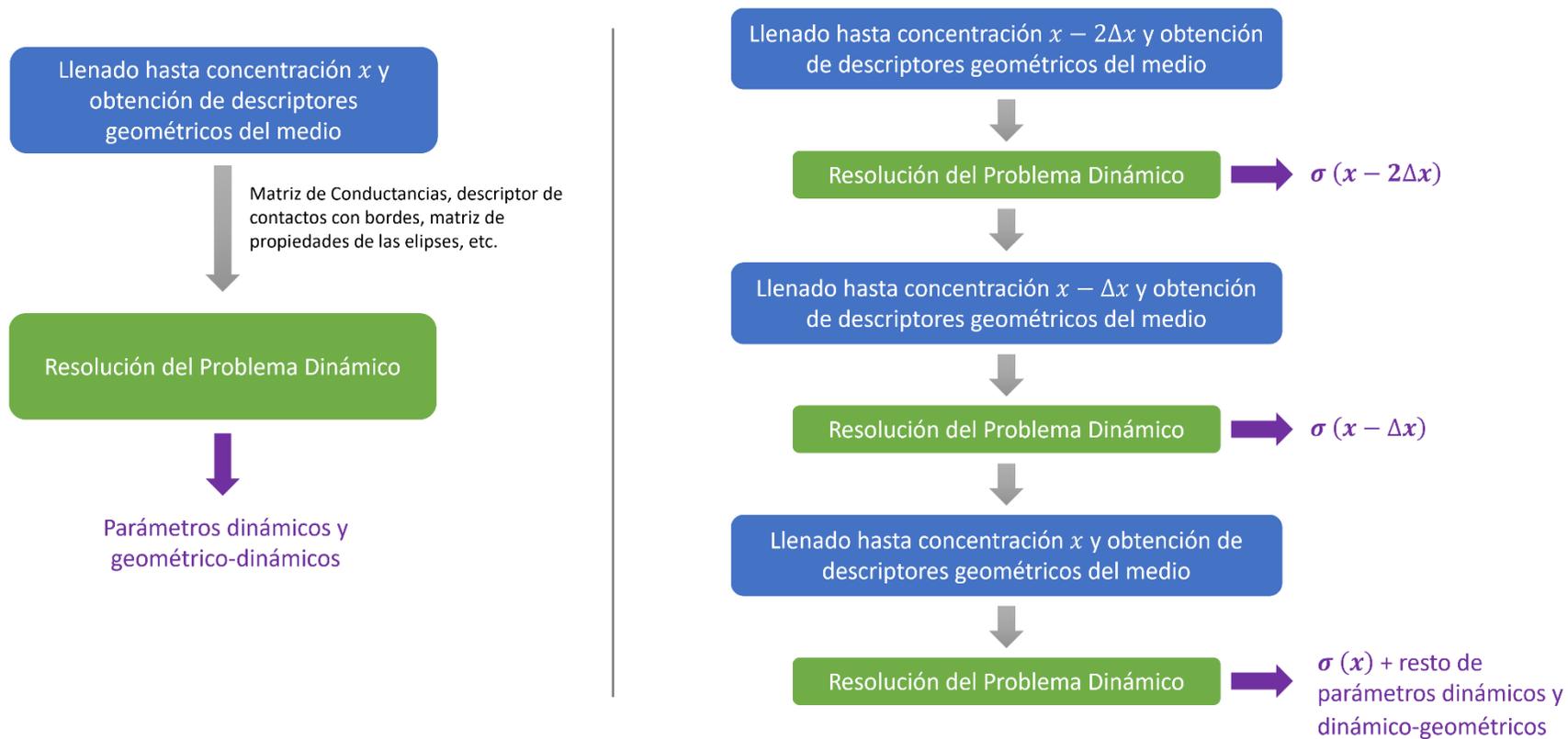


Figura 4.33. (Izquierda) Representación del flujo de cálculo habitual cuando se busca como resultado final obtener los parámetros dinámicos y geométrico-dinámicos a una determinada concentración. (Derecha) Adaptación de la metodología anterior para obtener de forma eficiente los valores de conductividad necesarios para el cálculo del exponente local de transporte

Capítulo 5

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA EXCENTRICIDAD DE LA CARGA EN EL TRANSPORTE ELÉCTRICO DE COMPUESTOS DESORDENADOS

Los **medios con inclusiones de geometría elíptica** constituyen un buen modelo de los nanocompuestos desordenados con carga de alta relación de aspecto¹¹⁸, como los materiales grafénicos o los nanotubos de carbono. Aprovechando el modelo numérico desarrollado en esta Tesis y explicado en el Capítulo 4, y conceptos y métodos propios de la *Teoría de la Percolación* (Capítulo 3), en esta sección se estudia el efecto de la excentricidad de la nanocarga conductora (la excentricidad es un parámetro adecuado para capturar los efectos de las variaciones en la geometría de las partículas) en el transporte eléctrico de dichos sistemas.

Particularmente, se estudiará la **influencia de la excentricidad** en la **conductividad efectiva** y el **exponente de transporte**. De este estudio se concluirá que, empleando ciertas definiciones de concentración, los parámetros de transporte fundamentales de estos sistemas muestran **invarianza frente a la excentricidad** de las elipses. Como se discutirá, este resultado guarda una interesante relación con resultados obtenidos para otras geometrías, y tiene implicaciones relevantes tanto desde el punto de vista teórico como práctico. Este estudio se expone en las **secciones 5.1-5.3.3**.

Una buena parte de estos resultados han sido publicados en la revista *Physical Review B*, bajo el título "*Invariant percolation properties in some continuum systems*" [10].

Por último, en la **sección 5.3.4** se exponen resultados obtenidos de la aplicación de la *Teoría de Volúmenes de Exclusión* a inclusiones elípticas de excentricidad variable. Se ha encontrado una relación entre $\langle B_c \rangle$ y los momentos de primer y segundo orden del área de exclusión, $A_{ex}(\theta)$, que no ha sido

¹¹⁸ Véase el Capítulo 2 para más detalles sobre la realidad físicas de estos materiales.

reportada hasta la fecha en la literatura y que no fue incluida en el artículo publicado por nosotros, [1], pues se salían del alcance previsto para el mismo. Estos **resultados novedosos** tienen también interés desde el punto de vista teórico y práctico (lo segundo porque permitirían reducir el coste computacional de ciertos cálculos).

5.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Tal y como se ha indicado en capítulos previos de esta Memoria, el desarrollo de nanocompuestos formados por partículas carbonosas de gran relación de aspecto, como los nanotubos de carbono (CNTs) [21,38,149–152] y los materiales grafénicos [13,19,20,36,153,154], embebidos en una matriz aislante, es un campo que ha despertado gran interés en las últimas décadas.

La principal razón detrás del interés en estos materiales es la combinación de dos propiedades: una elevada conductividad intrínseca y una gran relación de aspecto (véase Capítulo 2), lo que permite la fabricación de nanocompuestos con una adecuada conductividad a niveles de carga muy bajos. Concretamente, se han reportado en la literatura umbrales de percolación de hasta 0,01% en volumen de nanocarga en nanocompuestos de CNTs [40,41] y materiales grafénicos [30,39].

Gracias a estas propiedades, estos nanocompuestos han encontrado numerosas aplicaciones en campos tales como: la electrónica flexible [4], la sensórica [5], la optoelectrónica [6] y el almacenamiento de energía [7].

La **conductividad efectiva** de estos nanocompuestos es muy sensible a la forma de las nanopartículas, su concentración y las condiciones de dispersión [8,9] (véase Capítulo 2 para más detalles). En consecuencia, una adecuada comprensión de la influencia de estas propiedades en la conductividad final del material es relevante a nivel práctico. En este capítulo se analizará la **influencia de la forma y la concentración de nanopartículas conductoras elípticas** en las propiedades de transporte eléctrico de estos materiales, a través de modelos numéricos y herramientas analíticas propias de la Teoría de la Percolación (explicadas en detalle en los Capítulos 4 y 3, respectivamente).

Como ya se he indicado en el Capítulo 3, la Teoría de la Percolación se ha aplicado al estudio del comportamiento de nanocompuestos conductores formados por partícula de gran relación de aspecto, como los materiales grafénicos y los CNTs, en numerosas ocasiones y de forma exitosa (véase, por ejemplo, [67,91,92,106,125,155]). Esto se debe a que estos materiales son medios desordenados cuyas propiedades eléctricas están determinadas por la conectividad a nivel microscópico y macroscópico de la fase conductora, lo que coincide con el tipo de realidades físicas para las que dicha herramienta resulta más útil. Específicamente, estos materiales se estudiarán empleando herramientas de **Teoría de la Percolación Continua**, que constituye una extensión de la Percolación en Retículas o Discreta que permite modelar de forma más realista la geometría y propiedades de estos medios¹¹⁹.

El enfoque más habitual para representar las nanocargas grafénicas es emplear **partículas elípticas** (elipses en 2D [132] y elipsoides oblatos en 3D [133]). Numerosos trabajos han mostrado que, dependiendo del proceso de fabricación y la ruta de dispersión elegida, el tamaño final y la forma de

¹¹⁹ Se recomienda al lector acudir a la sección 3.2 para una introducción detallada a la Teoría de la Percolación, y a las secciones 3.3 y 3.5 para entender las particularidades de la Teoría de la Percolación Continua.

las nanopartículas puede variar significativamente [54,134–137]. La excentricidad, e (o la análoga relación de aspecto, $r = 1 / \sqrt{1 - e^2}$), de las partículas elípticas proporciona una forma de representar esas variaciones. Además, en el límite de alta excentricidad ($e \rightarrow 1$), las partículas elípticas constituyen un buen modelo de los nanotubos de carbono, permitiendo por tanto representar ambas familias de nanocompuestos con el mismo modelo base. Como se explicó en el Capítulo 4, el hecho de que es el enfoque habitual en materiales grafénicos, y su capacidad para modelar también los CNTs, condujo a elegir la geometría elíptica para los modelos numéricos desarrollados en esta Tesis.

Por otro lado, en lo que se refiere al **modelo de contacto** entre partículas, tradicionalmente se ha optado o bien por el modelo de núcleo blando (SC) [65,106,132] o bien por núcleo blando con envolvente dura (HCSS) [133,156] (ver sección 3.3.1, para más detalles en los modelos de contacto). El primero ha sido empleado más comúnmente y tiene la ventaja de un menor coste computacional, el segundo, por el contrario, debería ser un modelo más cercano a la realidad física de la conducción por efecto túnel. Sin embargo, los resultados experimentales publicados en la literatura parecen ajustarse mejor a los resultados obtenidos por el modelo SC que a los obtenidos por el HCSS, tal y cómo se puso de manifiesto en [70]. En dicho trabajo, se razona cómo la geometría curvada, es decir, no perfectamente lineal en el caso de los CNTs, ni perfectamente plana en los materiales grafénicos, podría explicar ese resultado.

En base a lo expuesto en el anterior párrafo, se optó por emplear un modelo de contacto de núcleo blando, o lo que es equivalente, un modelo con solapamiento.

A continuación se repasarán los principales **antecedentes** al trabajo realizado en este capítulo: Dentro del ámbito de las inclusiones elípticas con modelo SC, la variación del umbral de percolación con la relación de aspecto fue estudiado por primera vez por Xia and Thorpe [157], quienes mostraron que un aumento en la excentricidad conduce a una disminución del umbral de percolación. Este resultado, además de ser físicamente intuitivo, concuerda con las predicciones del modelo de Volúmenes de Exclusión¹²⁰ publicados unos años antes por Balberg et al. [38]. Tras el trabajo de Xia y Thorpe, Garboczi et al. [158] analizaron numéricamente los umbrales de percolación en esferoides con solapamiento, encontrando que para excentricidades altas la concentración crítica escala linealmente con la relación de aspecto. Yi y Sastry [159] obtuvieron analíticamente la evolución del umbral de percolación en elipses mediante desarrollos en serie. Finalmente, Li y Östling proporcionaron, en un artículo relativamente reciente [106], los cálculos más precisos hasta la fecha del umbral de percolación para elipses con solapamiento.

Si bien los aspectos geométricos de este problema han sido estudiados en detalle, la influencia de la excentricidad en las propiedades de transporte de los compuestos no ha sido discutida en la literatura hasta el trabajo desarrollado en el marco de esta Tesis. Existía, por tanto, un importante vacío de

¹²⁰ Véase sección 3.3.2 para más detalles sobre los volúmenes de exclusión.

conocimiento en lo que respecta a la relación entre la forma de las inclusiones, su concentración y la conductividad efectiva en compuestos con nanocargas con formas asimilables a elipses, como es el caso de los materiales grafénicos.

En este trabajo se han realizado **simulaciones de Monte Carlo**, empleando el código numérico discutido en el Capítulo 4, con el objetivo de evaluar la influencia de la excentricidad en las propiedades de transporte eléctrico de sistemas bidimensionales con inclusiones elípticas idénticas distribuidas de forma isótropa, para un amplio rango de concentraciones. Se discutirá la importancia de la **definición de concentración** empleada, y se mostrará que la elección de una adecuada definición permite revelar un **comportamiento invariante frente a la excentricidad** en algunos de las propiedades de transporte de los sistemas a estudio, particularmente, de la conductividad efectiva y del exponente de transporte. Se discutirán también las similitudes existentes con el comportamiento de inclusiones de geometrías diferentes, como los rectángulos y los alambres, lo cual podría indicar existencia de una invarianza de carácter más general.

Con el objetivo de **investigar las causas e implicaciones de la invarianza dinámica** antes comentada, se evalúa la influencia de la excentricidad en algunas propiedades geométricas directamente conectadas con el comportamiento dinámico: la densidad de partículas y de enlaces en la columna vertebral y el número medio de vecinos conectados con cada partícula¹²¹. Estas propiedades muestran también **invarianza frente a la excentricidad cuando son normalizadas** empleando sus valores críticos, lo que sugiere que esta invarianza de las propiedades geométrico-dinámicas está detrás de la invarianza observada en las propiedades de transporte.

La invarianza con la excentricidad de las propiedades de transporte, además de interesante desde un punto de vista **teórico**, tiene también implicaciones **prácticas** para el análisis de los nanocompuestos pues permiten extrapolar resultados experimentales o numéricos existentes (por ejemplo, de geometrías esféricas —más comunes—, a sistemas con geometrías elípticas). En consecuencia, estos resultados pretenden contribuir tanto a mejorar la comprensión de los fenómenos de transporte en medios desordenados dentro del marco de la Teoría de la Percolación Continua, como a expandir el conocimiento del comportamiento de los nanocompuestos de interés en esta Tesis.

Finalmente, en la sección 5.3.4 se incluye un análisis, basado en la aplicación de la Teoría de los Volúmenes de Exclusión, de aspectos topológicos de la red conectiva y su evolución con la excentricidad para el caso de elipses, análisis que proporciona resultados novedosos. Concretamente, se obtuvo **una relación sencilla entre $\langle B_c \rangle$ y los momentos de primer y segundo orden del área de exclusión, $A_{ex}(\theta)$** , que, hasta donde el autor sabe, no ha sido reportada antes. Este análisis y sus resultados no fueron incluidos en el artículo [10], pues no estaban comprendidos dentro del alcance

¹²¹ Véanse las secciones 3.3.2 y 4.4.3 donde se introducen dichos conceptos.

que se quería dar a dicho trabajo. Como se explicará en mencionada sección, este hallazgo tiene interés tanto desde el punto de vista teórico como práctico.

5.2 MÉTODOS NUMÉRICOS

Se han aplicado **simulaciones de Monte Carlo** para modelar la topología y propiedades de transporte de sistemas 2D de elipses con solapamiento, como función de la excentricidad y la concentración de las inclusiones. La metodología y el código numérico empleados se han explicado en detalle en el Capítulo 4. En esta sección se hará una descripción sintética del procedimiento, centrándose en explicar los detalles y ajustes específicos de las simulaciones llevadas a cabo para obtener los resultados presentados en este capítulo.

Como ya se ha indicado, se simulan elipses con solapamiento, empleando por tanto el **modelo de contacto de núcleo blando** (SC). Los centros y orientaciones se han asignado siguiendo una **distribución homogénea e isótropa**. En lo que respecta a las inclusiones, en cada realización del medio, todas las **elipses** son **idénticas**, con su geometría completamente definida por su semieje mayor (a) y su excentricidad (e)¹²².

El **dominio computacional** es un cuadrado de lado L en el que se han aplicado condiciones de frontera libre¹²³. Tras crear el sistema de elipses con una determinada concentración, se lleva a cabo el análisis de aglomerados, obteniendo la descripción topológica del sistema (Figura 5.1. Izquierda).

La **metodología** empleada **para evaluar de forma eficiente los contactos entre elipses y efectuar el análisis de conectividad** entre aglomerados se explica en detalle en la sección 4.2, cuya lectura se recomienda al lector interesado en comprender los detalles del algoritmo empleado. De forma muy resumida, se emplea, en primer lugar, una estrategia de búsqueda en rejilla para seleccionar posibles candidatos al contacto [65,146]. Para determinar si dos partículas vecinas se superponen, se comprueba inicialmente si las circunferencias en las que las elipses están inscritas se cortan; si lo hacen, se comprueba si los rectángulos en que se inscriben las dos elipses se cortan. Solo si se cumplen estas dos condiciones, se realiza la comprobación exacta del corte entre elipses. La aplicación de estas dos condiciones necesarias de corte, antes de aplicar el criterio de corte exacto, considerablemente más costoso computacionalmente, permite reducir de forma relevante los tiempos de cómputo globales. Finalmente, la comprobación del corte exacto entre elipses se realiza mediante un algoritmo que convierte el problema en uno de autovalores, consiguiendo una excelente eficiencia en términos de tiempo. Este algoritmo está basado en la metodología de Rimon y Boyd [142], que ya ha sido aplicada previamente por Ambrosetti et al. [133] en el contexto de teoría de la percolación.

¹²² Nótese, que el código numérico desarrollado en esta Tesis permite introducir otras distribuciones para la posición, orientación y tamaños de las partículas (véase sección 4.2), y también usar otro modelo de contacto, el modelo de contacto HCSS (véase sección 4.3)

¹²³ Véase sección 4.1.3.

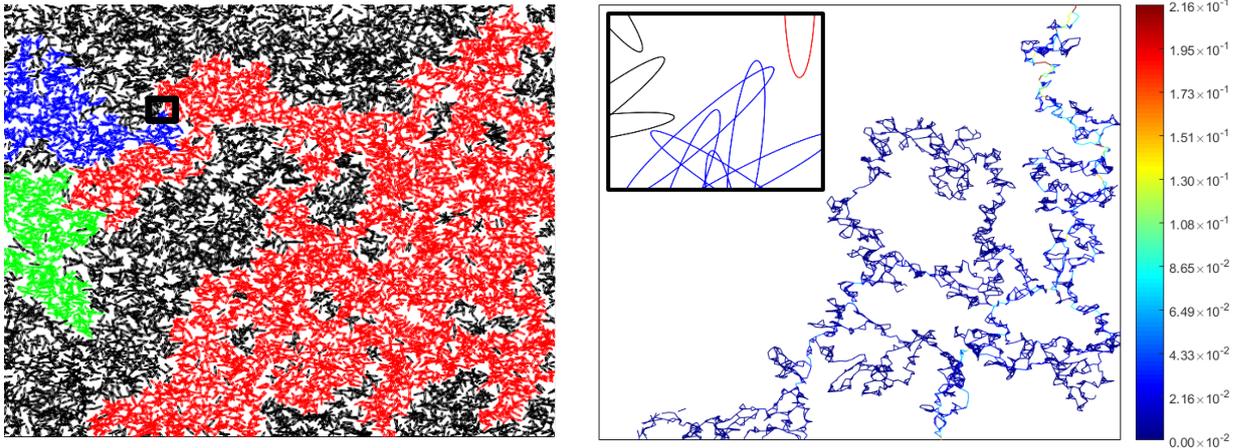


Figura 5.1. (Izquierda) Realización del medio para $e = 0,99$ para $\phi = \phi_c$. Este sistema solo presenta percolación vertical. Los tres principales clústeres aparecen resaltados en color, el resto de las partículas se muestran en negro. (Derecha) Representación de las corrientes eléctricas que fluyen a través del aglomerado percolativo. El color se relaciona con la magnitud de las corrientes (la barra de color muestra unidades arbitrarias). Solo se muestran aquellos caminos que transportan al menos el 0,01% del total de la corriente que entra en el sistema. La figura interior muestra en detalle la geometría dentro del recuadro resaltado en la figura de la derecha.

Para el **cálculo de las propiedades de transporte** de la red percolativa obtenida en el paso anterior, el sistema es simulado como si dos de los lados opuestos del dominio fueran electrodos, mientras que los otros se consideran fronteras aislantes. Una diferencia de potencial es aplicada entre los electrodos, lo que genera un flujo de corriente a través del clúster percolativo. El transporte se considera **dominado por los contactos** o uniones entre partículas, pues en los nanocompuestos de matriz polimérica aislante con carga altamente conductora, la resistencia de los contactos es muy superior a la de las partículas ($R_j \gg R_p$). La resistencia entre partículas, R_j , se modela como una resistencia de contacto efectiva que toma un único valor en toda la muestra (se asume $R_j = 1$, lo que no implica una pérdida de generalidad). Este enfoque simplificado ha sido empleado en varios trabajos previos [60,65,66,160]. En las secciones 4.1.5 y 4.4.1 se explican en más detalladas estas asunciones.

Esto permite transformar el problema continuo en una red eléctrica discreta, o red de parámetros concentrados (véase sección 4.1.5), sobre la que se aplica la Ley de Kirchhoff de las Corrientes (KLC, por sus siglas en inglés) [161,162]. En las secciones 4.4.2 y 4.4.3 pueden encontrarse los detalles del código numérico empleado para resolver el problema dinámico. Nuevamente, de forma resumida, el sistema lineal obtenido al aplicar las KLC es resuelto usando la descomposición LU (del inglés *Lower-Upper*), obteniendo como resultado la distribución de corrientes en el sistema (véase Figura 5.1. Derecha). Conocida la distribución de corrientes y la geometría del sistema es directo calcular la conductividad efectiva.

Para cada medio generado, el código calcula la conductividad en dirección horizontal y vertical, y usa la media como conductividad de la muestra. Esta es una forma eficiente computacionalmente de reducir los efectos de tamaño finito. Otros parámetros, como la concentración de partículas en la columna

vertebral del sistema y el número de conexiones por partícula de la columna vertebral, pueden obtenerse a partir de la distribución de corrientes (véase sección 4.4.3). Se ha aplicado computación paralela para reducir el tiempo de cómputo (véase sección 4.1.6).

La estrategia empleada a la hora de fijar el **tamaño del dominio y el número de realizaciones de MC** dependió de si se empleaban técnicas de escalado finito o no. Cuando se usaban estas técnicas, como en la sección 5.3.1, se utilizó un alto número de realizaciones con dominios relativamente pequeños, porque a menor cociente entre el tamaño de dominio y la longitud de correlación (ξ), L/ξ , se espera una mayor dispersión estadística en las simulaciones de MC. El número de realizaciones variaba entre las 1200 para $L/2a = 15$ a 300 para $L/2a = 40$.

En el caso en que no se emplearon técnicas de escalado finito, como fue el caso de la obtención de los resultados dinámicos presentados en la sección 5.3.2, para compensar las variaciones en ξ y así asegurar en todo momento que $L/\xi \gg 1$, el tamaño del dominio se incrementó gradualmente según las simulaciones se aproximaban al umbral de percolación. Concretamente, esto condujo a tamaños de dominio que variaron entre: $L/2a = 150$ cerca del umbral de percolación (lo que se corresponde con más de 30.000 y de 110.000 partículas, para los casos de $e = 0$ y $e = 0.99875$, respectivamente) y $L/2a = 50$ para concentraciones muy lejos del umbral (lo que se corresponde con más de 9.900 y de 100.000 partículas, para los casos de $e = 0$ y $e = 0.99875$, respectivamente). En todos los casos los resultados se obtuvieron tras promediar sobre 150 realizaciones de MC. Tras implementar las estrategias de optimización, incluso para las situaciones más costosas computacionalmente, las 150 realizaciones podían computarse en unas horas en un ordenador convencional.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Umbral de Percolación y Exponente asociado a la Longitud de Correlación

En el estudio de las propiedades de transporte de un medio percolativo en función de la geometría de las partículas y su concentración, no solo es relevante la concentración absoluta, sino también su proximidad al punto donde la conectividad emerge. Por tanto, es necesario tener acceso al parámetro topológico fundamental, el **umbral de percolación**¹²⁴.

En sistemas continuos hay diferentes formas de definir la concentración, tal y como ya se ha introducido (sección 3.3.1). Una forma es considerar que la concentración viene dada por el área total de las partículas presentes en el sistema, obteniendo η . Otra forma es considerar que viene dada por el área neta ocupada por las partículas, es decir, sin considerar de forma redundante los solapes, con lo que se obtiene ϕ . En sistemas suficientemente grandes ($nL^2 \rightarrow \infty$), estas dos magnitudes se encuentran relacionadas por la ecuación $\phi = 1 - e^{-\eta}$. Como puede verse en la Figura 4.7, esta relación se cumple en las simulaciones de MC realizadas en este trabajo.

Para la determinación del umbral se ha empleado η . Para explorar su dependencia con la excentricidad, se han estudiado tres casos: el caso límite de los discos ($e = 0$; $r = 1$), un caso con partículas de elongación moderada ($e = 0,99$; $r \approx 7$) y uno con partículas de gran elongación ($e = 0,99875$; $r \approx 20$). La metodología empleada es la misma usada por Johner et al. [67] y se basa en las ideas desarrolladas en la sección 3.1.6.

Por medio de simulaciones de MC se calcula la **probabilidad de percolación** (*spanning probability* en inglés) como función de η para una serie de tamaños de dominio (L). Se emplearon cinco tamaños de dominio en el rango $L/2a = 10 - 40$.

Una vez se dispone de la probabilidad de percolación, que se consigue directamente de la frecuencia de casos en que se produce percolación (Figura 5.2. Arriba), el umbral de percolación ($\eta_c(L)$) y el ancho de la zona de transición (Δ) pueden obtenerse para cada tamaño de dominio, ajustando los datos por una función de la forma:

$$\{1 + \text{erf}[(\eta - \eta_c(L))/\Delta(L)]\}/2, \quad (5.1)$$

según recomiendan Rintoul y Torquato [107].

¹²⁴ Véanse las secciones 3.1 para una introducción básica a este y otros conceptos y la sección 3.2 para una explicación más profunda.

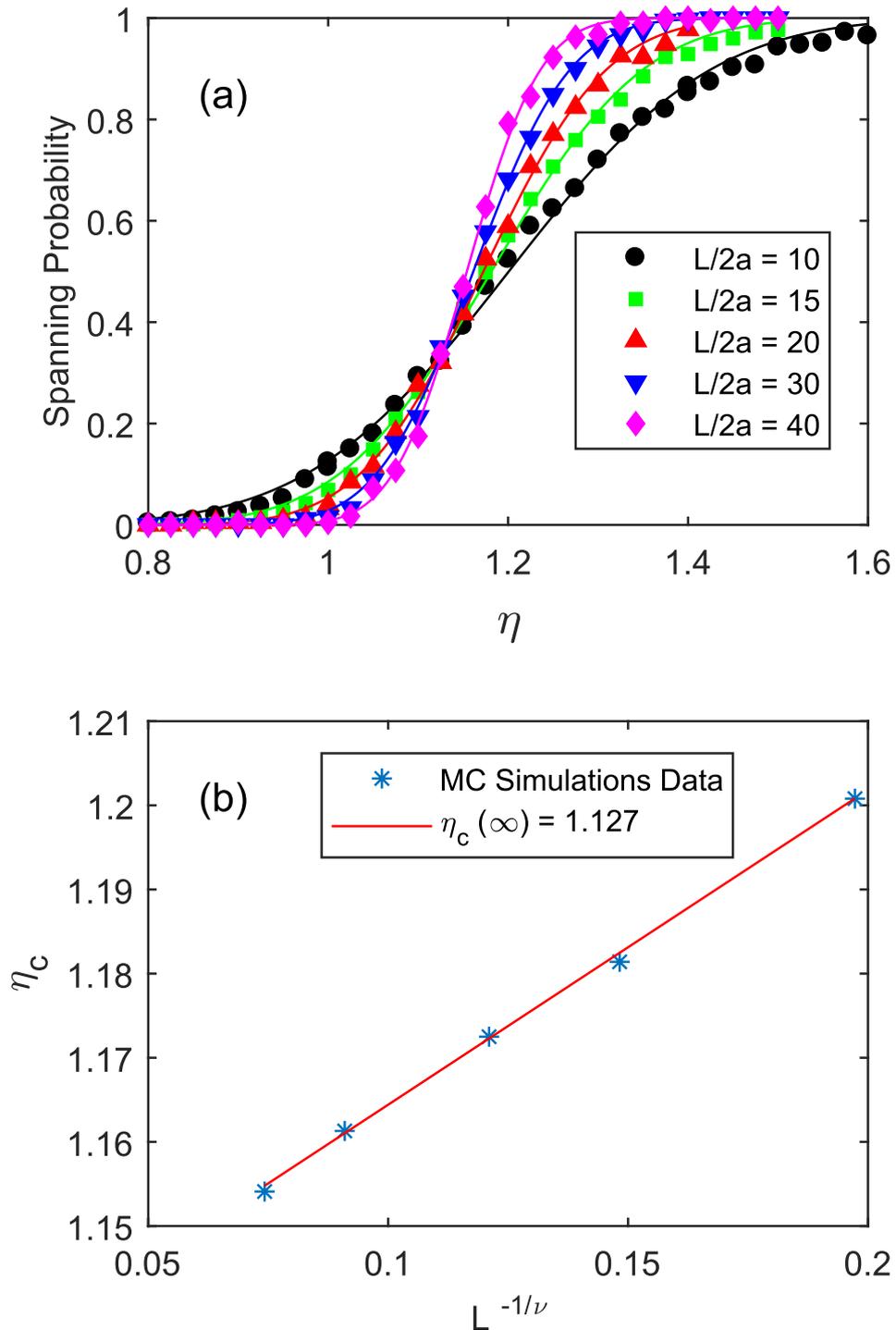


Figura 5.2. (Arriba) Probabilidad de percolación para el caso $e = 0$ para diferentes tamaños de dominio ($L/2a$). Los datos puntuales se corresponden con los resultados de las simulaciones de MC, mientras que las líneas sólidas representan el mejor ajuste a la Ec. 5.1 en cada caso. (Abajo) Ajuste que permite la determinación del umbral de percolación para el caso $e = 0$. Los datos puntuales provienen de las simulaciones de MC; la recta representa el mejor ajuste a la ecuación $\Delta(L) \propto L^{-1/\nu}$.

Tabla 5.1. Umbrales de percolación y valores del exponente asociado a la longitud de correlación para varios valores de excentricidad. Los valores η_c^* y ν se corresponde con los valores de umbral y exponente obtenidos en este trabajo. Los valores η_c^{**} representan las determinaciones del umbral más precisas disponibles en la literatura.

$e (r)$	η_c^*	η_c^{**}	ν
0 (1)	1.1275 (1.124 - 1.13)	1.12808737 [163]	1.427
0.99 (≈ 7)	0.4760 (0.4725 - 0.4794)	0.4768 [106]	1.401
0.99875 (≈ 20)	0.1993 (0.1986 - 0.2)	0.1988 [106]	1.412

Esto nos permite obtener ν and η_c , aprovechando dos importantes **relaciones de escalado finito**: $\Delta(L) \propto L^{-1/\nu}$ y $\eta_c(L) - \eta_c \propto L^{-1/\nu}$ (véase Figura 5.2. Abajo). Estas dos relaciones ya fueron introducidas en la sección 3.2.4. Nótese que, como se explicó en dicha sección, se podrían haber empleado otras definiciones alternativas de $\eta_c(L)$ que también verificarían la relación de escalado finito arriba indicada. Se optó por esta forma por tratarse de una metodología que había permitido obtener resultados de gran exactitud en casos previos publicados en la literatura [67,107].

Los valores de η_c obtenidos para las tres excentricidades estudiadas se presentan en la Tabla 5.1. Los resultados concuerdan muy bien con las estimaciones más precisas disponibles hasta la fecha en la literatura (siempre con errores por debajo del 0,2%). En el resto del trabajo, se usarán los valores de η_c aquí calculados para determinar la proximidad relativa al umbral. Otro parámetro geométrico fundamental, el **exponente asociado a la longitud de correlación** (véanse secciones 3.1.4 y 3.1.5), sobreestima ligeramente el valor universal en 2D, que sería 4/3 (error máximo de 7,5%). Este parámetro es imprescindible para calcular el exponente de transporte, algo que se acometerá en la sección siguiente.

5.3.2 Estudio del Transporte Eléctrico bajo varias Definiciones de Concentración: Invarianza ante la Excentricidad

Tradicionalmente, en el estudio del transporte en sistemas percolativos formados por elipses y discos que se solapan (o esferoides y esferas en 3D), la variable de concentración más empleada ha sido la fracción de área neta ocupada por las inclusiones (ϕ). Así ha sido en el modelado de la permeabilidad de medios porosos [164], en la conductividad eléctrica de compuestos metálicos granulares [165] y en compuestos conductor-aislante [132,166].

La elección de ϕ resulta lógica desde un punto de vista físico para el caso de flujo en medio poroso y en compuestos granulares parcialmente sinterizados, pero en el contexto de nancompuestos bidimensionales modelados con solapamiento, el uso de la fracción de área total, η , resulta más adecuada¹²⁵. En este artículo estudiaremos el comportamiento dinámico en base tanto a ϕ como a η .

Como se ha comentado previamente (véase sección 3.5.5), el valor del exponente de transporte en el umbral de percolación puede obtenerse por medio de técnicas de escalado de medio finito¹²⁶. Sin embargo, en este trabajo el interés está centrado en estudiar el comportamiento del exponente de transporte (t), no solo en la vecindad del umbral, sino también según los sistemas se alejan de éste. Por ello, partiendo de la ecuación $\sigma = \sigma_0(x - x_c)^{t(x)}$, en esta sección y las que siguen, usaremos una **definición "local" del exponente**¹²⁷ sobre la curva $\sigma = \sigma(\phi)$:

$$t_\phi = \frac{d \ln \sigma}{d \ln(\phi - \phi_c)} = \frac{\phi - \phi_c}{\sigma} \frac{d\sigma}{d\phi}. \quad (5.2)$$

Como puede verse en la Figura 5.3, para concentraciones próximas al umbral, el exponente de transporte toma valores próximos al conocido valor crítico universal, $\mu(2D) = 1,3$, para las tres excentricidades estudiadas. Por otro lado, según los sistemas se alejan del umbral, los valores del exponente difieren del valor universal, haciéndolo de una forma más lenta cuanto mayor es la excentricidad.

Como se ha explicado más arriba, para poner de manifiesto qué definición es más adecuada para describir el comportamiento dinámico de un sistema de elipses con solapamiento, se ha obtenido también el exponente de transporte a partir de la curva $\sigma = \sigma(\eta)$. La definición del exponente en este caso es análoga a la descrita para ϕ :

$$t_\eta = \frac{d \ln \sigma}{d \ln(\eta - \eta_c)} = \frac{\eta - \eta_c}{\sigma} \frac{d\sigma}{d\eta}, \quad (5.3)$$

donde $\frac{d\sigma}{d\eta}$ puede ser obtenida a partir de $\frac{d\sigma}{d\phi}$ empleando la relación dada por la Ec. 5.2.

¹²⁵ El número de conexiones entre partículas, que condicionará la conductancia efectiva de la red, guarda una relación más clara con η que con ϕ en problemas con solapamiento: Imaginemos que se añade una partícula que solapa casi en su totalidad con otras dos existentes, esta partícula es relevante en términos conductivos, pues generará conexiones en paralelo que reducirán la conductancia global; sin embargo, generará una variación de ϕ prácticamente nula. Por el contrario, la variación en η que se producirá no se verá afectada por el solapamiento y por tanto se relacionará de forma más directa con la evolución de la conductancia.

¹²⁶ Si bien es una metodología poco utilizada (véase sección 6.2.5 donde se revisan las metodologías usadas en modelos numéricos y resultados experimentales).

¹²⁷ El lector interesado puede acudir a la sección 4.5.2 donde se dan detalles de la implementación numérica del cálculo del exponente.

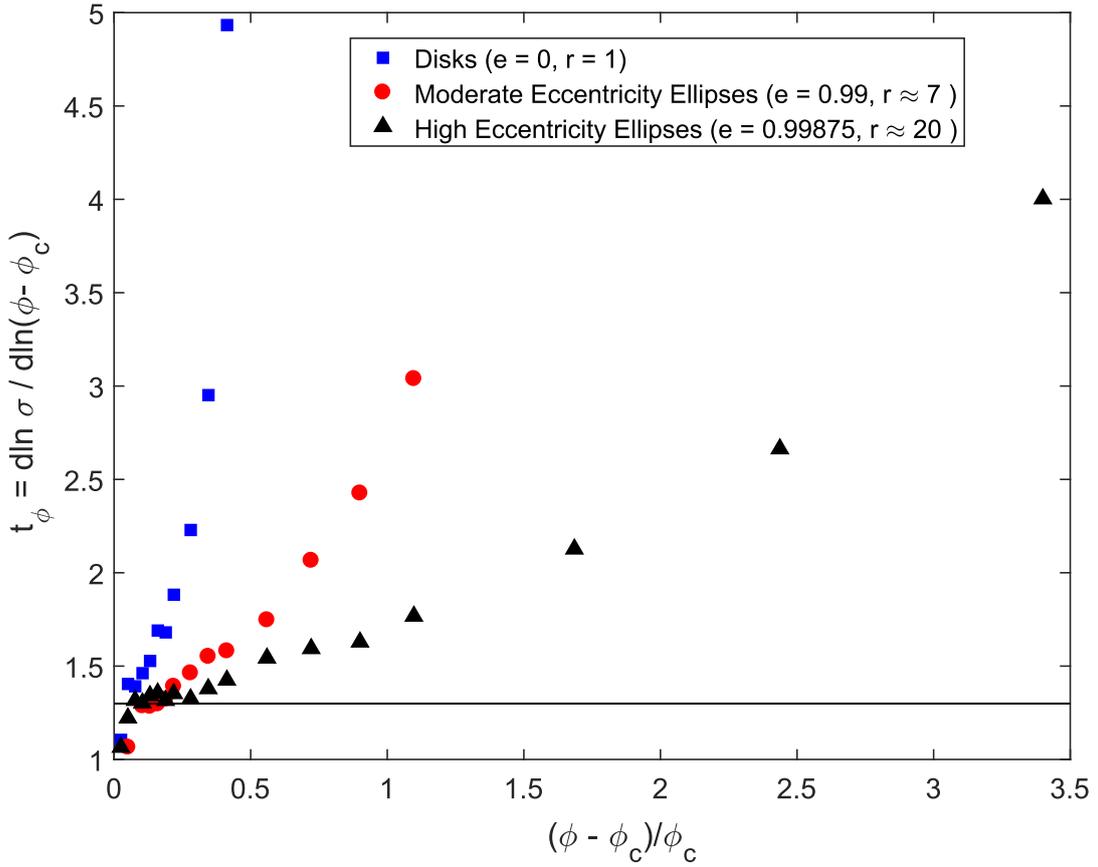


Figura 5.3. Exponente de transporte local obtenido de la curva $\sigma = \sigma(\phi)$ y su dependencia de la distancia relativa al umbral de percolación. La línea sólida se corresponde con el valor universal del exponente en 2D (1,3).

Los resultados obtenidos para t_η se muestran en la Figura 5.4. A diferencia de en el caso de t_ϕ , las tres excentricidades tienden a colapsar a la misma curva, mostrando **invarianza ante la excentricidad**. Para η próximos al umbral de percolación, el exponente de transporte es próximos al valor crítico universal ($\mu(2D) = 1.3$), con algunas desviaciones que puede estar asociadas a los efectos de medio finito, que son más intensos en esa zona. Según la concentración se aleja del umbral, el valor de exponente de transporte crece rápidamente primero; después, para $(\eta - \eta_c) / \eta_c > 4$, muestra un ritmo de incremento cada vez más lento, dando lugar a un comportamiento que parece compatible con el límite asintótico de $t_\eta = 2$ para largas concentraciones, que ha sido sugerido en trabajos previos [167].

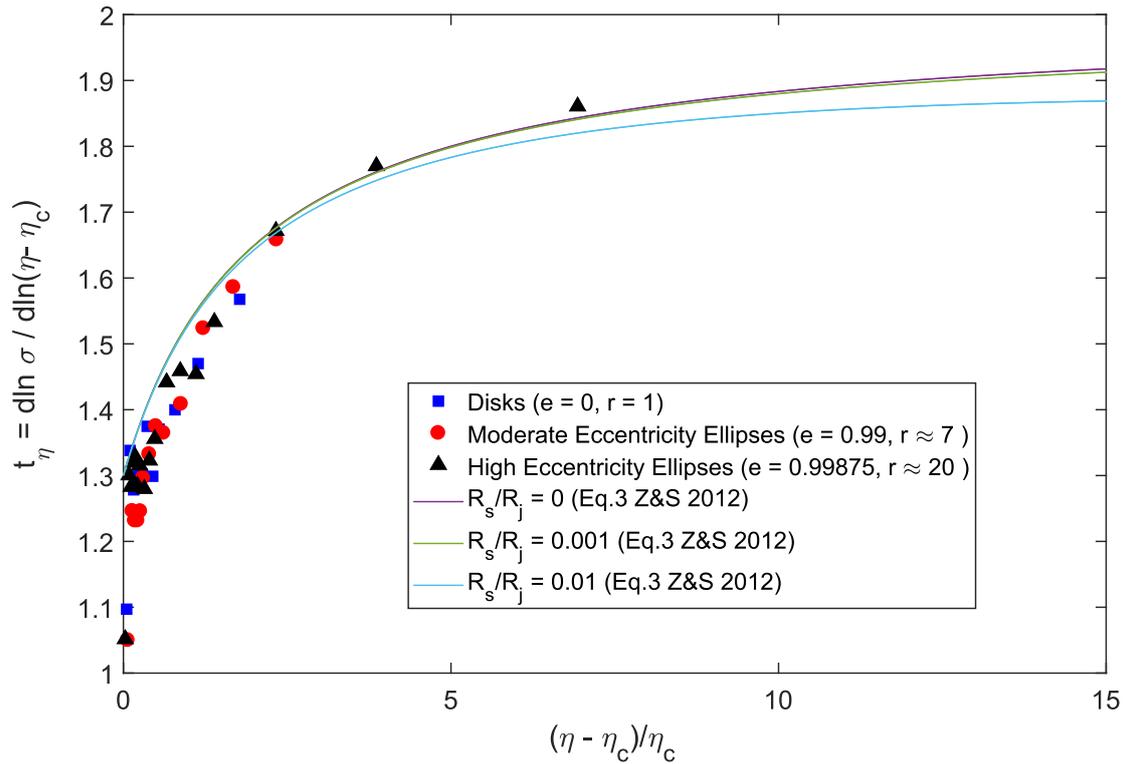


Figura 5.4. Exponente de transporte local obtenido de la curva $\sigma = \sigma(\eta)$ y su dependencia de la distancia relativa al umbral de percolación. Los datos puntuales representan los resultados de las simulaciones de MC para inclusiones elípticas y $R_s/R_j = 0$. Las líneas sólidas muestran los resultados obtenidos a partir de la Ec. 5.4 proporcionada en [65] para el caso de alambres sin grosor y $R_s \ll R_j$.

La cantidad $(\eta - \eta_c)/\eta_c$ describe la proximidad normalizada al umbral de percolación como se explica intuitivamente en [168]. Por otro lado, el exponente de transporte es resultado de la propiedades geométrico-topológicas de la red conductora, tal y como se describe en el modelo de Enlaces-Nodos-Amasijos (LNB, véase sección 3.2.2). Como consecuencia, el cambio en el exponente al alejarse del umbral está únicamente asociado a los cambios subyacentes en la topología de la red conductiva a una escala bastante superior a la de las partículas, por lo que tiene sentido que sea igual en cualquier sistema [91,125,168]. Esto explica los resultados de la Figura 5.4. También explica otras observaciones similares en la literatura para sistemas de agujas o alambres sin grosor [43, 46].

En la Figura 5.4 se incluyen los resultados del modelo propuesto por Žeželj et al. [65] para el caso de alambres sin grosor

$$\sigma = a \frac{(n - n_c)^t}{bn^{t-1}/G_s + (n + n_c)^{t-2}/G_j}, \quad (5.4)$$

donde a y b en esta ecuación se corresponden con parámetros de ajuste, n es la densidad de partículas por unidad de área, n_c el umbral de percolación correspondiente, y G_s y G_j son las conductancias de la partícula y la unión (o junta entre partículas). Se representan tres casos en los que $R_s \ll R_j$ ($G_s \gg$

G_j). El buen ajuste de los resultados obtenidos en este trabajo al modelo de Žeželj et al. sugiere que los resultados de invarianza son robustos y que se extienden a todo el rango de excentricidades hasta el límite $e \rightarrow 1$ ($r \rightarrow \infty$).

De acuerdo con [168], se observó además que cuando se emplea $\eta - \eta_c$ como variable independiente en la función potencial ($\sigma = \sigma_0 (\eta - \eta_c)^{t_\eta}$), el prefactor (σ_0) no muestra invarianza. Pero en cambio, si muestra un comportamiento cercano a la invarianza con la excentricidad cuando se emplea una definición relativa, $\sigma = \sigma_0 [(\eta - \eta_c)/\eta_c]^{t_\eta}$ (véase Figura 5.5). En esa misma figura se incluye también el valor de prefactor que puede derivarse del modelo de Žeželj et al. para el caso de alambres sin grosor, mostrando una buena concordancia con los resultados obtenidos en este trabajo para elipses¹²⁸.

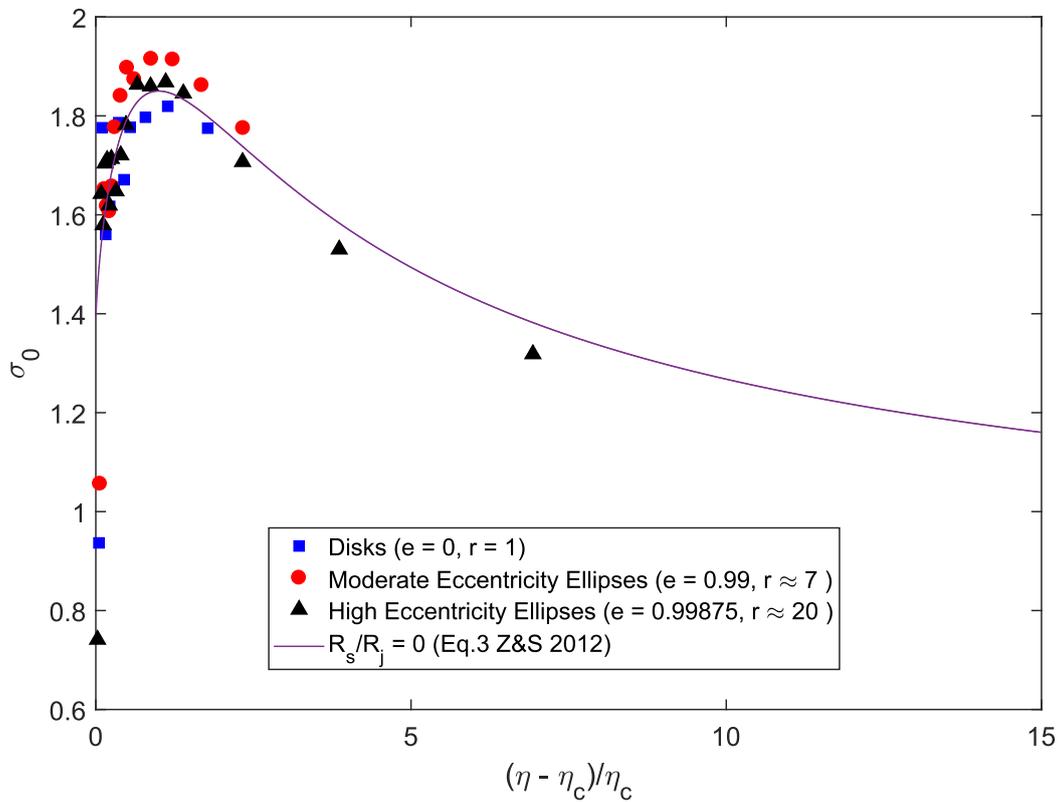


Figura 5.5. Evolución del prefactor (expresado en unidades arbitrarias) en $\sigma = \sigma_0 [(\eta - \eta_c)/\eta_c]^{t_\eta}$ como función de la concentración normalizada. Los datos puntuales provienen de simulaciones de MC de inclusiones elípticas de diferentes excentricidades y $R_s/R_j = 0$. La línea sólida muestra los resultados obtenidos a partir de la Ec. 5.2 proporcionada en [65] para el caso de alambres sin grosor y $R_s/R_j = 0$.

¹²⁸ Nótese que el máximo alrededor de $\frac{\eta - \eta_c}{\eta_c} = 1$ que se observa en la Figura 5.5 no tiene una interpretación física relevante. Se trata simplemente de una propiedad matemática que estará presente en cualquier curva de la forma $f(x) = a(x) x^{b(x)}$, cuyo exponente $b(x)$ crece de forma suave en torno a $x = 1$.

Una consecuencia directa de la invarianza del exponente de transporte y el prefactor (al usar $(\eta - \eta_c)/\eta_c$ como variable independiente en la función potencial) es que $\sigma = \sigma((\eta - \eta_c)/\eta_c)$ también será invariante, tal como se muestra en Figura 5.6.

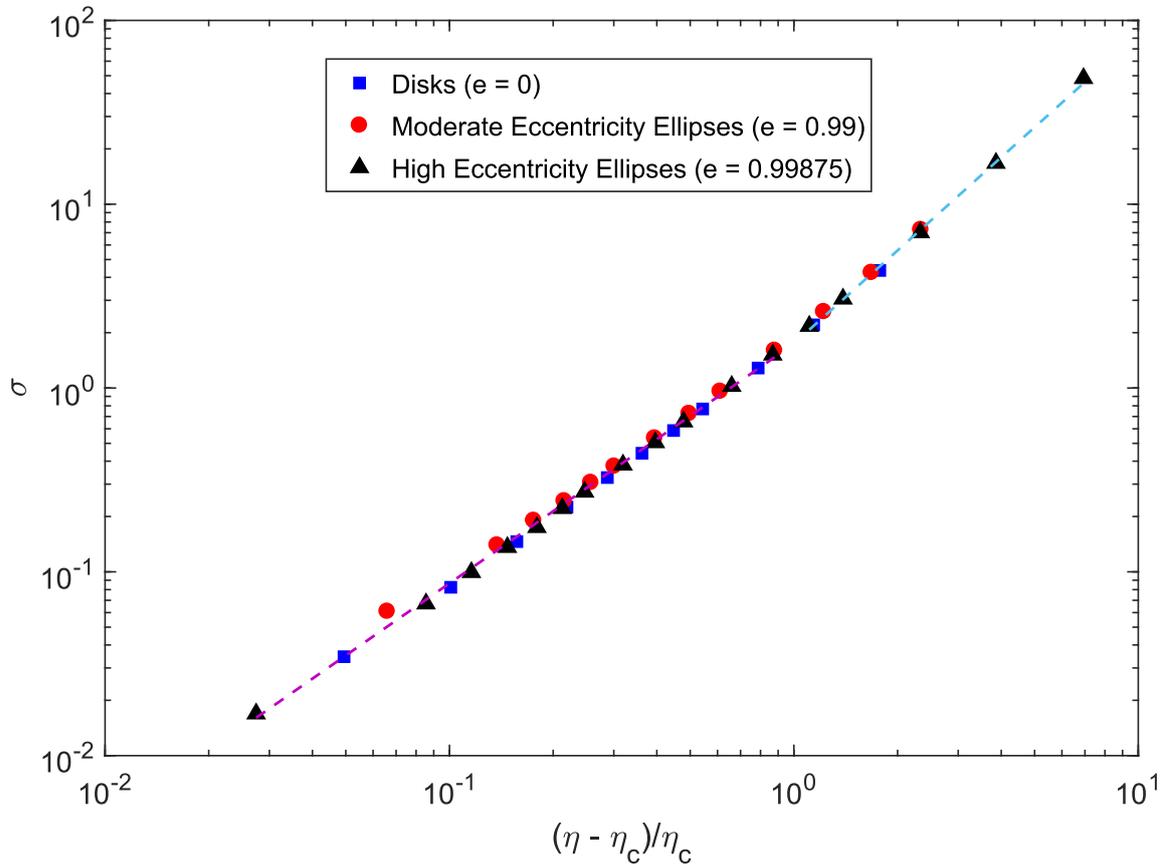


Figura 5.6. Conductividad efectiva (unidades arbitrarias) como función de la concentración normalizada. La línea discontinua violeta se corresponde con el ajuste lineal para bajas concentraciones y la azul es la correspondiente para altas concentraciones.

La invarianza observada está relacionada con la universalidad de la conectividad en los medios percolativos. Para apreciar esto de una forma intuitiva, uno puede ver que $\eta - \eta_c$ proporciona una información incompleta sobre la proximidad al umbral de percolación, pues para el mismo valor de esa diferencia, un sistema podría estar muy cerca de su umbral y otro relativamente lejos. Por tanto, algún tipo de normalización debe ser aplicada.

Parece razonable usar η_c como magnitud normalizadora, pues es la concentración donde está encapsulada la información referente a la conectividad crítica del sistema. Dado que este razonamiento se probó correcto de forma rigurosa para redes complejas en [169], podía ser esperable que esta normalización fuera también aplicable al estudio actual sobre elipses de diferente excentricidad. Los resultados de las Figura 5.4 y Figura 5.6, no solo muestran la aplicabilidad de la normalización

propuesta, $(\eta - \eta_c)/\eta_c$, para el caso de medios con partículas elípticas, sino que probablemente suponga una de las pocas evidencias computacionales que puedan apoyar su validez general.

La existencia de la invarianza frente a la excentricidad revelada en este trabajo, implica que la $\sigma(\eta)$ a cualquier excentricidad puede ser calculada a partir del conocimiento, por medios experimentales o numéricos, de $\sigma(\eta)$ para una única excentricidad, siempre que se conozcan los umbrales percolación del sistema que se usa como referencia y de aquel para el que se desea calcular su $\sigma(\eta)$. La existencia de datos exhaustivos sobre umbrales de percolación en la literatura hace que este último requisito no sea, en general, problemático.

En consecuencia, la invarianza observada podría permitir evitar la realización de simulaciones numéricas con un alto coste computacional o largas y costosas campañas experimentales durante el desarrollo de nanocompuestos con carga elíptica. Además, en un enfoque de problema inverso, si se dispone de datos experimentales de conductividad eléctrica efectiva a diferentes concentraciones para un nanocompuesto, se podría inferir la geometría de las inclusiones.

Revisando ahora en más detalle la Figura 5.6, un ajuste lineal por mínimos cuadrados (LLS, por sus siglas en inglés) al conjunto de datos completo permite obtener una pendiente, t_η , de 1,398 y un $r^2 = 0.9947$. A pesar de la más que aceptable linealidad mostrada por el conjunto de datos completo, puede distinguirse a simple vista dos zonas con comportamiento diferente.

Para $(\eta - \eta_c)/\eta_c < 1$ la curva es claramente lineal y por tanto muestra invarianza de escala, con un t_η de 1,303 (95% I.C.: [1,277; 1,328]), lo que está en buen acuerdo con el valor universal del exponente crítico. Por tanto, la universalidad persiste hasta concentraciones relativamente altas. Para concentraciones mayores, $(\eta - \eta_c)/\eta_c > 1$, el ajuste lineal proporciona un t_η mayor, de 1,684 (95% I.C.: [1,631; 1,737]).

Este comportamiento es similar al reportado por Mutiso et al. [53] para el caso de alambres cuasi-bidimensionales con diferentes relaciones de aspecto. En ese trabajo, el exponente de transporte para bajas densidades era algo mayor (1,42) que el valor universal (1,3) y que el obtenido en este trabajo (1,303). Además, muestra un valor de 2 para el rango de altas concentraciones, el cual es mayor que el aquí reportado (1,684), aunque una tendencia hacia valores próximos a 2 es también compatible con los resultados de la Figura 5.4. La diferencia entre los valores de exponente para largas concentraciones puede explicarse fácilmente, basta tener en cuenta que los resultados de Mutiso et al. se obtuvieron para un rango de valores de $(\eta - \eta_c)/\eta_c$ más amplio.

Tanto las elipses como los alambres cuasi-bidimensionales parecen mostrar, por tanto, el mismo tipo de invarianza de su curva de conductividad efectiva cuando se use $(\eta - \eta_c)/\eta_c$ como variable independiente ($\sigma((\eta - \eta_c)/\eta_c)$), y ambos comparten el mismo caso límite para altas relaciones de aspecto, la aguja o alambre sin grosor. Por tanto, se puede inferir que el alambre sin grosor seguirá

tanto la curva del caso de partículas elípticas (σ_{ellipses}) como la del caso de alambres cuasi-bidimensionales ($\sigma_{\text{alambres } q-2D}$). Eso implica necesariamente que:

$$\sigma_{\text{ellipse}} \left(\frac{\eta - \eta_c}{\eta_c} \right) = \sigma_{\text{alambres } q-2D} \left(\frac{\eta - \eta_c}{\eta_c} \right). \quad (5.5)$$

Las similitudes observadas entre los exponentes son por tanto razonables, con diferencias que pueden ser explicadas por las diferencias en precisión de cada metodología. Esta relación entre el comportamiento de las inclusiones elípticas y los alambres cuasi-bidimensionales (y también de inclusiones rectangulares, pues es un problema equivalente al anterior) prueba que la invarianza observada tiene un carácter universal que va más allá de la geometría básica de las inclusiones.

Esto abre la pregunta de si otras geometrías que no tenga el caso del alambre sin grosor como caso límite de alta elongación, compartirán también la relación $\sigma = \sigma((\eta - \eta_c)/\eta_c)$ obtenida en este trabajo. De hecho, estos resultados sugieren que la universalidad encontrada en este trabajo para sistemas 2D también sería esperable en sistemas 3D. En esa línea, merece la pena mencionar que a raíz de la publicación de nuestro trabajo [10], ya se ha publicado un artículo¹²⁹ [128], que precisamente estudia otra geometría que tiene también como límite de alta relación de aspecto el de la aguja sin grosor, verificándose también en ese caso la invarianza con la relación de aspecto.

5.3.3 Propiedades Geométrico-Dinámicas: Invarianza frente a la Excentricidad de las Variables Normalizadas

Debido a las asunciones de partida del modelo numérico empleado (véase sección 5.2), las propiedades dinámicas o de transporte del sistema vienen determinadas únicamente por los aspectos geométricos del problema. Por tanto, con el objetivo de encontrar las causas detrás de la invarianza en la excentricidad reportada en la sección 5.3.2, se han estudiado algunas **propiedades geométrico-dinámicas** que condicionan el transporte eléctrico.

Dos propiedades geométrico-dinámicas de notable importancia y que afectan a la conductividad del sistema son la **densidad de partículas** (n^I) y la **densidad de uniones o enlaces en la columna vertebral** (n_j^I). Se ha podido comprobar que ambas muestran invarianza frente a la excentricidad cuando son normalizadas por los valores críticos de la densidad de partículas y enlaces, respectivamente.

¹²⁹ Este artículo y su versión previa en arXiv, arXiv:2206.02482, citan los resultados de nuestro trabajo como los que les han animado a estudiar las mismas propiedades en esta nueva geometría.

En la Figura 5.7 (Arriba) se ha representado n^l normalizado por n_c para los diferentes niveles de excentricidad estudiados. Se decidió normalizar n^l por n_c porque la variable de normalización más evidente, que sería n_c^l , toma valor nulo en el momento en que la percolación emerge.

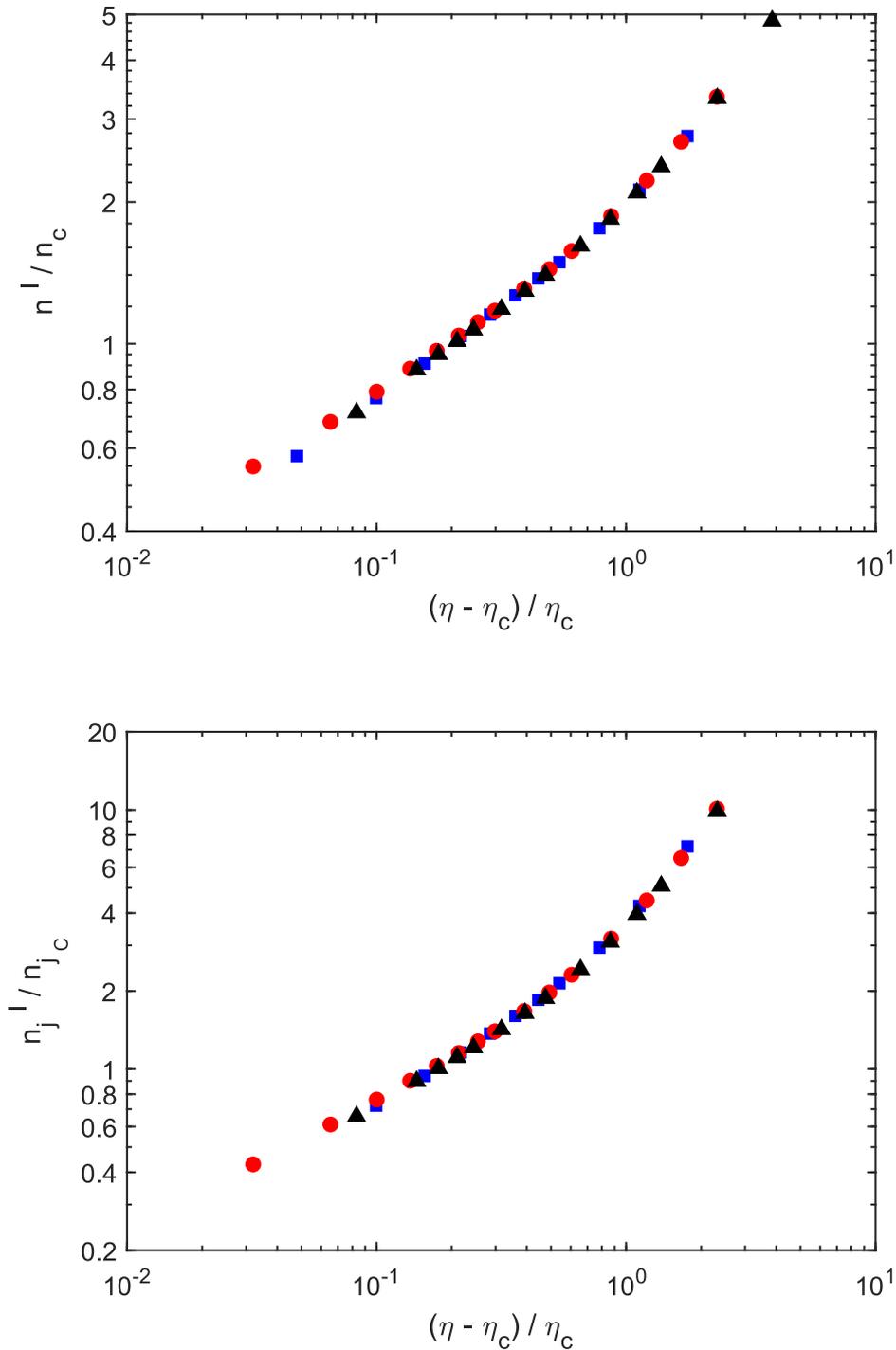


Figura 5.7. (Arriba) Densidad de partículas pertenecientes a la columna vertebral del clúster percolativo normalizada por la densidad de partículas crítica, n_c (Cuadrados: discos, $e = 0$; Círculos: elipses de elongación moderada, $e = 0,99$; Triángulos: elipses de alta elongación, $e = 0,99875$). (Abajo) Densidad de enlaces o conexiones en la columna vertebral del clúster percolativo normalizada por la densidad de enlaces crítica, n_{j_c} .

De la misma forma, en la Figura 5.7 (Abajo) se muestra n_j^I normalizada por n_{j_c} . De nuevo, el valor crítico de n_j^I , que sería $n_{j_c}^I$, no puede ser utilizado en la normalización pues su valor será nulo.

El autor y su director no conocen ninguna publicación previa al artículo publicado en el marco de esta Tesis en que la invarianza de estas dos propiedades haya sido reportada.

Es conveniente mencionar que, otra variable geométrica clave que afecta a la conductividad del sistema, **el número de enlaces medios por partícula**, $\langle B \rangle$, también muestra una invarianza normalizada similar a la discutida para n^I y n_j^I . Probar que la relación entre $\langle B \rangle / \langle B_c \rangle$ y $(\eta - \eta_c) / \eta_c$ no depende de la excentricidad resulta trivial a partir de la propia definición de $\langle B \rangle$ ¹³⁰:

$$\frac{\langle B \rangle}{\langle B_c \rangle} = \frac{\langle A_{ex} \rangle \cdot \eta / A_{ellip}}{\langle A_{ex} \rangle \cdot \eta_c / A_{ellip}} = 1 + \frac{\eta - \eta_c}{\eta_c}, \quad (5.6)$$

donde A_{ellip} es el área de una inclusión individual y $\langle A_{ex} \rangle$ su área de exclusión promedio.

En conclusión, se ha mostrado como algunas de las propiedades geométrico-dinámicas más conspicuas muestran invarianza frente a la excentricidad en sistemas con inclusiones elípticas, cuando son normalizadas de forma adecuada. Aunque no haya sido confirmado rigurosamente, parece que existe una relación causal entre la invarianza de las variables geométrico-dinámicas normalizadas y la invarianza "absoluta" de las propiedades de transporte presentada en la sección 5.3.2.

5.3.4 Aplicación de la Teoría de los Volúmenes de Exclusión al caso de Inclusiones Elípticas: expresión cuasi-analítica para $A_{ex}(\theta)$ y nueva correlación entre $\langle B_c \rangle$ y momentos de orden superior de A_{ex}

Después de que Balberg et al. mostrasen, basándose en la **Teoría de los Volúmenes de Exclusión** (véase sección 3.3.2), que los valores de $\langle B_c \rangle$ en sistemas 2D isotrópicos de inclusiones convexas de núcleo blando se encuentran en el rango $3,2 \leq \langle B_c \rangle \leq 4,5$ [170], solo unos pocos trabajos [106,171] han estudiado la evolución de $\langle B_c \rangle$. Dichos trabajos obtienen numéricamente los valores de $\langle B_c \rangle$ para diferentes valores de excentricidad, resultados que concuerdan muy bien con las predicciones de Balberg et al.

¹³⁰ Véase la sección 3.3.2 para una discusión detallada de este concepto y de su relevancia fundamental como descriptor topológico de los sistemas percolativos.

Lo que no proporcionan estos trabajos, ni ningún otro del que el autor y su director sean conscientes, es algún tipo de ley sencilla que permita obtener la **evolución de $\langle B_c \rangle$ con la excentricidad**. La única conocida, es la que surge casi directamente de la definición de $\langle A_{ex} \rangle$: $\langle B_c \rangle = \langle A_{ex} \rangle \cdot \eta_c / A_{ellip}$, que al incluir a η_c , que no es trivial relacionar con la excentricidad, no arroja demasiada luz sobre dicha evolución.

Con la intención de contribuir a mejorar la comprensión de la evolución de $\langle B_c \rangle$ con la excentricidad, el autor entendía que el camino más lógico pasaba por aprovechar su relación con las áreas de exclusión, que sí están directamente vinculadas (geométricamente) con la excentricidad.

Una forma de relacionar $\langle B_c \rangle$ con el **área de exclusión** es a través de los momentos de la distribución estadística de la segunda. La relación con la *media o esperanza matemática* da lugar a la ecuación presentada dos párrafos atrás, que ya vimos que no permitía obtener el tipo de descripción de la evolución de $\langle B_c \rangle$ con la excentricidad que buscábamos. Nos planteamos entonces recurrir a *momentos de orden superior a uno*, puesto que parecía tener sentido que en las proximidades del umbral, donde la conectividad completa depende de unos pocos enlaces, el emplear algún momento que informase mejor de la dispersión de la distribución aportara algún beneficio. Tras realizar una revisión bibliográfica, el autor no encontró ningún trabajo en la literatura que estudiase la **relación entre $\langle B \rangle$ y momentos de orden superior de A_{ex}** . Por tanto, nos decidimos a estudiar dicha relación para el caso de inclusiones elípticas. Estudio que explicaremos a continuación. Como veremos, la introducción de un momento de orden dos ya permitió encontrar una relación sencilla que permite obtener la evolución de $\langle B_c \rangle$ con la excentricidad.

La obtención de $\langle A_{ex} \rangle$ resulta sencilla, pues se dispone de una ecuación válida para cualquier geometría convexa (véase en Anexo I la Ec. A.2). También resulta sencillo obtenerla numéricamente a partir de los valores de $\langle B \rangle$ y n (véase Anexo A, sección A.1, donde se calcula dicho valor a partir de resultados de las simulaciones numéricas realizadas en este trabajo).

Sin embargo, el cálculo de momentos superiores de A_{ex} es más complejo, pues a diferencia de lo que ocurre con la media, no resulta trivial relacionarlos con los momentos de B , la variable directamente disponible en las simulaciones. Para obtener dichos momentos es útil disponer de una expresión explícita para $A_{ex}(\theta)$. En lo que sigue, se obtendrá dicha expresión, algo que, de acuerdo con el conocimiento del autor, no ha presentado previamente en la literatura.

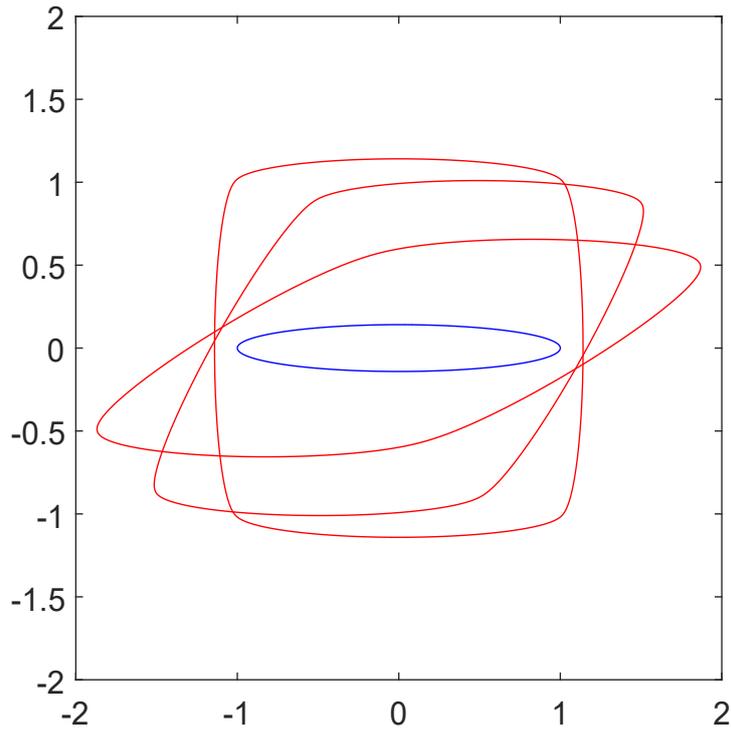


Figura 5.8. Perímetro del Área de Exclusión para el caso de elipses idénticas de $e = 0,99$ y orientaciones relativas de $\pi/6, \pi/3$ y $\pi/2$.

Con el fin de obtener una expresión explícita para $A_{ex}(\theta)$, probablemente la forma más evidente de abordarlo sería aplicar la metodología intuitiva empleada en [115] a rectángulos y cilindros con tapas esféricas (geometría de cápsula), pero en el caso de las elipses, la curva que describe el perímetro de A_{ex} para un determinado θ no es sencilla de dividir en secciones para las que sea fácil calcular analíticamente el área barrida. La complejidad de estos cálculos puede intuirse si uno examina la Figura 5.8, donde el perímetro del área de exclusión para elipses idénticas de $e = 0,99$ ($r = 7$) es representado para tres diferentes ángulos de orientación relativa ($\pi/6, \pi/3$ y $\pi/2$).

Teniendo en cuenta esta complejidad, lo que se hizo fue aprovechar el trabajo de Mack et al. [172] quienes obtuvieron una expresión simple y general para el **área de exclusión** (aquí particularizada para el caso de dos partículas idénticas):

$$A_{ex}(\theta) = 2A_{object} + \int p'_2 ds, \quad (5.7)$$

donde p'_2 es la distancia entre el centro de la segunda inclusión (Figura 5.9) y la recta tangente a ambas y ds representa un elemento diferencial de longitud (arco de la elipse) sobre la inclusión de referencia.

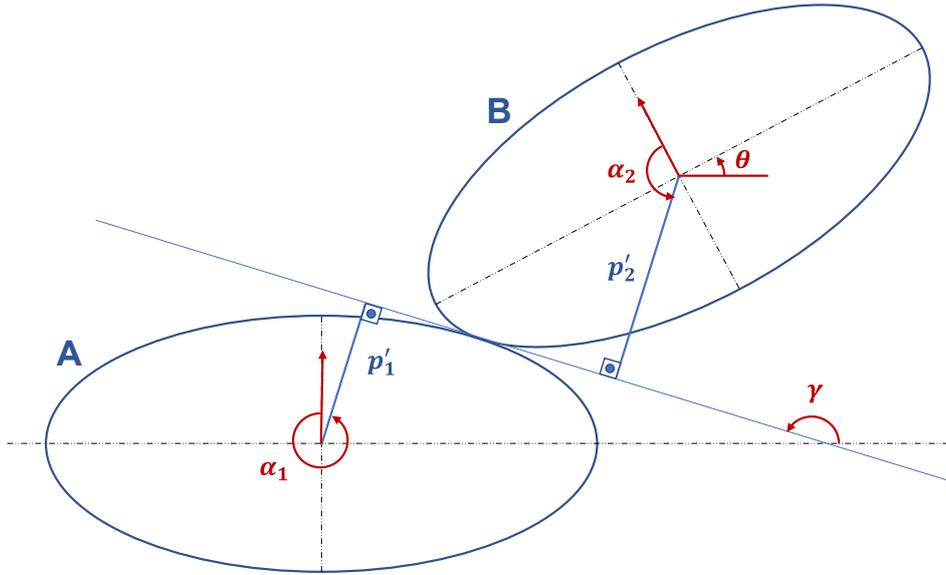


Figura 5.9. Representación de dos elipses idénticas tangentes. El desplazamiento del centro de B manteniendo la tangencia describe el contorno de la región de exclusión (cuya área es precisamente el área de exclusión).

Partiendo de la ecuación anterior y aprovechando las relaciones geométricas propias del caso particular de las inclusiones elípticas, puede obtenerse la siguiente ecuación para $A_{ex}(\theta)$ (en la sección A.2 del Anexo A pueden encontrarse los detalles de la derivación de esta expresión):

$$\begin{aligned}
 A_{ex}(\theta) &= 2A + b^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\alpha_1 - \theta)}}{(1 - e^2 \cos^2 \alpha_1)^{3/2}} d\alpha \\
 &= 2A + \int_0^{2\pi} \frac{\rho(\alpha_1)^3}{\rho(\alpha_1 - \theta)} d\alpha_1,
 \end{aligned}
 \tag{5.8}$$

donde α_1 es el ángulo formado por la vertical y la normal a la recta tangente entre las elipses, e la excentricidad de ambas y $\rho(\alpha) = \frac{b^2}{\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\alpha)}}$, es decir, la ecuación en coordenadas polares de una elipse centrada en el origen y con semieje mayor horizontal.

Le integral de la Ec. 5.8 se intentó **resolver analíticamente**, recurriendo a diferentes cambios de variables y tablas integrales, sin éxito. También se probaron herramientas de integración simbólica como *WolframAlpha* y *SymPy* sin obtener resultados satisfactorios. Es posible que esta integral no admita una solución en términos de funciones elementales de los parámetros e y θ .

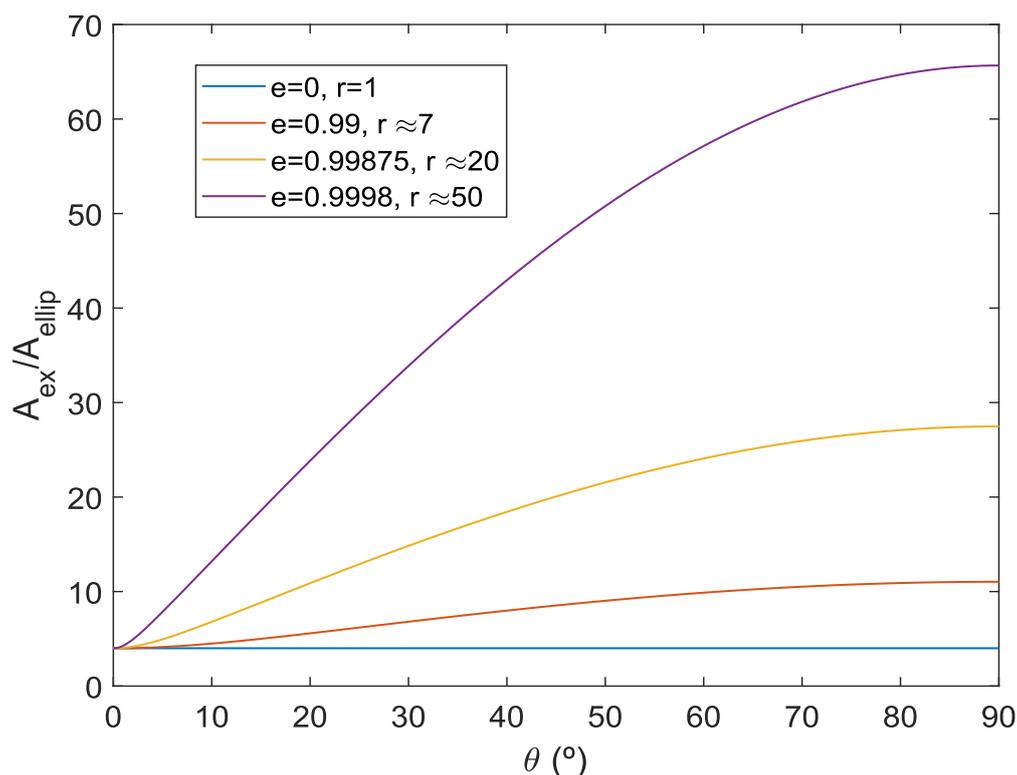


Figura 5.10. Área de exclusión normalizada como función de θ para cuatro excentricidades diferentes.

Teniendo en cuenta esto, se optó por resolver la integral de la Ec. 5.8 **numéricamente** con el objetivo de ver si el resultado final de $A_{ex}(\theta)$ podía expresarse, de forma exacta o aproximada, por alguna función sencilla de θ .

En la sección A.2 del Anexo A se recogen los resultados de la **integración numérica**¹³¹ (valores de $A_{ex}(\theta)$) y de algunas comprobaciones realizadas a partir de esos valores con el objeto de verificar si éstos eran correctos, dando todas ellas resultados positivos.

En la Figura 5.10 se incluyen los resultados de la integración numérica de la Ec. 5.8 para cuatro excentricidades diferentes barriendo todas las orientaciones relativas posibles (se estudia únicamente el intervalo $[0, \pi/2]$ porque el resto de las orientaciones posibles dan lugar a situaciones simétricas o geoméricamente equivalentes).

¹³¹ Es importante mencionar que la integración numérica de la Ec. 5.8 puede presentar problemas de convergencia. Estos se explican en detalle en la sección A.2. En todo caso, en los casos estudiados esto no supuso un problema, pues se puede conseguir mitigar los problemas de convergencia de forma sencilla.

En el Anexo A se proporciona otra expresión para $A_{ex}(\theta)$ (Ec. A.15) derivada por Pablo García Alonso (ArcelorMittal Global R&D) que incluye una integral que nuevamente solo hemos podido resolver por medios numéricos, pero que no presenta los problemas de convergencia comentados. Aunque en los casos aquí estudiados no supone un beneficio relevante, se presenta en dicho anexo por su interés intrínseco y porque en algunas situaciones podría ser ventajosa en términos de coste computacional.

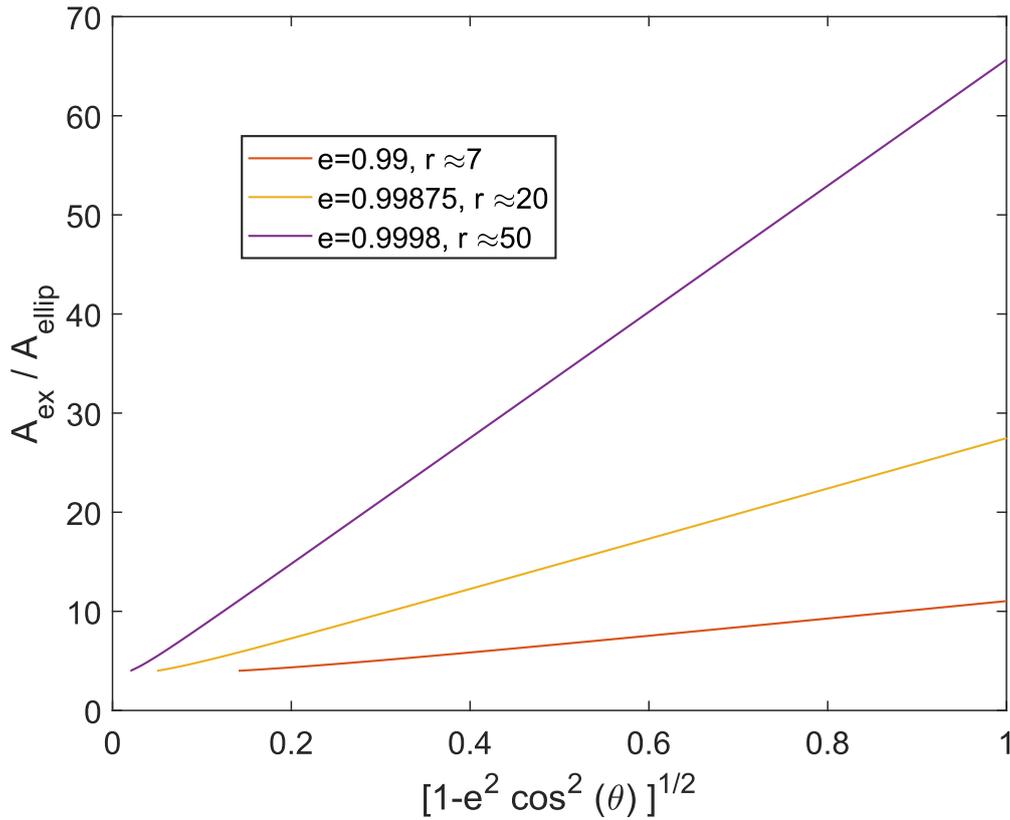


Figura 5.11. Área de exclusión normalizada como función de $\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\theta)}$ para diferentes excentricidades. El caso $e = 0$ correspondería con un único punto, por lo que no ha sido representado.

El análisis detallado de los resultados de $A_{ex}(\theta)$, llevó a identificar que A_{ex}/A_{ellip} guarda una relación casi perfectamente lineal¹³² con $\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\theta)}$ (véase Figura 5.11, y sección A.2 de los anexos para más detalles). Por tanto, los valores de A_{ex}/A_{ellip} pueden ser ajustados por una expresión de la forma:

$$\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}(\theta) = a(r)\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\theta)} + b(r), \quad (5.9)$$

donde el término de la pendiente, $a(r)$, sigue una relación perfectamente lineal con la relación de aspecto (r) ($R^2 \approx 1$, para un ajuste realizado con un buen número de excentricidades diferentes), y el término $b(r)$ sigue una relación potencial con r de la forma $b(r) = b_1 r^{-b_2} + b_3$ (para la que también se obtiene un excelente ajuste, véase Figura A.4 en Anexo A).

¹³² $r^2 \geq 0,997$ para los tres casos de excentricidad estudiados en detalle en este trabajo.

Empleando los valores obtenidos del ajuste para $a(r)$ y $b(r)$, se obtiene:

$$\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}(\theta) = (1,982 r^{-0,6347} + 2,003) + (1,282 r - 0,8479)\sqrt{1 - (1 - r^{-2}) \cos^2(\theta)}, \quad (5.10)$$

o equivalentemente:

$$\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}(\theta) = (1,982 r^{-0,6347} + 2,003) + (1,282 r - 0,8479) \frac{ds_{ellip}}{d\theta} \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right), \quad (5.11)$$

aprovechando la expresión del arco de una elipse (s_{ellip}).

Análogamente, la Ec. 5.11 podría expresarse como:

$$\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}(\theta) \approx (1,982 r^{-0,6347} + 2,003) + (1,282 r - 0,8479) \frac{b}{\rho(\theta)}, \quad (5.12)$$

donde, como ya se ha introducido anteriormente, $\rho(\theta) = \frac{b}{\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\theta)}}$.

Para una geometría de elipse dada, las **Ecuaciones 5.11 y 5.12 proporcionan expresiones relativamente sencillas de cara a estudiar la relación entre $\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}$ y θ** . Por ello, se espera que puedan ser empleadas en el futuro para discutir y/o explicar ciertos comportamientos topológicos de sistemas de inclusiones elípticas bidimensionales. Los detalles del proceso de obtención de estas ecuaciones, que aquí tan solo se ha esbozado, pueden verse en la sección A.2 del Anexo A.

Dado que, en un sistema con orientaciones aleatorias θ es una variable aleatoria, $A_{ex_{rel}} = \frac{A_{ex}}{A_{ellip}}(\theta)$ puede ser entendida también como una variable aleatoria. El efecto de $A_{ex_{rel}}$ en las propiedades percolativas del sistema ha sido analizada en la literatura a través de su momento de primer orden ($\langle A_{ex_{rel}} \rangle$), aquí, sin embargo, se implicará por primera vez también al **momento de segundo orden** en el análisis.

A partir de la definición de varianza y de la Ec. 5.8 o de la Ec. 5.12 puede obtenerse numéricamente la $Var[A_{ex_{rel}}]$ (véase Anexo A sección A.3 donde se explica el procedimiento en más detalle).

Concretamente, se obtuvo la varianza para el caso aquí analizado en detalle, el isotrópico, y se pudo comprobar que una variable derivada de los momentos de primer y segundo orden, la **desviación típica relativa o coeficiente de variación**,

$$RSD[A_{ex_{rel}}] = \frac{\sqrt{Var[A_{ex_{rel}}]}}{\langle A_{ex_{rel}} \rangle}, \quad (5.13)$$

guarda una relación sencilla —cuadrática— con $\langle B_c \rangle$.

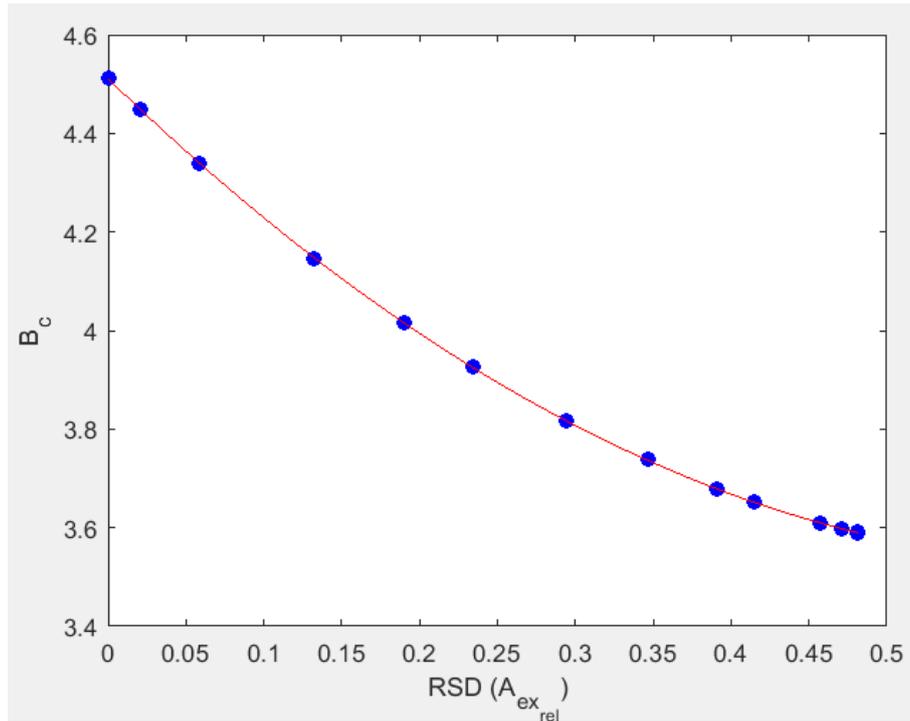


Figura 5.12. Relación entre los valores de $\langle B_c \rangle$ [106] y los correspondientes valores de $RSD[A_{ex_{rel}}]$. Como puede verse, la relación queda perfectamente descrita por una ley parabólica.

En la Figura 5.12 se muestran los resultados de $\langle B_c \rangle$ publicados en el artículo [106] donde se ha estudiado los aspectos geométricos del problema de las elipses en más detalle, haciéndolo para un conjunto de relaciones de aspecto en el rango [1; 500], frente a los valores de $RSD[A_{ex_{rel}}]$ calculados en esta Tesis (nuevamente, se remite al lector a la sección A.3 para encontrar los detalles del cálculo). La línea sólida muestra el **ajuste por la ley parabólica** recogida a continuación en la Ec. 5.14, que da lugar a un ajuste prácticamente perfecto (RMSE = 0,0008):

$$\langle B_c \rangle = 2,384 \cdot RSD[A_{ex_{rel}}]^2 - 3,061 \cdot RSD[A_{ex_{rel}}] + 4,511 . \quad (5.14)$$

Por tanto, esto permite definir un nuevo parámetro que será universal para elipses:

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{B}_c \rangle &= \langle B_c \rangle - 2,384 \cdot RSD[A_{ex_{rel}}]^2 + 3,061 \cdot RSD[A_{ex_{rel}}] = 4,511 \\ &= \langle B_c \rangle_{discos} . \end{aligned} \quad (5.15)$$

La existencia de una relación tan simple entre $\langle B_c \rangle$ y los momentos de primer y segundo orden de $A_{ex_{rel}}$ no ha sido reportada hasta la fecha, al menos hasta donde alcanza el conocimiento del autor y su director. En nuestra opinión, esta relación cuadrática perfecta es muy improbable que sea accidental, parece más verosímil que sea consecuencia de propiedades subyacentes de carácter estadístico y/o geométrico y, por tanto, es una cuestión de interés en el plano teórico.

Una consecuencia interesante de **carácter práctico** es que conocidos los valores de $\langle B_c \rangle$ para tres casos de excentricidad, y calculando sus correspondientes $RSD[A_{ex_{rel}}]$, es posible calcular $\langle B_c \rangle$ (y consecuentemente, n_c , es decir, el umbral de percolación) a cualquier otra excentricidad, simplemente calculando $RSD[A_{ex_{rel}}]$ a esa nueva excentricidad. La gran ventaja de esto es que la $RSD[A_{ex_{rel}}]$ a esa nueva excentricidad puede obtenerse a partir de las ecuaciones aquí proporcionadas, un método con un coste computacional mucho menor que el que conllevaría calcular el umbral de percolación o $\langle B_c \rangle$ por el método habitual de simulaciones de Monte Carlo (que exige, además de disponer de un código como el explicado en el Capítulo 4, la realización, para conseguir precisión, de un gran número de simulaciones con medios de cierto tamaño).

5.4 RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este capítulo se ha estudiado la influencia de la **excentricidad** (o la relación de aspecto) en las **propiedades dinámicas** de sistemas 2D con inclusiones elípticas de geometría uniforme distribuidas de forma isótropa bajo el modelo de núcleo blando. Estos sistemas son un modelo adecuado para los **nanocompuestos conductores de matriz aislante** con nanocargas gráficas o con nanotubos de carbono.

El comportamiento dinámico de estos sistemas ha sido estudiado para un amplio rango de concentraciones. En particular, se ha estudiado la **conductividad eléctrica efectiva** y su correspondiente exponente, el **exponente de transporte**.

Usando la variable más comúnmente empleada para describir estos medios, es decir, el **área neta ocupada por las inclusiones**, ϕ , se ha encontrado que, incluso bajo condiciones de transporte convencional, es decir, sin incorporar conducción por efecto túnel o *hopping*, el comportamiento del exponente de transporte al alejarse del umbral depende de la excentricidad. Cuanto mayor es la excentricidad, más lenta es la evolución.

Sin embargo, cuando se usa $(\eta - \eta_c)/\eta_c$ como métrica relevante del contenido en inclusiones, la curva de conductividad efectiva se convierte en un **invariante frente a la excentricidad** y, en consecuencia, lo mismo les ocurre al exponente de transporte y al prefactor.

La observación de este fenómeno también en alambres cuasi-unidimensionales y en el caso límite de los alambres o agujas sin grosor, según se ha reportado en la literatura, sugiere que la invarianza de la curva $\sigma = \sigma((\eta - \eta_c)/\eta_c)$ representa un principio general fundamental: que existen unas propiedades de conectividad universales en estos sistemas percolativos que son independientes de los detalles microscópicos¹³³ del sistema particular. Esto no ocurre, por el contrario, con la curva $\sigma = \sigma((\phi - \phi_c)/\phi_c)$ que sí depende del grado de solapamiento entre partículas y, por tanto, de los detalles particulares de cada medio.

Además, se ha explicado cómo este resultado puede contribuir a mejorar la comprensión de resultados observados en sistemas con otro tipo de inclusiones que también tienden a la aguja sin grosor en el límite de altas relaciones de aspecto.

Se ha observado que algunas **propiedades geométrico-dinámicas** que controlan las propiedades de transporte del sistema también presentan invarianza frente a la excentricidad, cuando se normalizan por magnitudes críticas. Parece que la invarianza de ciertas propiedades geométricas normalizadas está detrás de la invarianza "absoluta" observada en las propiedades dinámicas. Este resultado arroja luz

¹³³ Entiéndase aquí *microscópico* como un término usado en general para referirse a la escala del tamaño de las partículas, independientemente del tamaño concreto de las mismas. Es decir, no guarda relación con la escala de los micrómetros. Este uso del término *microscópico* es muy habitual en la literatura de sistemas percolativos.

sobre la relación entre las propiedades geométricas y dinámicas en percolación continua bajo el modelo de núcleo blando.

En base a lo anterior, también se ha discutido cómo la invarianza en las propiedades de transporte puede facilitar el estudio experimental y numérico de nanocompuestos conductores de matriz aislante.

Finalmente, se ha estudiado la relación entre $\langle B_c \rangle$, el parámetro topológico fundamental en teoría de la percolación, y el **área de exclusión**, bajo la teoría de los volúmenes de exclusión. Esto ha permitido encontrar una relación sencilla entre $\langle B_c \rangle$ y los momentos de primer y segundo orden de $A_{ex}(\theta)$ para el caso de inclusiones elíptica; relación que no ha sido reportada previamente en la literatura. Este es un hallazgo con interés tanto desde el punto de vista teórico como práctico, tal y como se discute en este capítulo.

Capítulo 6

CRITICA DE LA METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL Y SU IMPACTO EN EL EXPONENTE DE TRANSPORTE

Los estudios realizados en Teoría de la Percolación clásica —en retículas o discreta— apuntan a que el valor del exponente de transporte es universal¹³⁴ en un entorno del umbral de percolación. Así mismo, estudios posteriores en Percolación Continua apuntan a que la universalidad también debe mantenerse para sistemas en 2D y 3D (véase Capítulo 3, secciones 3.2.3 y 3.5). La existencia de **numerosos** resultados experimentales en nanocompuestos que se alejan de ese comportamiento ha llevado a los investigadores en percolación continua a formular teorías que buscan explicar estos exponentes [17,91,125,173].

La obtención experimental en nanocompuestos del exponente de transporte, para ser robusta, requiere de un montaje experimental cuidado que:

- 1) minimice los errores de medida,
- 2) asegure que se den las condiciones para que podamos hablar de un exponente de transporte único (isotropía),
- 3) cuente con los suficientes datos a cada concentración estudiada como para considerar que se dispone de una muestra representativa del proceso,
- 4) use técnicas de ajuste adecuadas y compatibles con lo postulado por la teoría de la percolación, etc.

El autor ha trabajado durante 5 años con nanocompuestos conductores de matriz aislante en su puesto como investigador del Área de Nanomateriales de ArcelorMittal. Esa experiencia le ha permitido

¹³⁴ Como se ha explicado en el Capítulo 3, *universal* en el sentido de independiente de los detalles microscópicos del medio; dependiendo únicamente de la dimensionalidad del sistema.

familiarizarse con las dificultades a nivel experimental que presentan la fabricación y caracterización de estos materiales.

Durante el desarrollo de esta Tesis, además, ha revisado **un buen número de artículos** experimentales con la intención de tener una imagen representativa de los comportamientos observados en nanocompuestos conductores de matriz aislante.

En dicha revisión ha percibido, de forma bastante generalizada, una **escasa atención a ese gran número de detalles que permiten garantizar la correcta determinación del exponente de transporte**.

Al mismo tiempo, en lo que respecta a los teóricos que buscan en la literatura experimental evidencias sobre las que fundar sus teorías, en general, **no parecen discriminar entre trabajos que dan pruebas de una adecuada metodología experimental y trabajos que no las dan**, de cara a seleccionar los datos experimentales que emplean.

Por ello, los autores han estimado relevante estudiar, apoyándose en su experiencia con la realidad física de estos materiales y el conocimiento en teoría de percolación desarrollado en esta Tesis, las que estimaban principales fuentes potenciales de error. Cada fuente ha sido analizada en detalle y su posible impacto en el exponente de transporte evaluado (**sección 6.2**).

Este análisis se extiende fundamentalmente a nanocompuestos de materiales gráfenicos y nanotubos de carbono por ser los de más relevancia en el ámbito de los nanocompuestos conductores de matriz polimérica. Dentro de estos dos, especial foco se pondrá en los materiales gráfenicos por la experiencia del autor con los mismos. Puntualmente, también se comentará algún resultado de nanofibras metálicas pues comparten gran parte de la problemática de caracterización con los dos otros grupos y sus características geométricas más relevantes son muy similares a las de los nanotubos de carbono.

En la **sección 6.3** se enfrenta ese posible impacto estimado con la dispersión experimental del exponente de transporte¹³⁵, observando que existen varias fuentes de error que podrían afectar a un buen número de artículos, que ya por separado serían capaces de explicar gran parte de la variabilidad observada en los exponentes de transporte. Más variabilidad sería esperable en aquellos casos en que varias fuentes de error con efectos en la misma dirección —e incluso sinérgicos en algunos— contribuyan simultáneamente.

Estos resultados nos llevan a concluir la **necesidad de un cambio metodológico** relevante tanto en la forma en que se **generan e informan** los resultados experimentales, como en la manera con la que los **interpretan** los investigadores en teoría de la percolación (véase apartado de Conclusiones de la sección 6.3).

¹³⁵ La lectura directa de la sección 6.3 permite situar al lector y conocer el posible impacto de las potenciales fuentes de error en las estimaciones del exponente de transporte. Teniendo a su vez disponible, en la sección 6.2, el análisis detallado de cada fuente de error que permite sostener las conclusiones expuestas en la sección 6.3.

6.1 METODOLOGÍA DE SELECCIÓN DE LOS FACTORES A ESTUDIAR

En cuanto a cómo se seleccionaron **los factores con más potencial para causar distorsiones en la determinación del exponente de transporte**, se trató de realizar un análisis exhaustivo de todo el proceso, desde la fabricación del material hasta el ajuste del exponente. En este análisis tuvo un peso muy importante la experiencia del autor con estos medios.

Concretamente, se analizaron factores en los siguientes aspectos o etapas del proceso (que siguen un orden secuencial):

- Características de las materias primas.
- Procesos de fabricación de los nanocompuestos: dispersión y conformado.
- Aspectos dimensionales de las probetas a caracterizar.
- Metodología experimental de caracterización.
- Metodología de ajuste y determinación del exponente.

Características de las materias primas

Las materias primas, que en el caso de los nanocompuestos que nos ocupan serían las nanopartículas y la matriz polimérica, son el primer eslabón del proceso de fabricación.

En lo que se refiere a la nanocarga, como se ha discutido en el Capítulo 2 cada grupo de interés (materiales grafénicos; nanotubos de carbono y nanofibras) no constituye un bloque monolítico, sino que pueden encontrarse dentro de los mismos una gran variedad de subtipos de nanopartículas con propiedades muy diferentes. Estas propiedades intrínsecas condicionarán de forma muy relevante la conductividad máxima esperable y la calidad de la dispersión.

Otra característica fundamental de las nanopartículas es su distribución de propiedades. Cuando se dispone de una determinada cantidad de nanopartículas, debe asumirse, en general, que cualquier propiedad relevante de las mismas (forma, tamaño, contenido en oxígeno, conductividad intrínseca, etc.) no toma un valor, sino que sigue una distribución estadística (véase Figura 6.1). Distribución que, en muchos casos, bien porque se persigue, o porque los procesos de fabricación no han sido depurados, tiene una gran dispersión [174].

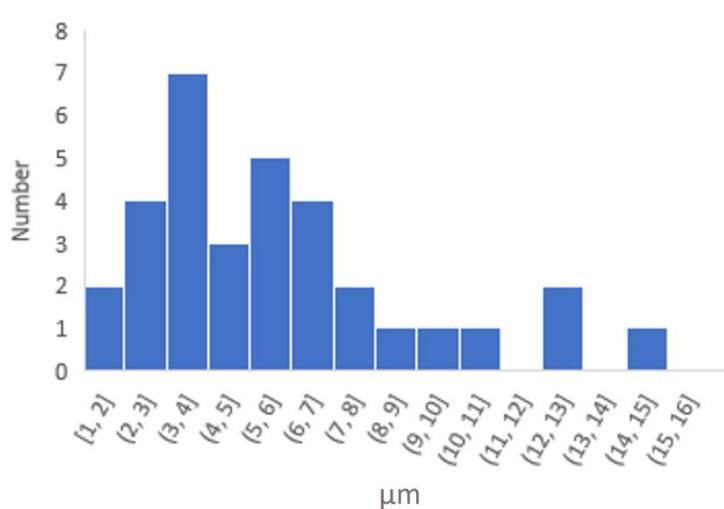


Figura 6.1 Histograma del tamaño lateral en una muestra de óxido de grafeno reducido medido mediante microscopía SEM.

Incluso, por la relativa inmadurez del sector de fabricación de nanopartículas, no debería asumirse sin evaluarlo previamente una adecuada homogeneidad *intralote* (dentro del mismo pedido) e *interlote* (entre lotes diferentes). Según la experiencia del autor, existen suministradores comerciales de grafeno cuyos productos presentan una relevante variabilidad *intralote* e *interlote*. Esto tendrá relevancia en la discusión de la sección 6.2.6.

La fase polimérica es en general, por su naturaleza, más sencilla de caracterizar y describir. Además, los procesos de fabricación tienen ya una gran madurez lo que conduce a una menor variabilidad. En todo caso, aunque requiera menor atención que las nanopartículas, debe conocerse la naturaleza del medio polimérico pues esto puede tener implicaciones importantes. Por ejemplo, algunas resinas epoxídicas con las que ha trabajado el autor, presentan su propia carga inorgánica (con objeto combinado de proporcionar *efecto barrera* y abaratar el producto¹³⁶) que pueden llegar a condicionar la dispersión posterior de la nanocarga, pues el nanocompuesto final constará ahora de dos fases dispersas.

Procesos de fabricación de los nanocompuestos: dispersión y conformado

Esta es una etapa fundamental que comprende los procesos de dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica¹³⁷, la aplicación o conformado e incluso un posible tratamiento térmico u otros

¹³⁶ La práctica de añadir carga inorgánica en resinas termoestables y en termoplásticos comerciales es muy habitual.

¹³⁷ En ocasiones el medio polimérico donde se dispersa la nanocarga se consume casi en su totalidad en procesos posteriores de evaporación y/o tratamiento térmico (por ejemplo, recocidos en el caso de pinturas), quedando sólo resto mínimos del polímero. De todos modos el nanocompuesto seguirá siendo un medio desordenado de

postprocesados (en caso de existir). Es decir, todos los pasos que permiten pasar de las dos materias primas por separado a la geometría final del nanocompuesto.

Existen una gran variedad de métodos de dispersión (véase abajo en la Figura 6.2 algunos de los equipos que el autor ha utilizado en el ámbito laboral) que, según las características de la nanocarga y el medio polimérico, permiten conseguir diferentes niveles de rotura de aglomerados y homogeneidad de la dispersión. Algunos de estos métodos pueden llegar incluso a conseguir cierta exfoliación adicional de los copos de grafeno o la rotura de los mismos (reducción de tamaño lateral), alterando por tanto la geometría de la nanocarga de partida.



Figura 6.2. (Izquierda-Arriba) Mezclador Silverson de alta cizalladura. (Izquierda-Abajo) Equipo piloto de mezclador toroidal Dispermat. (Derecha-Arriba) Calandra de alta cizalla. (Derecha-Abajo) Mezclador de termoplásticos basado en tornillo sin fin doble.

Una vez que se dispone de la mezcla de la nanocarga y el medio polimérico esta debe aplicarse (si se usará como recubrimiento o película delgada) o conformarse en caso contrario. Aquí existen una inmensa variedad de procesos, desde los clásicos de aplicación de recubrimientos (diferentes métodos de aplicación de aerosoles o *esprayado*, aplicación mediante cuchilla, barra, inmersión, etc.), pasando por métodos de conformado de termoplásticos como la extrusión o la inyección, hasta llegar a nuevas

partículas conductoras embebidas en un medio aislante (que en este caso estará constituida fundamentalmente por poros vacíos —reellenos de aire y productos de la evaporación o tratamiento térmico—).

tecnologías como la fabricación aditiva, donde el proceso consta de dos etapas, la fabricación del filamento y la impresión. Esta fase de aplicación y/o conformado condicionará fundamentalmente la dispersión de las partículas, tendiendo algunas técnicas a generar orientaciones preferenciales o distribuciones heterogéneas entre superficie e interior de la pieza. Por ello es importante conocer el proceso de fabricación y sus implicaciones. En las secciones 6.2.4 y 6.2.6 se analizarán problemáticas muy influidas por los procesos de dispersión y conformado.

Aspectos dimensionales de las probetas a caracterizar

Los nanocompuestos conductores de matriz aislante pueden tener geometrías muy diferentes (véase Figura 6.3 donde se muestran algunos ejemplos).

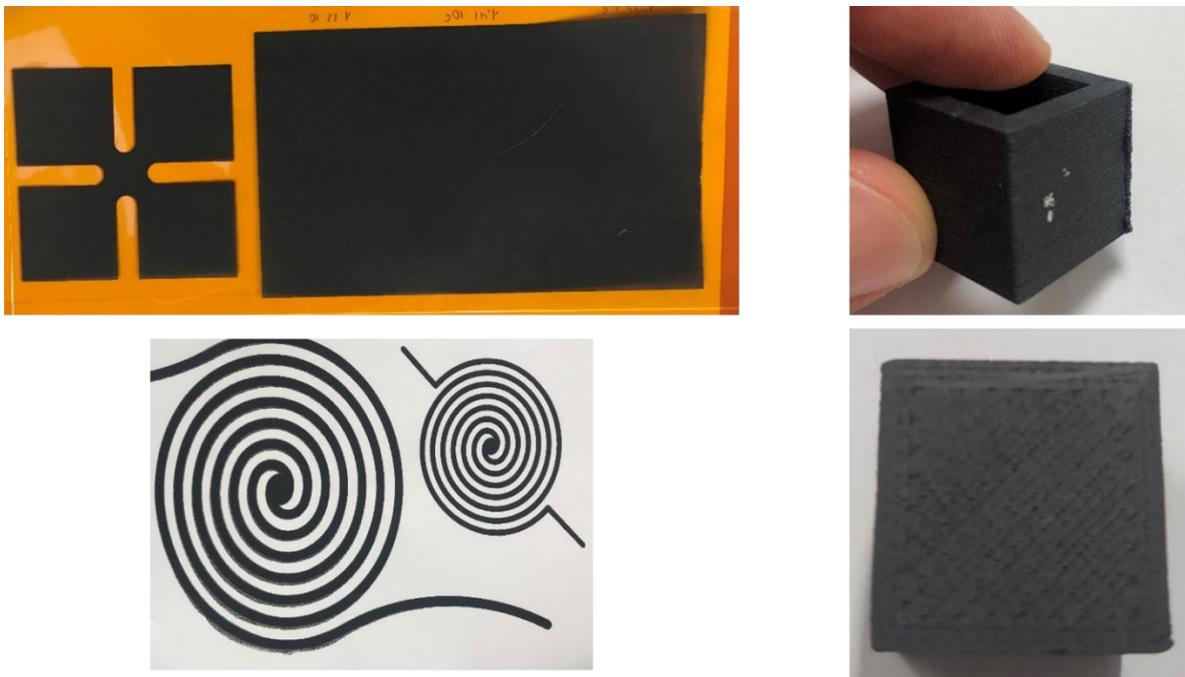


Figura 6.3. Ejemplos de posibles geometrías generables. La variedad es inmensa, aquí se muestran algunas con las que el autor ha trabajado. (Izquierda) Diferentes diseños de recubrimiento optimizados para varias aplicaciones. (Derecha) Dos vistas de geometría de cubo impreso en 3D a partir de filamentos con carga grafénica.

La geometría final de la probeta es importante para saber cuál es la dimensionalidad del proceso de transporte (si estamos en un proceso de transporte eminentemente 1D, 2D o 3D), y si se cumple en la dirección del transporte la condición de que la dimensión del medio en esa dirección sea mucho mayor que la dimensión de las partículas¹³⁸. Esto resulta particularmente relevante para la discusión de la sección 6.2.5.

¹³⁸ Esto hará que, si no estamos muy próximos al umbral de percolación, podamos asegurar que el tamaño del medio en esa dirección es mucho mayor que la longitud de correlación. De no ser así, tendríamos que modificar la metodología de caracterización (véase sección 6.2.5).

La geometría del medio será clave a la hora de obtener la conductividad a partir de la conductancia medida y, por tanto, la variabilidad de la geometría de las probetas y los errores en su caracterización dimensional, también influyen en la determinación de la conductividad.

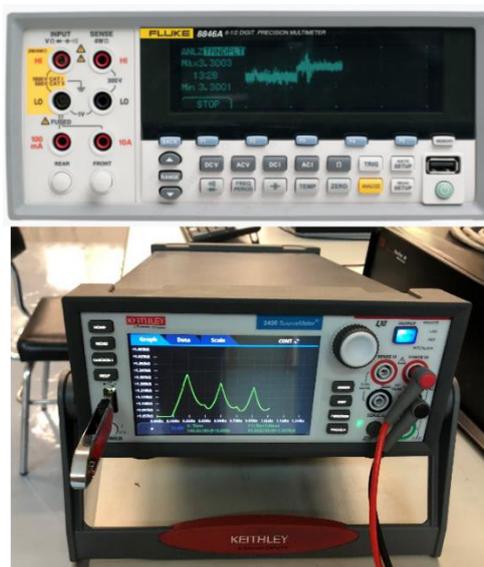


Figura 6.4. Ejemplos de equipos de medida de resistencia de precisión. (Arriba) Multímetro de precisión FLUKE 8846A. (Abajo) SMU KEITHLEY 2450 que permite medir resistencia bajo condiciones prefijadas de alimentación (ya sea de tensión o corriente).

Metodología experimental de caracterización eléctrica

Un adecuado montaje experimental de caracterización eléctrica es muy relevante. En primer lugar, debe de contarse con un equipo de caracterización con unos niveles de precisión adecuados en el rango de trabajo de la muestra. En segundo, por la naturaleza conductiva de estos nanocompuestos, debe hacerse una caracterización inicial de la misma para ver si presenta alguno de los comportamientos que en ocasiones han sido reportados en materiales de esta familia, como son: un comportamiento V-I no lineal o una evolución de la conductancia (o resistencia) con el tiempo¹³⁹. En caso de observar estos comportamientos, deberán diseñarse unas condiciones de ensayo que permitan garantizar que la comparación de niveles de conductividad a diferentes concentraciones realmente captura el efecto de la concentración de la nanocarga y no está afectada por estos otros fenómenos. Equipos como las SMU (Source Measure Unit) son especialmente útiles para lidiar con no linealidades V-I, pues permiten medir la resistencia eléctrica al nivel de tensión de alimentación que el usuario fije (véase Figura 6.4).

¹³⁹ Algunos nanocompuestos conductores de matriz aislante presentan un coeficiente de temperatura de la resistencia eléctrica de signo variable y magnitud alta, que hace que cuando la corriente empieza a pasar por ellos y se genere calor por efecto Joule, su resistencia varía hasta que se llega a una temperatura de equilibrio.

Otra posible causa para una variación en el tiempo de la resistencia observada son los transitorios asociados a comportamientos no puramente resistivos (capacitivos, en general) que pueden presentar estos materiales.

Otro aspecto fundamental es el conexionamiento de la muestra al equipo de medida. Este aspecto se discute en detalle en la sección 6.2.1, y es particularmente crítico cuando se dispone de muestras muy conductivas, donde el efecto de la resistividad del contacto entre las sondas del equipo y la muestra en sí misma (resistividad de los electrodos) puede ser muy relevante.

Metodología de ajuste y determinación del exponente

Como se ha discutido en la sección 3.5.5 existen diferentes técnicas para obtener el exponente de transporte, y ha de escogerse la más adecuada dependiendo del propósito y los datos disponibles. Por otro lado, como siempre que se hace un ajuste a unos datos experimentales, es fundamental que estos reflejen la verdadera variabilidad del proceso de transporte. Aspectos asociados a la metodología de ajuste serán discutidos en las secciones 6.2.3 y 6.2.6.

CRITERIOS DE SELECCIÓN

Este análisis permitió obtener una primera lista de factores potenciales, existiendo ejemplos provenientes de cada una de las etapas que acaban de ser descritas.

A partir de esa lista inicial, se seleccionaron aquellos factores sobre los que debía hacerse un análisis detallado, que son los finalmente incluidos en la sección 6.2. En dicha selección se tuvieron en cuenta varios criterios:

- 1) **severidad esperada** (que se esperase, antes de analizar en detalle, que podría tener un impacto relevante),
- 2) **incidencia esperada** (que en base a la experiencia del autor o de evidencias en la literatura, se pudiera esperar que ocurriese con una frecuencia relevante),
- 3) **factibilidad del análisis *a priori*** (incluir factores que permitiesen un análisis con ciertas garantías, e idealmente cuantitativo, del impacto).

6.2 ANÁLISIS EN DETALLE DE LOS PRINCIPALES FACTORES QUE PODRÍAN INTRODUCIR ERROR EN LA DETERMINACIÓN DEL EXPONENTE DE TRANSPORTE

6.2.1 Efecto de los Electroodos y Sondas de Medida

i Contexto de la problemática

En el enfoque más extendido, la curva $\sigma = \sigma(x)$ o $\sigma = \sigma(w)$ se obtiene a partir de la medida en corriente continua de la resistencia eléctrica del nanocompuesto desordenado de matriz polimérica (véase, por ejemplo, [14,22,126,175,176]).

En algunos casos en la literatura se analiza al mismo tiempo la parte reactiva de la impedancia por medio de espectroscopía de impedancia eléctrica [20,177].

Dado que el exponente de transporte se obtiene, en todo caso, de la componente resistiva de la impedancia (parte real de la impedancia en los valores obtenidos por espectroscopía), y esta debería coincidir en una y otra metodología, nuestro estudio será aplicable tanto a casos en los que se mida la resistencia en corriente continua como aquellos en los que los valores provengan de una espectroscopía de impedancia eléctrica. Evidentemente, el electrodo puede tener también efecto en la estimación de la componente reactiva de la impedancia del material, pero como esto no afecta a la estimación del exponente de transporte, quedará fuera de los límites de este análisis.

En la medida de la resistencia eléctrica de los nanocompuestos poliméricos es **imprescindible asegurar un buen contacto entre las sondas del equipo de medición eléctrica y la propia muestra a caracterizar.**

Por tratarse de un material heterogéneo donde además un gran número de las nanopartículas están embebidas en una capa de polímero lo suficientemente gruesa como para impedir que intervengan en la conductividad de la muestra (espesor mayor de la distancia de corte por efecto túnel), un enfoque en el que se usen directamente sobre la muestra las sondas típicamente empleadas en ohmímetros, como las puntuales o de pinza (popularmente denominadas de "cocodrilo") que se muestran en la Figura 6.5, no es una buena alternativa.



Figura 6.5. Algunas de las geometrías de sonda de ohmímetro más habituales. Estas sondas no serían adecuadas para la caracterización directa de los materiales a estudio.

Las razones de la no idoneidad de esta metodología son dos: al ser sondas con una superficie de contacto bastante reducida, son sensibles a ciertas heterogeneidades macroscópicas que pueden darse en los nanocompuestos reales; por otro lado, al ser sondas metálicas su rigidez puede impedir un contacto íntimo con el nanocompuesto (lo que también puede interpretarse como una superficie de contacto baja), lo que puede generar importantes errores de medida. Por todo ello, se considera una buena práctica el uso de una de las siguientes opciones:

- *Sondas de gran superficie de contacto y fabricadas en material flexible:* Un ejemplo de estas sondas se muestra en la Figura 6.6. Las superficies de estas sondas suelen estar fabricadas con polímeros flexibles conductores, pero que no son excelentes conductores y por tanto tienen una resistencia asociada a la propia sonda relativamente grandes. Por tanto, no son convenientes para nanocompuestos de muy alta conductividad.
- *Depósito de una capa de material conductor que actúe de interfaz entre las sondas y el propio material (electrodo).* Este material permite aumentar la superficie de contacto con la muestra y al tener esa capa que actúa como electrodo un nivel de homogeneidad en el comportamiento eléctrico alto, no es tan crítico que esta termine conectándose a la sonda del equipo de medida a través de una región de área pequeña.

Dentro de esta alternativa existen dos variantes. La más extendida es la aplicación de una *pintura o tinta con elevada carga metálica* (véase, por ejemplo: [19,178,179]). Esta opción es adecuada siempre que el material a caracterizar sea considerablemente menos conductor que el material del electrodo, para minimizar el efecto de la resistencia de este. Estas tintas o pinturas conductoras, aunque son también nanocompuestos, por estar altísimamente cargadas (muy por encima del umbral de percolación) tienen oscilaciones espaciales de conductividad mucho menores que los nanocompuestos a estudio, es decir, son mucho más homogéneas eléctricamente. Otra opción menos extendida es el *depósito de una fina capa metálica* (comúnmente de oro) sobre el material a estudio. Esta alternativa, realizada de forma

adecuada, da lugar a un electrodo extremadamente homogéneo y conductor, lo que minimiza los errores de medida que puede llegar a inducir, pero se trata de una técnica mucho más sofisticada y costosa [14,180].



Figura 6.6. Ejemplo de sonda de superficie con electrodos de material polimérico conductor. Existe una amplia oferta de tamaños y geometrías.

El uso de sondas de gran superficie o el depósito de una capa a modo de electrodo busca reducir los errores de medida antes mencionados pero, aun así, induce inevitablemente un error. Estos electrodos o sondas actúan como una resistencia en serie con la de la muestra, de forma que

$$R_m = 2R_e + R_s, \quad (6.1)$$

donde R_m , R_e y R_s , son las resistencias medidas, del electrodo o sonda y la real de la muestra, respectivamente (véase Figura 6.7).

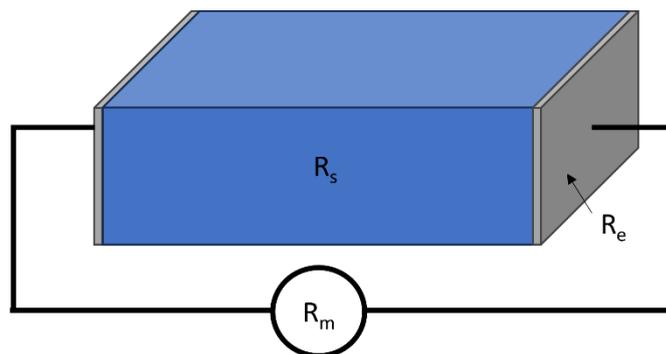


Figura 6.7. Representación de la caracterización de una muestra (paralelepípedo azul) en el que se han aplicado unos electrodos (superficies plateadas) que permite la conexión íntima con el instrumental de medida (cables y multímetro, en negro).

La solución habitual para minimizar el efecto de la resistencia del instrumental de medida cuando se caracterizan medios de alta conductividad, la *medida a cuatro hilos*, no puede eliminar el efecto de la

resistencia del electrodo, y en el caso de las sondas de gran superficie, solo podría eliminar su efecto si estas han seguido ciertos patrones de diseño. Por tanto, es un efecto que, al menos, es **persistente en el caso de usar electrodos, que es la solución más habitualmente empleada** en la caracterización de estos medios de acuerdo con las descripciones del proceso de caracterización encontradas en la literatura (véase, por ejemplo: [14,19,178–180]).

Ese error ($\Delta R = 2R_e$) será constante ante variaciones de la composición de la muestra a ensayo, pues la resistencia del electrodo es independiente de la resistencia del nanocompuesto sobre el que se deposita, y conducirá a un error constante en la estimación de la resistividad (ρ). Posteriormente, al transformar la conductividad en escala logarítmica para estimar el exponente de transporte, esto dará lugar a una desviación variable de la posición real que debería ocupar ese punto de medida; desviación que será mayor para valores altos de σ_s (conductividad de la muestra), como muestra la Ec. 6.2. Es decir, que **conducirá a mayores desviaciones cuanto más conductivo sea el nanocompuesto** y, dentro del mismo nanocompuesto, a desviaciones mayores en las muestras más cargadas en nanopartículas:

$$\begin{aligned} \rho_m = \rho_s + \Delta\rho \quad \Rightarrow \quad \ln \sigma_m &= -\ln(\rho_s + \Delta\rho) = -\ln \rho_s - \ln\left(1 + \frac{\Delta\rho}{\rho_s}\right) = \\ &= \ln \sigma_s - \ln(1 + \Delta\rho/\rho_s), \end{aligned} \quad (6.2)$$

donde el subíndice s hace referencia a valores reales de la muestra, y el subíndice m a valores medidos. Esto implica necesariamente un cambio de la forma de la curva $\sigma = \sigma(x)$ en escala doblemente logarítmica y, por tanto, **una variación del exponente de transporte, el umbral de percolación y el prefactor que se obtendrán del ajuste.**

ii **Estimación del impacto de la resistencia de los electrodos en el exponente de transporte basado en datos experimentales proporcionados en la literatura**

Con el objetivo de estimar cuál puede ser el impacto de ese error introducido por los electrodos en el cálculo del exponente de transporte, se han tomado valores reales proporcionados en el trabajo de Wang et al. [14]. La inmensa mayoría de artículos en los que se proporcionan resultados experimentales de conductividad de nanocompuestos no dan apenas detalles del modo de conexión del nanocompuesto a las sondas del equipo, y pese a haber realizado una revisión de la literatura muy extensa, solo hemos encontrado el anteriormente mencionado con información (en el material suplementario) de los valores concretos de la resistencia que pueden alcanzar los electrodos empleados.

En las Figuras 1 y 2 de la información de apoyo (Figuras S1 y S2) del artículo de Wang et al. pueden verse varios valores de resistencia del conjunto nanocompuesto y electrodo, en las que el nanocompuesto tiene siempre la misma composición y, por tanto, la variación de resistencia está asociada fundamentalmente a las características del electrodo. Dicha variación entre medidas medias

llega a ser de 8Ω , que es significativa pues es considerablemente superior a la desviación típica de la medida mostrada en S2 (que es de aproximadamente $3,5 \Omega$). Asumiendo que esa diferencia entre los valores promedio ha de ser atribuida a la variación causada por la resistencia del electrodo, **sabemos que la resistencia del electrodo** de oro depositado con un proceso térmico-evaporativo de 63 min **es en promedio mayor de 8Ω** . Desde ahora en nuestros cálculos del error inducido por la resistencia del electrodo **supondremos que $\Delta R = 2R_e = 8\Omega$, que sabemos que es una estimación conservadora, pues en realidad será algo mayor que ese valor.**

A partir de este supuesto, es fácil obtener, empleando los valores de conductividad del nanocompuesto dados en el artículo, los valores de conductividad real mínimos del nanocompuesto, que llamaremos *conductividad corregida*.

En la Figura 6.8 puede verse que **las diferencias de conductividad entre los valores estimados en el artículo (valores medidos) y los que se obtienen cuando se aplica una corrección que tenga en cuenta los efectos de los electrodos (corregidos) son grandes, especialmente en conductividades altas**. Se aprecia que en este caso para concentraciones por encima del 20% los valores de la diferencia superan el 50%, pudiendo llegar a generar errores en la estimación de hasta un orden de magnitud.

En aquellos casos en los que el umbral sea determinado por medio del propio ajuste no lineal de la curva de conductividad frente a concentración, esta desviación también puede afectar al valor obtenido, pero aquí nos centraremos en el exponente de transporte.

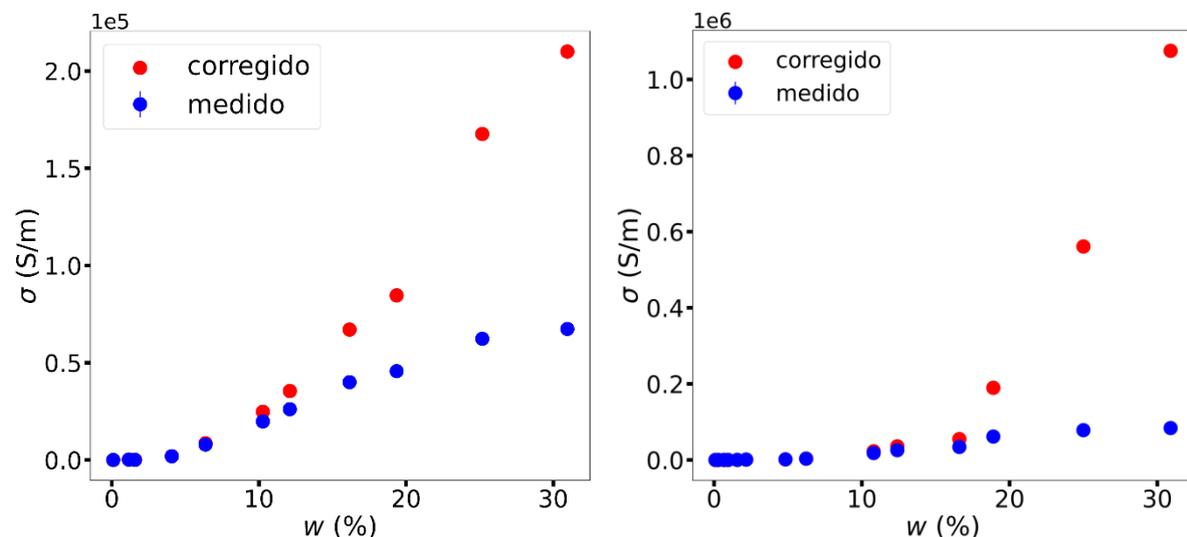


Figura 6.8. Valores de conductividad para diferentes concentraciones máscas de los nanocompuestos fabricado a partir de MWCNTs prístinos (P-MWCNTs) (izquierda) y de MWCNTs ligeramente oxidados (O-MWCNTs) (derecha) por Wang et al. [14]. Los valores medidos son los proporcionados en el mencionado artículo y provienen de las medidas de resistencia que no discriminan el efecto de los electrodos. Los valores corregidos son los obtenidos cuando se sustrae el efecto de los electrodos.

Una vez confirmado que existen variaciones relevantes en la conductividad cuando se sustrae el efecto de los electrodos, el siguiente paso es estimar su impacto en los valores de exponente crítico calculados a partir de ellas.

En este estudio supondremos que la estimación del umbral proporcionada por Wang et al. es correcta. Si representamos las curvas $\sigma = \sigma(w - w_c)$ en escala doblemente logarítmica para ambos tipos de nanocompuestos obtenemos la Figura 6.9.

El exponente de transporte en un intervalo de concentraciones puede interpretarse como la pendiente de la recta que mejor ajusta dicha curva dentro del intervalo de concentraciones de interés. Teniendo esto en cuenta, en la Figura 6.9 puede observarse a simple vista que el efecto de la resistencia de los electrodos modificará el valor aparente del exponente de transporte.

Otro punto relevante es que en ambos casos los valores corregidos muestran un comportamiento más lineal, al corregir parcialmente la saturación en conductividad a altas concentraciones que muestran las curvas medidas. Este comportamiento es el que cabría esperar si para estos materiales la ley asintótica percolativa (de naturaleza potencial) siguiese teniendo validez a altas concentraciones.

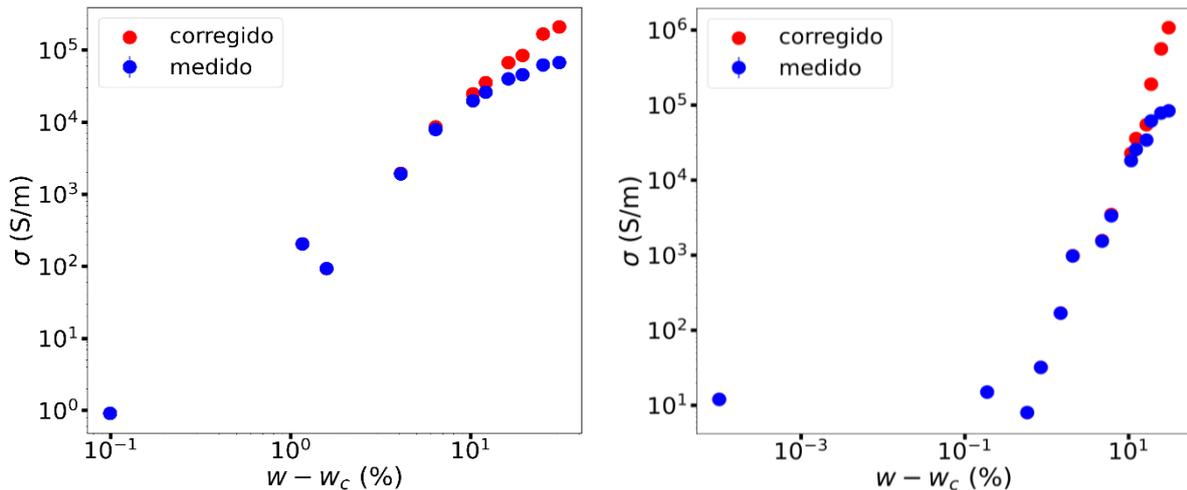


Figura 6.9. Valores de conductividad frente a distancia al umbral de percolación en escala doblemente logarítmica. Los valores se corresponden con los nanocompuestos de MWCNTs prístinos (P-MWCNTs) (izquierda) y MWCNTs ligeramente oxidados (O-MWCNTs) (derecha) fabricados por Wang et al. [14].

A partir de los datos mostrados en la Figura 6.9 se ajusta una ley del tipo $\sigma = \sigma_0(w - w_c)^t$, fijando el umbral de percolación en el valor dado en el artículo. Dado que las curvas no son perfectamente lineales, y que tanto en resultados numéricos, experimentales, como teóricos, se han dado evidencias y justificaciones para la presencia de exponentes que evolucionen con la concentración (véase [17,91] y sección 3.5.4 de esta Tesis) en lugar de un ajuste completo a la curva, se hace un ajuste por sectores. Para este ajuste por sectores se toman en cada caso intervalos de 6 puntos consecutivos; cada intervalo de ajuste comparte todos los puntos, salvo uno, con sus intervalos contiguos.

Los resultados del ajuste para ambos tipos de MWCNTs pueden verse en Figura 6.10. En ambos casos vemos desviaciones en la estimación del exponente de transporte que son pequeñas a bajas concentraciones, pero que se van acrecentando según crece la concentración, hasta llegar a desviaciones importantes (100%) para concentraciones altas.

En el caso de los nanocompuestos de **P-MWCNT** (izquierda), vemos que según la serie de datos que tomemos podemos llegar a dos conclusiones cualitativas muy diferentes sobre la evolución del exponente con la concentración. Si tomamos los valores corregidos, observaremos que el exponente tiene valor $t = 2$ (valor universal en 3D) tanto para altas como bajas concentraciones con un máximo en la zona central. En cambio, si tomamos los valores medidos (los que se obtienen directamente a partir de los resultados de Wang. et al), veremos que, partiendo del valor crítico, $t = 2$, el exponente tiende a reducirse, sin quedar claro en estos resultados si se estabilizaría en $t = 1$ (valor del exponente en aproximación de medio efectivo) o seguiría bajando.

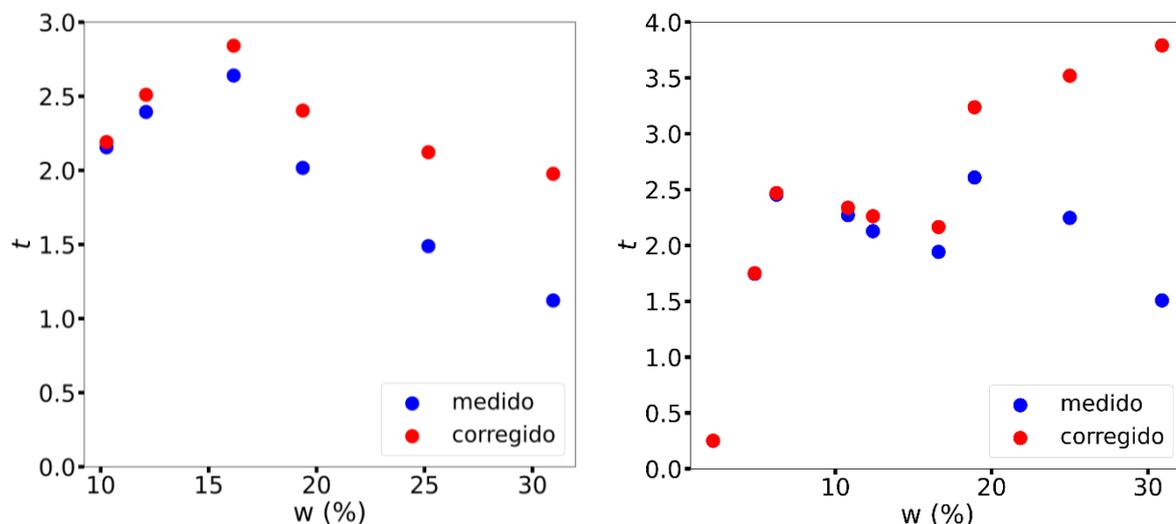


Figura 6.10. Valores de exponente de transporte para diferentes rangos de concentración en masa (P-MWCNTs, izquierda, y O-MWCNTs, derecha, [14]). Los valores de concentración en masa se corresponden con el límite superior del intervalo de concentraciones en masa empleado en el ajuste.

En el caso de los nanocompuestos de **P-MWCNT** (izquierda), vemos que según la serie de datos que tomemos podemos llegar a dos conclusiones cualitativas muy diferentes sobre la evolución del exponente con la concentración. Si tomamos los valores corregidos, observaremos que el exponente tiene valor $t = 2$ (valor universal en 3D) tanto para altas como bajas concentraciones con un máximo en la zona central. En cambio, si tomamos los valores medidos (los que se obtienen directamente a partir de los resultados de Wang. et al), veremos que, partiendo del valor crítico, $t = 2$, el exponente tiende a reducirse, sin quedar claro en estos resultados si se estabilizaría en $t = 1$ (valor del exponente en aproximación de medio efectivo) o seguiría bajando, aunque revisando Figura 6.9 parece que la situación más factible sería la segunda.

Si se hace el ajuste tomando todos los puntos experimentales (es decir, no haciendo un ajuste por sectores sino uno de la curva completa), el exponente pasa de 1.88 a 2.18, es decir, se incrementa en 0.3. Cuando se toman puntos en un rango amplio de conductividades, incluyendo por tanto los puntos menos conductores, que son los que sufren menos variación con la corrección del efecto del electrodo (véase Figura 6.9), la sensibilidad del exponente a este error se reduce.

Por lo que respecta a los nanocompuestos de **O-MWCNT** (derecha), se observa una clara divergencia a altas concentraciones entre el valor corregido y el valor medido, mostrando este último una tendencia de reducción que, de mantenerse, le llevaría por debajo de $t = 1$; mientras que el valor corregido muestra una tendencia de crecimiento, teniendo el segundo un valor más de dos veces mayor que el primero. Más allá de los valores concretos, ya que ha de tenerse en cuenta que los valores corregidos se han conseguido a partir de una estimación (conservadora) de dicha resistencia —a falta de una medida precisa de la misma— y, por tanto, inherentemente errónea, lo fundamental de este estudio es que muestra cómo, según se tenga en cuenta la corrección del efecto de los electrodos o no, se obtienen valores y tendencias de evolución del exponente de transporte sustancialmente diferentes.

Finalmente, si el ajuste se hace tomando todos los puntos experimentales, el exponente de transporte pasa de 2.06 a 2.23, correspondiéndose con una variación de 0.17.

A partir del análisis de los datos de este artículo, pueden sacarse algunas conclusiones de carácter general: asumiendo que la resistencia de los electrodos no depende de la carga en nanopartículas de la muestra (hipótesis más razonable), el efecto en el exponente de transporte de la distorsión de los electrodos siempre conducirá a subestimar el exponente de transporte. Esto es así porque este error tiende a alterar la estimación de conductividad hacia valores menores, y genera mayores errores en conductividades altas (véase Ec. 6.2), por tanto, necesariamente hará pivotar la recta de ajuste lineal en el espacio $\log \sigma - \log x$ hacia pendientes menores. Como consecuencia de esto, las variaciones de exponente serán menores cuantos más puntos a bajas concentraciones (baja conductividad) se incluyan en el ajuste.

iii Conclusiones y recomendaciones

El estudio realizado a partir de datos experimentales proporcionados en la literatura nos permite concluir de forma clara que los errores inducidos por el efecto de los electrodos en la medida de la conductividad y, por extensión, en el exponente de transporte, pueden ser muy relevantes. Como se ha observado, pueden llegar a generar errores en la estimación del exponente de más del 100%, y conducir a tendencias cualitativas de variación con la concentración en masa totalmente diferentes a las reales.

Evidentemente, estas diferencias pueden llevar a conclusiones e interpretaciones de carácter teórico y práctico muy diferentes para un mismo material según el tipo y configuración de electrodo empleada

en la caracterización. El efecto de los electros es, por tanto, algo que merece atención por parte del experimentador con objeto de asegurar un mínimo impacto.

De este estudio pueden obtenerse las siguientes **conclusiones de carácter más concreto:**

- Los electrodos pueden llegar a distorsionar de una forma relevante la **estimación de conductividad**, llegando a superar el 50% de error en rangos amplios de concentración, y alcanzando hasta errores de un orden de magnitud, cuando la conductividad es muy alta.
- El efecto de la resistencia de los electrodos está relacionado directamente con la de la muestra a estudio. Cuanto menor sea la resistencia de la muestra, más sensible será a la distorsión generada por los electrodos.

La resistencia depende tanto de la geometría de la muestra como de su resistividad. Podemos concluir por tanto que cuanto mayor resistividad tenga el material en cuestión y más esbelta sea la muestra (entendida como un mayor valor del ratio entre distancia entre electrodos y sección de paso), más resiliente será ante el efecto de la distorsión de los electrodos. Lo referente a la resistividad conlleva que, para una misma combinación de materiales (nanocarga conductor y matriz aislante) y bajo condiciones de buena dispersión, cuanto mayor sea la concentración, mayor será la distorsión generada por los electrodos. Esta información puede ser empleada por el experimentador o el teórico, para tener una primera aproximación sobre en qué materiales puede ser más crítico este efecto.

- En lo que respecta al efecto de la distorsión causada por los electrodos en la estimación del **exponente de transporte**, puede concluirse que:
 - Siempre tenderá a generar una subestimación del exponente de transporte.
 - Además de lo ya comentado, de que cuanto mayor sea la conductancia de la muestra respecto a la de los electrodos, mayor será el efecto. En un mismo material, el efecto también dependerá del rango de conductividades (o visto de otra forma, de concentraciones) en que se distribuyan los puntos experimentales a ajustar. En términos generales, cuanto mayor sea la proporción de puntos a altas conductividades (altas concentraciones), mayor efecto tendrá este error.
 - El análisis del artículo de Wang et al. nos ha permitido ver que empleando todo el rango de los datos experimentales —caso menos sensible al error—, puede llegar a tenerse errores de 0,3 (Δt), que no serían muy preocupantes. Pero que cuando se hacen ajustes en zonas de alta conductividad, los errores alcanzan fácilmente $\Delta t = 0.5-1$, e incluso $\Delta t = 2$, para las máximas conductividades.
- En general, en la bibliografía publicada, no se proporciona apenas información sobre cómo se realiza la conexión de la muestra con el ohmímetro. En muchos casos no se indica siquiera si se ha empleado un electrodo o se ha conectado directamente la sonda a la muestra (véanse, por ejemplo, [126,152,181]), en otros, la información es bastante reducida [19,175,176]. Solo

en un artículo, el ya mencionado de Wang et al. [14], hemos encontrado información detallada al respecto.

Se considera que, a la luz de la importancia que se ha demostrado que puede llegar a tener este efecto, sería conveniente que los experimentadores incluyeran información detallada del procedimiento en el material suplementario de las publicaciones. Información que, idealmente, permita al lector cerciorarse de que no hay distorsión relevante debido a los electrodos y sondas de medida o, en caso de que la haya, que aporten información que permita obtener una estimación de la resistencia de estos y, por tanto, puedan corregirse los valores.

El autor teme que la falta de detalles sobre este aspecto del procedimiento sea una manifestación de una falta de atención al mismo durante la experimentación. En ese caso, un buen número de los resultados experimentales en la literatura podrían estar afectados por esta distorsión.

Finalmente, se discutirán algunas **directrices que pueden ayudar al experimentador** a reducir el impacto de la resistencia de los electrodos. Con este fin, existen dos enfoques posibles:

- reducir al máximo la importancia relativa de la resistencia de los electrodos en la resistencia conjunta de electrodos y muestra o,
- caracterizar de forma precisa la resistencia de los electrodos de forma que se pueda acotar y corregir el efecto de estos.

Por lo que respecta a la **primera estrategia**, se ha descrito en la parte inicial de esta sección cómo la elección de la sonda y el tipo de electrodo pueden ayudar a reducir la resistencia del electrodo. En cuanto al diseño del electrodo, geometrías que permitan maximizar el área de contacto entre electrodo y muestra son aconsejables. Otra forma de reducir la importancia relativa de la resistencia de los electrodos es aumentando la resistencia de la muestra. Como para muestras macroscópicas, dada una concentración másica, la resistividad es fija, se puede optar por un diseño que maximice la distancia entre electrodos y minimice la sección de paso de la muestra, para aumentar la resistencia de esta.

En lo que se refiere a la **segunda estrategia**, que se basa en la caracterización de la resistencia del electrodo, puede realizarse de diversas formas. Quizá la forma más directa sea la de construir unos electrodos de la misma geometría que los empleados en la caracterización del nanocompuesto, y usarlos para caracterizar un material de conductividad muy superior a la de los electrodos y conocida. Un material metálico como el cobre puede ser una buena alternativa.

Posteriormente, haciendo uso nuevamente de la Ec. 6.1 se podría obtener una estimación de la resistencia del electrodo (cuanto mayor sea la resistencia del material conductor seleccionado, mejor será el error en esta estimación de la resistencia de los electrodos). Esta alternativa es sencilla y debería conducir a una estimación razonablemente precisa del efecto de los electrodos. Su principal defecto es que no reproduce la resistencia de contacto entre electrodo y nanocompuesto, que en algunos casos

puede ser de una magnitud que la haga relevante para las estimaciones de la resistencia del electrodo, y que en general será diferente a la que haya entre el electrodo y la superficie de un metal.

Otra forma más elaborada pero que permite evitar el problema que se acaba de comentar es la siguiente: fabricar las piezas de nanocompuesto en dos formatos similares pero de diferentes dimensiones y que sean compatibles con la misma geometría de electrodo, por ejemplo, paralelepípedos de misma sección de paso pero longitud diferente. En esos paralelepípedos que sólo diferirían en una dimensión, podríamos usar las caras más separadas como las áreas para colocar los electrodos. Entonces, si tomamos la diferencia de las medias (asumiendo que se fabrican más de una muestra de cada formato de paralelepípedo para caracterizar la variabilidad de fabricación) entre ambos formatos, ese valor se corresponde con la resistencia de un paralelepípedo del nanocompuesto que tiene por dimensiones de las bases las mismas que comparten los formatos caracterizados, y la tercera dimensión la diferencia entre esa dimensión en ambos formatos.

Esto nos permite obtener una resistencia para una geometría conocida no afectada por la resistencia de los electrodos, pues habría quedado compensada en esa diferencia. Lógicamente, la segunda opción, de poder realizarse de forma adecuada, es preferible.

En todo caso, **se recomienda** a los experimentadores, especialmente aquellos que trabajen con materiales muy conductores, que opten por **una estrategia combinada de reducción de la importancia relativa de los electrodos en la resistencia del conjunto, y por una buena caracterización**, o incluso compensación, del efecto de los electrodos. En cualquier caso, la segunda parte asociada a una buena caracterización debería estar siempre presente, pues de lo contrario, es difícil demostrar que los resultados experimentales son lo suficientemente fiables como para sacar posteriormente conclusiones fiables en términos de exponente crítico.

6.2.2 Errores asociados al uso de una Variable Independiente Errónea en el Ajuste de la Curva Percolativa

i Contexto de la problemática

Como se he explicado en capítulos previos, la teoría de la percolación continua extiende los desarrollos de la teoría de la percolación en retículas y permite obtener la ecuación:

$$\sigma = \sigma_0(x - x_c)^t, \quad (6.3)$$

donde x y x_c representan concentraciones en volumen¹⁴⁰. En esta ecuación ambas concentraciones controlan la probabilidad de que surja conectividad entre partículas conductoras, un aspecto puramente

¹⁴⁰ Como ya se ha comentado en esta Memoria, en ocasiones en la literatura se usa v y v_c en lugar de x y x_c para referirse a la concentración en volumen.

geométrico y no másico, lo que explica que vengan expresadas como concentraciones en volumen y no en masa.

Sin embargo, en la literatura científica relacionada con nanocompuestos desordenados de matriz aislante (véase por ejemplo [14,126,181]) es frecuente encontrar descrito el comportamiento eléctrico del material por su curva $\sigma = \sigma(w)$, donde w representa la concentración en masa¹⁴¹ (a veces expresada en términos porcentuales), que posteriormente se ajusta con una ley del tipo:

$$\sigma = \sigma_0(w - w_c)^t . \quad (6.4)$$

El uso de $\sigma = \sigma(w)$ en lugar de $\sigma = \sigma(x)$ se debe a que en la preparación de los nanocompuestos se controla directamente la cantidad en masa de las nanopartículas y el material polimérico, por lo que es inmediato obtener la fracción o concentración en masa, mientras que la concentración volumétrica requiere cálculos posteriores en los que intervienen las densidades de los dos componentes.

La **primera cuestión** que se analizará será la pertinencia de un ajuste usando la Ec. 6.4, que hemos visto que no tiene el sentido físico que sí tiene Ec. 6.3, y que podría dar lugar a valores de exponente crítico, umbral de percolación y prefactor diferentes a los obtenidos en un ajuste usando ésta última. En ninguno de los numerosos trabajos en los que se obtienen los parámetros percolativos a partir de Ec. 6.4 (véase, por ejemplo [14,22,23,177,179]) hemos visto una justificación o análisis de las implicaciones cuantitativas de este cambio metodológico.

La **segunda cuestión** que se analizará tiene relación con el hecho de que en aquellos casos en que sí que se emplea la Ec. 6.3, las concentraciones volumétricas utilizadas provienen de un cálculo a partir de las concentraciones másicas que son las que pueden medirse fácilmente. Este cálculo requiere la determinación de las densidades de ambos materiales en la mezcla o, en su defecto, la determinación de estas de forma indirecta a partir de medidas de volúmenes y masas que, método que también comporta ciertas dificultades.

ii **Uso de concentraciones en peso en lugar de concentraciones en volumen en el ajuste de la curva percolativa. Efecto en el exponente de transporte**

Pese a no tener sentido físico, si w fuese proporcional a x ($w \propto x$) se puede demostrar matemáticamente que los valores de exponente crítico obtenidos en ambos casos serían equivalentes, y los valores de umbral y prefactor sería proporcionales:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma = \sigma_0(x - x_c)^t \\ \sigma = \sigma'_0(w - w_c)^{t'} \end{array} \right\} \Rightarrow \sigma = \sigma'_0(w - w_c)^{t'} = \sigma'_0(kx - kx_c)^{t'} = \quad (6.5)$$

¹⁴¹ La concentración en volumen y en masa se definen en el Capítulo 2. Para la concentración en masa también es habitual emplear la nomenclatura w .

$$= \sigma'_0 k^{t'} (x - x_c)^{t'} \rightarrow \begin{cases} t = t' \\ \sigma_0 = \sigma'_0 k^{t'} \\ x_c = w_c/k \end{cases}$$

Sin embargo, dichas variables no son estrictamente proporcionales pues la relación entre ambas viene dada por la siguiente expresión:

$$x = \frac{w}{w + \rho_{np}/\rho_{pol} (1 - w)}, \quad (6.6)$$

donde ρ_{np} y ρ_{pol} representan la densidad¹⁴² de las nanopartículas y el polímero, respectivamente.

Hasta este punto, el análisis ha tenido un *carácter general*, válido para cualquier compuesto bicomponente en el que se aplique una ley percolativa. A partir de ahora, se centrará en el estudio en los **nanocompuestos de carga grafénica**.

Por lo que respecta a la **densidad** en polvo de los **materiales grafénicos**, la gran relación de aspecto y porosidad que pueden llegar a tener hace que, dependiendo de la naturaleza del material y las condiciones de compactación de dichos polvos, la densidad aparente¹⁴³ pueda variar considerablemente, en un rango que llega a extenderse por dos órdenes de magnitud como veremos.

Pueden encontrarse ejemplos de óxidos de grafeno reducidos con densidades en polvo muy bajas, como ejemplifican los siguientes productos comerciales: 0,25 g/cm³ (BTGraph® de BTCOPR), 0,20-0,30 g/cm³ (Graphenea) o 0,121 g/cm³ (Technistro). Incluso valores de densidad extremadamente bajos, como el reportado en [182] de 0,01 g/cm³ para un rGO de Abalonyx.

De todos modos, no es esa *densidad aparente del polvo* la relevante para nuestros análisis, sino la que tiene el material una vez disperso en la matriz polimérica. Si en el proceso de dispersión se consigue cierta exfoliación y rotura de aglomerados y una buena mojabilidad y desgasificación, eliminando las bolsas de aire existentes en el polvo, la densidad efectiva del grafeno en la mezcla crecerá¹⁴⁴,

¹⁴² Como ya se ha aclarado en capítulos previos y reiteramos aquí para reducir riesgo de confusión, emplearemos ρ en esta Memoria tanto para referirnos a la resistividad como a la densidad (o masa específica). Hemos decidido usar este símbolo para las dos magnitudes porque es claramente el más utilizado para referirse a ambas, y otras alternativas, como usar D para la densidad, también inducirían a error pues ese símbolo también se emplea en esta Tesis para referirse a la dimensionalidad del medio. Además, dado que el uso del símbolo de densidad es muy puntual en esta Memoria, no resulta problemático advertir de esta circunstancia en cada ocasión en que aparezca.

¹⁴³ De hecho, como ocurre con otros materiales pulverulentos el valor de su densidad aparente está muy afectado por las condiciones de medida, por ejemplo, del grado de compactación del polvo. Cuanto más compactado esté el polvo más se acercará a la llamada *densidad de la partícula*, en este caso la intrínseca del copo grafénico. Esto hace que sea difícil comparar densidades pues ligeras cargas sobre el polvo podrían modificar totalmente la densidad aparente.

¹⁴⁴ Es habitual, cuando se parte de materiales en polvo con densidad aparente muy baja, el ir añadiéndolos paulatinamente al polímero, pues el volumen total de nanopartículas a añadir es muy grande (puede ser del orden del volumen del polímero) para añadirlo de una sola operación. Al finalizar el proceso de ir añadiendo paulatinamente la nanocarga se observa como el volumen total de la mezcla final es mucho menor que la suma de los volúmenes originales de polímero y nanopartícula, prueba de que se ha producido un claro aumento de la densidad aparente de las nanopartículas, gracias a ese proceso de dispersión. Esto ha sido observado por el autor en un buen número de materiales grafénicos y también en nanotubos de carbono.

aproximándose a la intrínseca del copo o *flake* grafénico. Esta densidad dependerá del grado de oxidación y funcionalización del mismo, pero puede considerarse acotada superiormente por la densidad del grafito puro ($\sim 2,26 \text{ g/cm}^3$), si no hay contaminación o decoración con partículas pesadas. Los materiales con densidades aparentes muy bajas son interesantes para ciertas aplicaciones como, por ejemplo, la creación de espumas y aerogeles, pero son muy difíciles de manejar en la fabricación de nanocompuestos de matriz polimérica; por ello, en muchas ocasiones se evitan ese tipo de materiales, o si se parte de ellos, se realizan procesos de densificación o compactación, que puede incrementar la densidad notablemente (véase, por ejemplo, [182]).

Dado que los datos para poder calcular la **densidad real del grafeno en la mezcla** no suelen ser proporcionados en los artículos experimentales y que no es posible establecer una relación (matemática) general entre la densidad en polvo y la final en la dispersión, no resulta posible establecer un límite inferior robusto y eficiente (no demasiado bajo) a la densidad de las nanopartículas en la dispersión. Teniendo esto en cuenta, lo que haremos será partir de un rango límite en base a densidades en polvo (conservador).

El rango máximo lo tomaremos como **[0,01; 2,26]** (g/cm^3). Aunque puedan encontrarse materiales grafénicos que luego se dispersen en un polímero con densidades aparentes en polvo inferiores $0,01 \text{ g/cm}^3$, este es un valor muy bajo que es razonable¹⁴⁵ establecer como límite del intervalo de partida.

En lo que respecta a los **materiales poliméricos** usados para nanocompuestos están en su mayoría¹⁴⁶ en el rango $0,9\text{-}1,5 \text{ g/cm}^3$.

Esto nos permite obtener un **rango límite de cocientes de densidades** de:

$$\rho_{np} / \rho_{pol} = [0,007; 2,511]$$

En la Figura 6.11 se muestra la relación entre w y x para materiales con cocientes de densidades entre nanocarga y polímero distribuidas (logarítmicamente) dentro del intervalo que se acaba de definir. Pueden observarse las claras no linealidades existentes en la relación entre w y x cuando se considera

¹⁴⁵ Es difícil marcar un límite pues un experimentador podría tratar de dispersar un material ultraligero (tipo espuma grafénica) en un polímero y su densidad aparente sería ínfima. Sin embargo, no es un caso representativo de lo que suele hacerse y, además, esa densidad aparente ínfima, en el momento en que se compactara un poco la espuma crecería de forma drástica.

Para mostrar que una densidad de $0,01 \text{ g/cm}^3$ es un caso razonablemente extremo, si se prepara una dispersión al 1% en peso en una matriz de densidad 1 g/cm^3 (una densidad a la que se asemejan muchos polímeros), la concentración en volumen de NPs sería de aproximadamente el 50%, es decir, serían igual el volumen de NPs que de polímero, siendo sin embargo 99 veces menor la masa de las NPs que la del polímero. Además, el nanocompuesto obtenido tendría aproximadamente la mitad de densidad que la matriz polimérica.

¹⁴⁶ La densidad característica de un tipo de polímero comprende, en general, una horquilla relativamente amplia comparada con otros materiales (como los metales, por ejemplo), pero este intervalo abarca las horquillas de densidades típicas de la mayoría de los materiales matriz más utilizados en nanocompuestos conductores de matriz polimérica, incluyendo, entre otros: a las resinas epoxy, el policarbonato, el PVC, la poliamida, el ácido poliláctico (PLA), el polietileno de alta y baja densidad, el caucho natural, el polimetilmetacrilato, el poliuretano termoplástico, la poliimida y el polipropileno.

todo el rango de concentraciones ([0%-100%]). Además de para los materiales gráfenicos, la Figura 6.11 también puede ser de utilidad cuando se trabaja con nanocompuestos que contienen nanotubos de carbono dado que, por su naturaleza carbonosa y pulverulenta en origen, en general presentaran un ratio $\frac{\rho_{np}}{\rho_{pol}}$ dentro del rango estudiado.

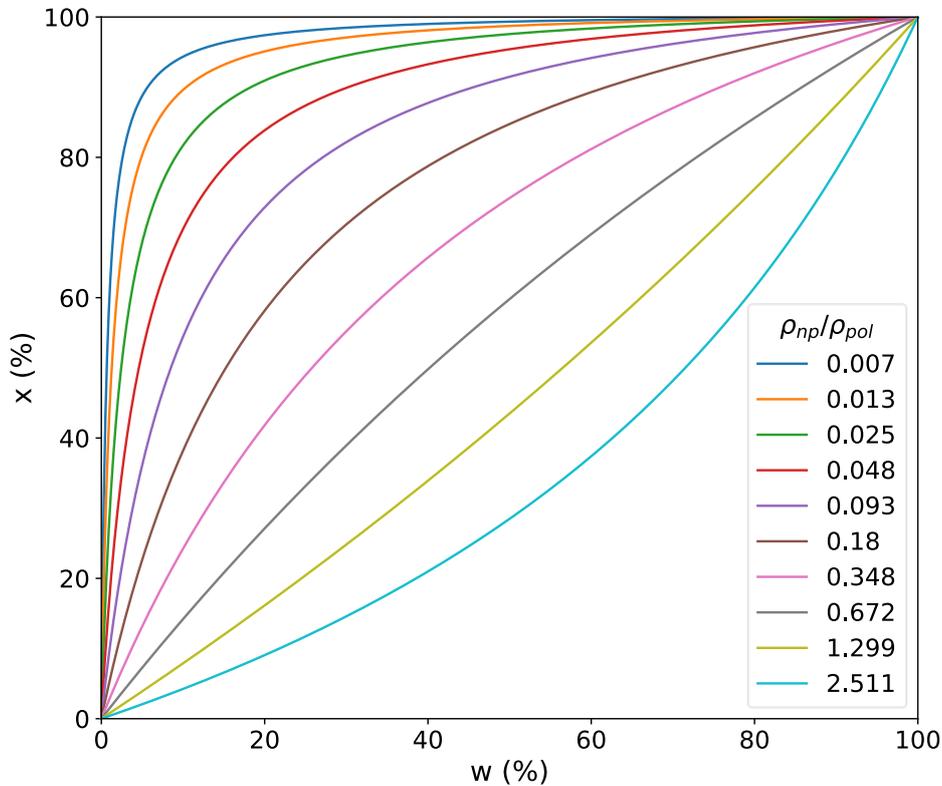


Figura 6.11. Relación entre concentración en volumen y concentración en masa para diferentes ratios de densidades de las nanopartículas y la matriz.

Por lo que respecta a los nanocompuestos gráfenicos, aunque las concentraciones máscas de trabajo varían mucho, la mayoría de los materiales tienen concentraciones máscas en el rango [0.1%-5%], pudiendo encontrarse algunos por encima, pero siendo extremadamente infrecuente encontrar materiales por encima del 20% [8]. Esto se debe a que la gran relación de aspecto de los materiales gráfenicos conduce a umbrales de percolación bajos y límites de saturación (interpretado como la máxima cantidad de material que puede añadirse a la matriz polimérica manteniendo una adecuada procesabilidad) bajos.

En la Figura 6.12 se muestra la relación entre w y x centrada en el mencionado rango de interés para materiales gráfenicos ($w < 20\%$). Puede verse que para $\frac{\rho_{np}}{\rho_{pol}} > 0,18$ la no linealidad está muy controlada en todo el intervalo de concentraciones estudiado. Para ratios de densidad menores se observa un mayor grado de no linealidad, que crece según el ratio decae.

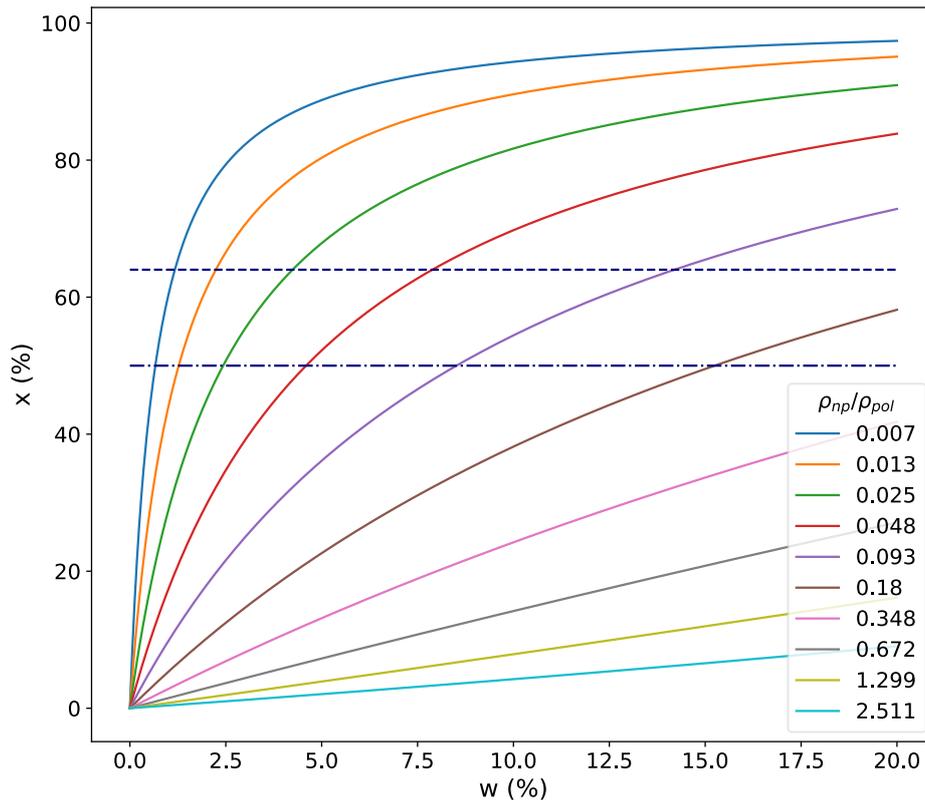


Figura 6.12. Relación entre concentración en volumen y concentración en masa para un rango de concentraciones en masa típicamente empleado en nanocompuestos grafénicos. Cada curva se corresponde con un ratio de densidad entre las nanopartículas y la matriz. La línea horizontal de punto y raya representa el 50% de concentración en volumen; la horizontal discontinua el límite de empaquetamiento aleatorio de esferas.

No obstante, aquí es importante notar que un material con un $\frac{\rho_{np}}{\rho_{pol}}$ muy bajo, alcanza x elevados a valores de w pequeños (como precisamente pone de manifiesto la figura a estudio). Como a efecto de propiedades geométricas, fluidodinámicas (particularmente reológicas) y eléctricas, el comportamiento viene controlado por x , es poco probable disponer de materiales con un x muy elevado porque:

- es complicado físicamente alcanzar esos niveles de empaquetamiento de las partículas,
- tendríamos materiales muy complicados de procesar por sus propiedades reológicas,
- estarían muy por encima del umbral de percolación¹⁴⁷, por lo que puede que no fueran interesantes a nivel comercial. Además, incluso de existir algún ejemplo tan cargado, muy probablemente quedaría fuera de la zona de comportamiento potencial de la curva por la lejanía al umbral (lo que desaconsejaría usar ese material para estudios del comportamiento universal del exponente).

¹⁴⁷ Como puede verse, por ejemplo, en los datos experimentales proporcionados en esta completa revisión: [8]. También hemos visto en el Capítulo 3 y 5 en base a la Teoría de la Percolación, que los materiales con gran relación de aspecto, como es el caso de los materiales grafénicos, tienen umbrales de percolación muy bajos.

Obviamente, definir un valor umbral genérico que delimite de forma precisa el rango de valores elevados de x no es posible. Sin embargo, pueden usarse algunos valores como apoyo, para delimitar regiones con valores de x poco probables:

- a) En la revisión de la literatura realizada en el marco de esta Tesis nunca hemos visto reportado un nanocompuesto grafénico para aplicaciones conductoras con una concentración en volumen mayor del 50%. Por ello, hemos fijado ese límite en el gráfico (línea de raya y punto).
- b) Límite de *empaquetamiento aleatorio de esferas sólidas idénticas* (~64%, [182]): aunque en materiales elongados este límite es mayor¹⁴⁸, este valor marca un nivel de empaquetamiento muy elevado que es muy improbable que un nanocompuesto grafénico fabricado por técnicas convencionales se supere.

Si nos limitamos a las zonas acotadas por los límites que acabamos de comentar, las **no linealidades** son mucho menores, lo que hace albergar dudas de si la casuística a estudio puede generar errores relevantes (por intensidad e incidencia) en la determinación del exponente transporte. Más cuando, como ya se ha comentado, la mayoría de nanocompuestos grafénicos reportados en la literatura tienen su curva por debajo del 5% de concentración en peso, lo que acota algo más las no linealidades en algunos de los casos de $\frac{\rho_{np}}{\rho_{pol}}$.

Dado que el análisis previo no permite llegar a un resultado concluyente acerca del nivel de error en la determinación del exponente que trae consigo el uso de la concentración en peso en lugar de la concentración en volumen en el ajuste, se decide realizar unos **cálculos en base a un caso prototípico** que permitirán obtener dichas estimaciones del error.

En estos cálculos supondremos que se dispone de un material genérico cuyo *umbral de percolación* evaluado en concentración en peso es $w_c = 0,1\%$ ¹⁴⁹. Se decide fijar el umbral en concentración en peso porque, como ya se ha explicado, normalmente es el valor del que se dispone, a diferencia del umbral en concentración en volumen. Supondremos además que este material tiene un *comportamiento universal* de su exponente de transporte $t = 2$ (3D), es decir que su *curva conductividad-concentración* en volumen es de la forma¹⁵⁰: $\sigma = \sigma_0(x - x_c)^2$.

¹⁴⁸ Se toma el valor del límite para esferas en lugar de para elipses u otros objetos elongados que puedan asemejarse más a los grafenos, porque este valor dependerá de la elongación o la relación de aspecto y, por tanto, la elección de ese valor, que acabaría haciéndose de forma relativamente arbitraria, condicionaría mucho el límite. El valor de esferas, en cambio, es un valor bien conocido que permite dar un umbral de carácter más general.

¹⁴⁹ Se realizaron cálculos con diferentes valores de umbral dentro del rango de valores típicos para los materiales de interés, dando lugar a errores máximos muy similares, y por tanto a conclusiones equivalentes. Aquí se presenta el caso para $w_c = 0,1\%$ a modo de ejemplo, por ser este un valor centrado en el rango de umbrales habitualmente observados.

¹⁵⁰ Para los cálculos se asumirá, además, que $\sigma_0 = 1$. El valor de σ_0 se comprobó que no tiene un efecto relevante.

Entonces, conocida la *relación entre las densidades* de los dos materiales que forman el nanocompuesto, $\frac{\rho_{np}}{\rho_{pol}}$, a partir de la curva $\sigma = \sigma_0(x - x_c)^2$ puede obtenerse $\sigma = \sigma(w)$. Esta segunda curva se ajustará por una ley del tipo $\sigma_0(w - w_c)^{t'}$ y se obtendrá el exponente t' . Definiremos el error como la diferencia entre ese t' y el valor universal, 2, que tenía la curva de partida.

Nótese que, como $\sigma = \sigma(w)$ no será en general una función potencial, el valor de t' obtenido en el ajuste depende del rango de concentraciones en que se realiza el ajuste de la curva $\sigma(w)$.

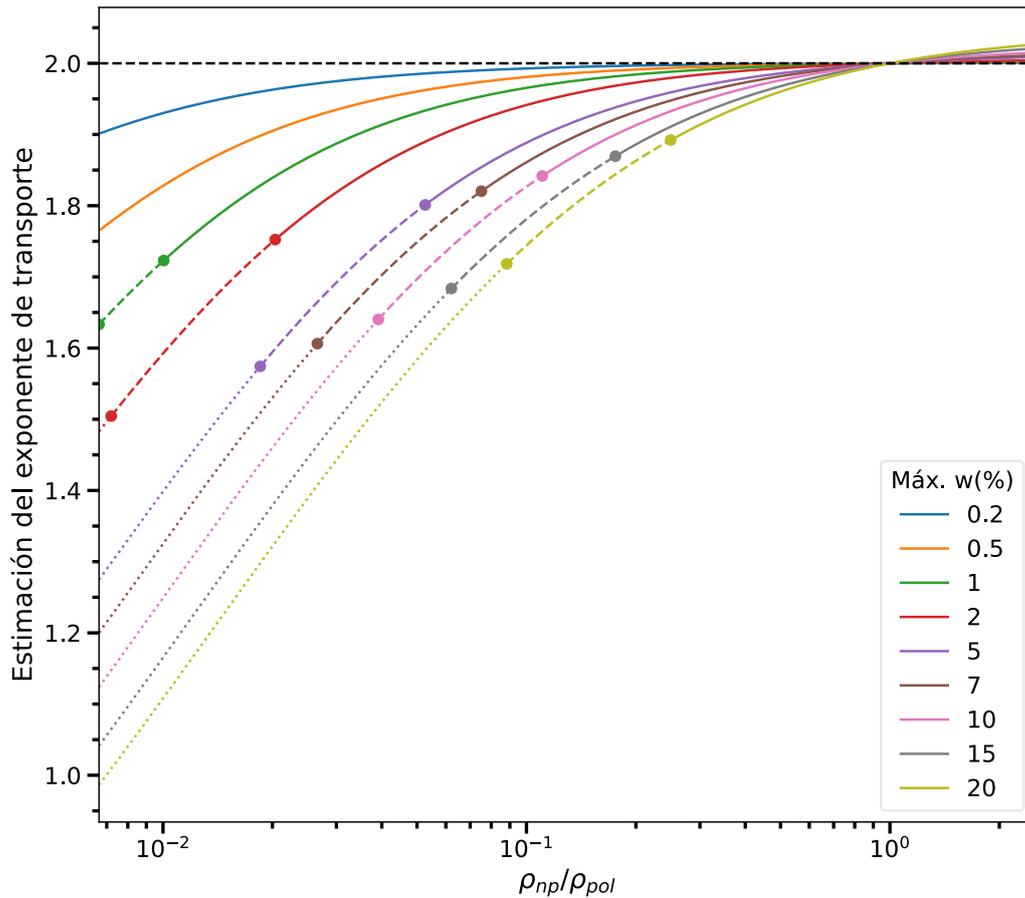


Figura 6.13. Exponente de transporte obtenido al realizar el ajuste en términos de concentración en masa en un material con curva percolativa universal en 3D ($t = 2$), para diferentes valores de ρ_{np}/ρ_{pol} y diferentes extensiones del intervalo de ajuste. Las curvas son sólidas hasta el punto donde la x_{max} alcanza el 50%, discontinuas a rayas cuando x_{max} está entre ese valor y el límite de empaquetamiento aleatorio de esferas idénticas ($\sim 64\%$) y punteada más allá de ese valor.

Por tanto, el error cometido al obtener t' de la curva $\sigma(w)$ dependerá tanto de la **relación de densidades** como de la **extensión del intervalo** donde se tiene muestreada dicha curva.

En la Figura 6.13 se muestran los resultados de los exponentes estimados, t' , cuando varían ambos factores. Cada curva se corresponde con un intervalo de la forma $[1, 1w_c - w_{máx}]$, es decir, $[0, 11\% -$

$w_{m\acute{a}x}$], proporcionándose en la leyenda el valor de $w_{m\acute{a}x}$. El eje horizontal muestra diferentes valores de la relación ρ_{np}/ρ_{pol} (en el rango de interés para nanocompuestos grafénicos [0,007-2,511] g/cm³).

Las curvas son sólidas hasta alcanzar el ρ_{np}/ρ_{pol} que conduciría a que la concentración en volumen ($x_{m\acute{a}x}$) que se corresponde con la concentración límite en peso ($w_{m\acute{a}x}$) fuera del 50%. Serán discontinuas desde ese punto hasta aquel en que $x_{m\acute{a}x} = 64\%$ (límite de empaquetamiento de esferas idénticas sólidas) y punteada más allá de ese punto. La zona discontinua y punteada representan, por tanto, casos (nanocompuestos) donde se darían unas concentraciones en volumen muy altas, por lo que es muy improbable que haya un número relevante de ejemplos experimentales pertenecientes a esas regiones¹⁵¹.

Dentro de cada intervalo de ajuste (cada curva en la Figura 6.13), el exponente de transporte es exactamente 2 cuando $\rho_{np}/\rho_{pol} = 1$, lo cual es lógico porque en ese caso $w = x$, creciendo la desviación de 2 monótonamente al alejarse del cociente unidad.

Por otro lado, en todos los casos en que la **densidad del nanocompuesto es menor que la del polímero, el exponente se subestima, mientras que en caso contrario se sobrestima**. Finalmente, se observa, que los errores son mayores cuanto más extenso es el intervalo donde se realiza el ajuste, esto concuerda con lo que ya podía observarse en las gráficas anteriores, donde la no linealidad se manifestaba más claramente cuanto mayor era el intervalo de ajuste.

Dicho esto, y entrando ahora a **evaluar los valores de error**, podemos concluir que:

- Dentro de la zona sólida de las curvas, que como hemos visto es la zona donde se concentrarán la mayoría de datos experimentales (si no la práctica totalidad), **los niveles de error cometidos son bajos** (el máximo se correspondería con la curva de $w_{m\acute{a}x} = 2\%$ donde se alcanza un $t' \simeq 1,7$, es decir, un error máximo del -15%).
- Si el experimentador sabe con cierta seguridad que la densidad de las nanopartículas grafénicas está por encima del polímero el error será casi despreciable. También será muy bajo si está por encima de la mitad de la del polímero ($\rho_{np}/\rho_{pol} > 0,5$).
- Por tanto, la problemática aquí analizada, realizar el ajuste empleando la curva $\sigma = \sigma(w)$ en lugar de $\sigma = \sigma(x)$, tiene un efecto reducido en la estimación del exponente de transporte y, por tanto, está **lejos de poder explicar las grandes desviaciones de la universalidad observadas en la literatura**.

¹⁵¹ Hablamos en términos de probabilidad y no de certeza porque, como ya se ha comentado, en la mayoría de artículos experimentales no se proporcionan los datos suficientes para realizar los cálculos y obtener la concentración en volumen. En los que sí se proporciona, nunca hemos visto que se supere siquiera el límite de 50%.

Un punto que conviene comentar es que todo este análisis y sus conclusiones se basan en la hipótesis de que las densidades de los dos materiales (nanocompuesto y matriz) son constantes dentro de todo el intervalo de w .

Esta hipótesis es esperable que se cumpla en todos los casos en que la calidad de la dispersión sea buena. Sin embargo, si las condiciones de dispersión variasen bastante dentro del intervalo de w donde se realiza el ajuste, cosa que ocurriría, por ejemplo, si la calidad de la dispersión empeora en concentraciones altas, dejando sin romper aglomerados en los que no pueda infiltrarse la resina (algo que, según la experiencia del autor, es habitual que ocurra si los parámetros de dispersión no están optimizados), eso hará que queden entre los aglomerados gráficas bolsas de aire que actuarán como zonas con menor densidad efectiva de las nanopartículas. En ese caso el cociente ρ_{np}/ρ_{pol} variará en el intervalo de ajuste, lo que no está considerado en nuestro análisis previo. No obstante, como se ha dicho, esto no debería ocurrir en aquellos casos en que la calidad de la dispersión es buena. Además, cuando la calidad de la dispersión es lo suficientemente mala como para variar significativamente el cociente ρ_{np}/ρ_{pol} con w , se producirán otros fenómenos, como diferente tamaño efectivo de la nanocarga (por falta de rotura de aglomerados) y grado de homogeneidad en el reparto espacial de la misma entre puntos del mismo intervalo de ajuste, que invalidarían completamente el enfoque de ajuste con curva potencial percolativa.

Las conclusiones cualitativas de lo aquí discutido y la metodología, aunque se haya centrado en los nanocompuestos gráficas, por ser los materiales de más interés en esta Tesis y porque manejar dos rangos de propiedades hubiera añadido complejidad (no tanto dificultad) al análisis, pueden extenderse con al caso de la familia de los **nanotubos de carbono** por las similitudes en densidades, matrices poliméricas con las que se combinan y densidad intrínseca teórica (que comparten).

iii **Uso de concentraciones en volumen erróneas en el ajuste de la curva percolativa. Efecto en el exponente de transporte**

Otra posible fuente de error, con una consecuencia directa en el cálculo del exponente de transporte es una **incorrecta estimación de la densidad de uno u otro medio**, que conduzca a **un error en la transformación de concentración en peso a concentración en volumen**.

Como ya se ha comentado, las nanopartículas gráficas tienen densidades aparentes muy variables, teniendo muchas de ellas densidades aparentes muy bajas en polvo. Especialmente en los casos de baja densidad aparente, puede resultar difícil determinar la densidad efectiva real cuando se incorporan a la mezcla pues dependerá del grado de rotura de aglomerados y la mojabilidad final que se llegue a conseguir en la mezcla. Este tipo de problemas también puede aparecer al dispersar nanocompuestos fibrosos como nanotubos de carbono o nanofibras metálicas.

Otra opción es hacer una **determinación indirecta** a partir de la densidad de la mezcla, la densidad de la resina, y las concentraciones en masa de ambos compuestos, idealmente asumiendo que hay un tercer elemento en la mezcla, aire.

No obstante, esta metodología, en base a la experiencia del autor, tiene también limitaciones pues la determinación de la densidad de la mezcla puede ser imprecisa, especialmente en aquellas ocasiones en que se preparen pequeños volúmenes. Además, es muy habitual emplear disolventes que ayuden a la dispersión [20,126,176], que por su habitual bajo punto de ebullición, se espera que desaparezcan en gran medida durante el proceso de mezcla, pero es difícil determinar exactamente la cantidad remanente, y la existencia de un cuarto componente en masa desconocida (además de la nanocarga, la matriz polimérica y los poros rellenos de aire), complica de forma notable la determinación indirecta de la densidad de las nanopartículas.

En la **literatura revisada** el autor no ha encontrado una sola explicación en la que se indique que se ha determinado la densidad efectiva de las nanopartículas en la mezcla o en la que se den detalles de un procedimiento encaminado a su determinación. Lo más habitual es encontrar simples menciones a la densidad intrínseca de las nanopartículas (la de la partícula o *flake*) y, de forma menos frecuente, a la densidad aparente en su presentación en polvo. Esto parece apuntar a que en muchos casos la traducción a concentración en volumen se hace en base a la densidad teórica de las nanopartículas, lo cual puede desviarse de forma relevante de la densidad real de las nanopartículas en la mezcla.

Con el propósito de **estudiar el impacto causado por un error en la estimación de las densidades en el exponente de transporte** obtenido en el posterior ajuste, se ha tomado un escenario que se considera razonablemente representativo de las circunstancias más comunes:

Se asume conocida con bajo grado de incertidumbre la densidad del polímero, pues ésta es fácil de determinar con precisión. Como la densidad del polímero afecta a los cálculos, estos se han realizado por partida doble, uno con cada límite del rango típico de densidades en los polímeros empleados en nanocompuestos ([0,9; 1,5] g/cm³) discutido al inicio de esta sección, de este modo cualquier material que tenga una matriz polimérica de las más habituales debería tener un comportamiento que yace entre el de estos dos casos límite.

Aunque los valores empleados para la densidad de la nanopartícula grafénicas varían en los artículos, dentro de los que mencionan dicha densidad, la más común es que se refieran a la densidad teórica del grafeno (igual a la del teórica o máxima del grafito) como aproximación, $\rho_{np} \approx 2,26 \text{ g/cm}^3$ (véanse, por ejemplo: [19,26,29,126]). Asumiendo que se usa esa densidad para el grafeno en la conversión (la llamaremos *densidad asumida*), calcularemos entonces el error cometido al estimar el exponente crítico de un material que tuviese en realidad un exponente de transporte universal ($t = 2$, en 3D) y una *densidad real* diferente de la asumida. Realizaremos los cálculos considerando valores de densidad real que barren el intervalo de interés para partículas grafénicas que se introdujo al inicio de esta sección, [0,01; 2,26] g/cm³.

Como el grado de error cometido depende también del *rango de concentraciones en peso* donde se hayan realizado el ajuste, se representan varias curvas, cada una correspondiente a un rango de concentraciones en masa diferente (como ya se hizo en la Figura 6.13). Todas las curvas comparten el límite inferior del intervalo y el umbral de percolación¹⁵² (0.11 y 0.1%, respectivamente), y varían en su límite superior. Los resultados se muestran en la Figura 6.14 y Figura 6.15, la primera para un material con una matriz¹⁵³ con $\rho_{pol} = 1,5 \text{ g/cm}^3$ y la segunda para un material con $\rho_{pol} = 0,9 \text{ g/cm}^3$, que ahora se pasarán a analizar.

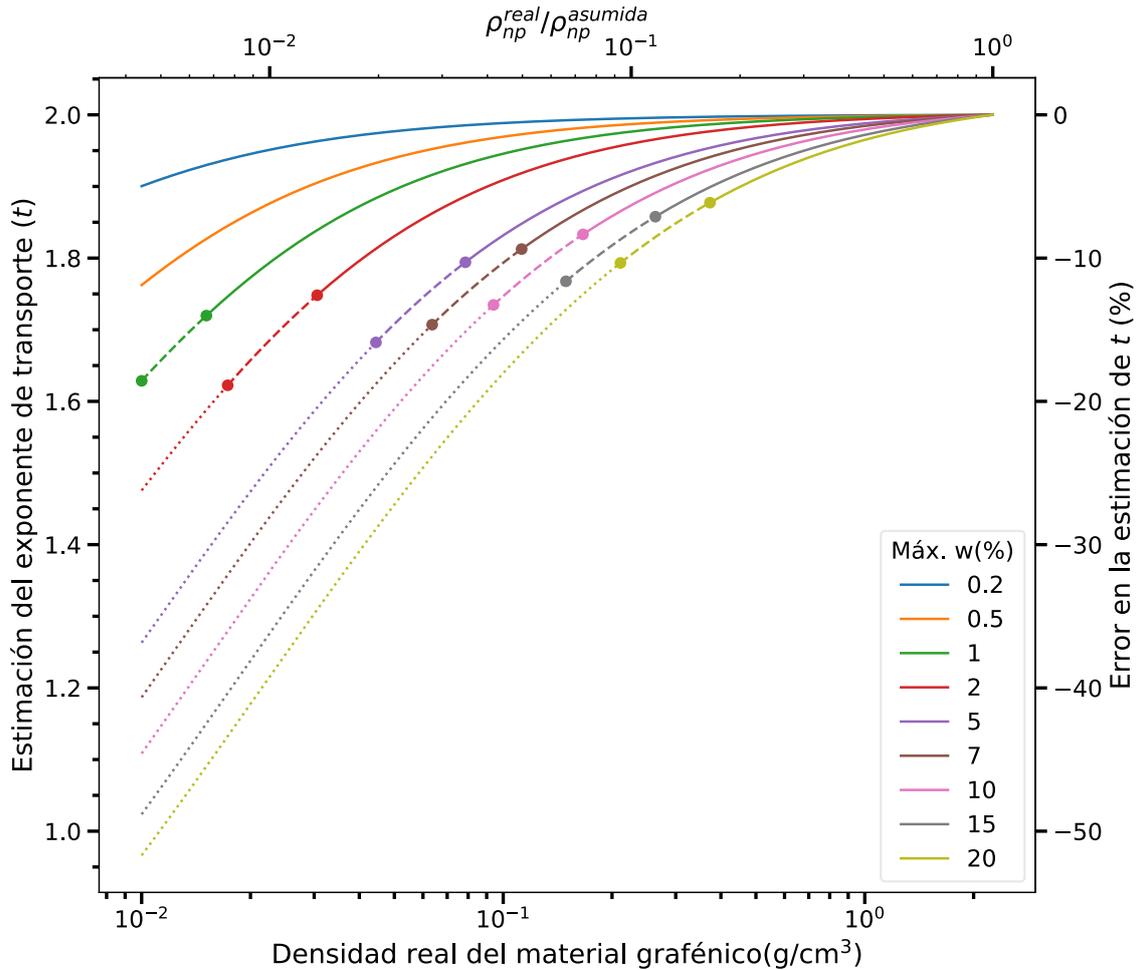


Figura 6.14. Valores de exponente de transporte obtenidos para un material de exponente real universal ($t = 2$ en 3D) al suponer erróneamente una $\rho_{np} = 2,26 \text{ g/cm}^3$ para diferentes valores de ρ_{np} real. En este caso la densidad de la matriz polimérica es $1,5 \text{ g/cm}^3$. Como esta relación depende del intervalo de concentraciones en que se realiza el ajuste, se grafican varios casos todos ellos con el mismo umbral de percolación y límite inferior del intervalo (0.11 y 0.1%, respectivamente), y diferente valor máximo.

¹⁵² Al igual que en la problemática anterior, se realizaron cálculos con diferentes valores de umbral dentro del rango de valores típicos para los materiales de interés, dando lugar a errores máximos muy similares, y por tanto a conclusiones equivalentes

¹⁵³ La densidad que marca el límite inferior será típica, por ejemplo, de algunos polietilenos y propilenos. La densidad que marca el límite superior puede alcanzarse, por ejemplo, en la poliimida, algún PVC y es similar a la de algunas epoxis muy densas, que pueden estar en torno al $1,40 \text{ g/cm}^3$.

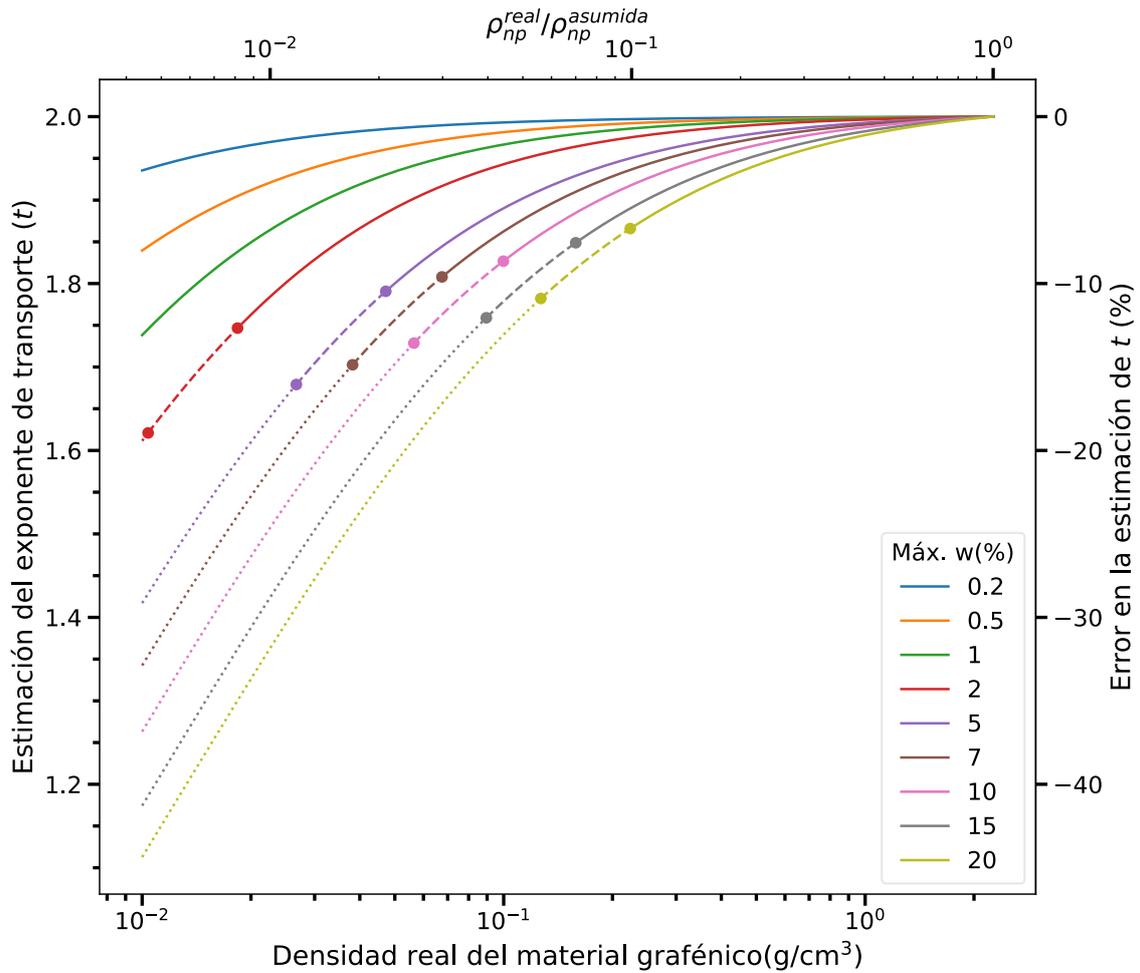


Figura 6.15. Valores de exponente de transporte obtenidos para un material de exponente real universal ($t = 2$ en 3D) al suponer erróneamente una $\rho_{np} = 2,26 \text{ g/cm}^3$ para diferentes valores de ρ_{np} real. En este caso la densidad de la matriz polimérica es $0,9 \text{ g/cm}^3$. Como esta relación depende del intervalo de concentraciones en que se realiza el ajuste, se grafican varios casos todos ellos con el mismo umbral de percolación y límite inferior del intervalo (0.11 y 0.1% , respectivamente), y diferente valor máximo.

En base a un análisis de las Figura 6.14 y Figura 6.15 pueden extraerse los siguientes comentarios de carácter general sobre el caso en que **se asume erróneamente una densidad de $\rho_{np} = 2,26 \text{ g/cm}^3$** :

- Cuando se **sobreestima la densidad de la nanopartícula** siempre se comete una **subestimación del exponente**.
- Los errores son mayores cuanto mayor es el error en la estimación de la densidad y cuanto más se extiende el intervalo de ajuste.
- Los máximos errores cometidos en la estimación del exponente dentro de la región sólida de las curvas (aquella que se espera que comprenda a la gran mayoría de los casos

experimentales) son razonablemente bajos¹⁵⁴. Los **máximos errores** están alrededor del **15%** incluso cuando se cometen errores enormes —poco probables— en la estimación de la densidad (en torno a dos órdenes de magnitud de error). Por tanto, este tipo de error no está afectando de forma crítica al actual mapa de exponentes de transporte.

- Los errores máximos son mayores (aunque no demasiado) en el caso $\rho_{pol} = 1,5 \text{ g/cm}^3$ que en el caso $\rho_{pol} = 0,9 \text{ g/cm}^3$.

Un comentario algo más de **detalle**: las gráficas anteriores muestran que si el investigador está seguro, en base a la precisión de los medios experimentales empleados, de que la densidad del material gráfico empleada es como mínimo $0,1 \text{ g/cm}^3$ podría asumir¹⁵⁵ que la densidad $2,26 \text{ g/cm}^3$ y como mucho cometería un error máximo en la estimación del umbral algo menor del 15% (limitándonos a la regiones sólida y discontinua).

Hasta ahora hemos considerado el caso en que el experimentador asume (erróneamente) una $\rho_{np} = 2,26 \text{ g/cm}^3$ para la transformación de concentración másica a volumétrica, porque en los artículos en que se menciona una densidad para la carga, este es el caso más habitual. A continuación incluiremos, a título informativo, lo que puede ocurrir en otras situaciones posibles¹⁵⁶.

Conviene indicar, en todo caso, que lo recomendable es que el experimentador reproduzca este análisis empleando para componer las curvas la densidad de la matriz polimérica que esté utilizando y como densidad aproximada para la nanocarga la que vaya a utilizar en su transformación de concentraciones en masa a volumen. Este análisis le permitirá dimensionar el grado de error que podría estar cometiendo en la estimación del exponente si su material tuviese efectivamente un comportamiento universal.

En la Figura 6.16 se considera el caso en que el experimentador asume una $\rho_{np} = 1 \text{ g/cm}^3$ para realizar la transformación, en la Figura 6.17 (arriba) que asume una $\rho_{np} = 0,1 \text{ g/cm}^3$ y en la Figura 6.17 (abajo) que lo hace con $\rho_{np} = 0,01 \text{ g/cm}^3$. Pueden plantearse las siguientes observaciones en base a dichos resultados:

- Los niveles de error dependen considerablemente del valor asumido para la densidad de las nanopartículas.
- Cuando se **subestima** la densidad, se **sobreestima el exponente, y viceversa**.

¹⁵⁴ Incluso considerando la zona discontinua, bastante improbable, los errores no son demasiado grandes. La zona punteada se considera tan extrema que no se analizará pues es improbable que haya algún punto experimental de un material de los de interés en esta Tesis en esa región (y de haberlo, será un número reducidísimo que no tendrá un impacto muy grande en el mapa de exponentes de transporte).

¹⁵⁵ No obstante, se recomienda que trate de mejorar la estimación, claro está.

¹⁵⁶ Aquí solo se considerará siempre que $\rho_{pol} = 1,5 \text{ g/cm}^3$ porque era el caso, dentro del rango de densidades de polímero habituales, que daba lugar a los mayores errores máximos en la determinación del exponente.

- Cuando se asume una ρ_{np} de 1 g/cm³ ó 0,1 g/cm³ los errores máximos cometidos en las zonas de interés de las curvas (sólida y discontinua) no son demasiado grandes, en la línea de los que vimos en el caso en que se asumía $\rho_{np} = 2,26$ g/cm³.
- En el caso con $\rho_{np} = 0,01$ g/cm³ sí que hay errores más considerables. No obstante, parece muy difícil que un experimentador asuma que la densidad de las NPs es tan baja si es capaz de preparar dispersiones en peso superiores al 2%¹⁵⁷. De todos modos, conviene incluir aquí el resultado para llamar la atención de que cuando se estima erróneamente la densidad, los mayores problemas surgen cuando se estima un valor mucho menor que el real.

Nótese que, aunque este análisis se ha centrado en nanopartículas gráficas, por las similitudes existentes entre ambas familias, el análisis sobre nanotubos de carbono sería casi idéntico, conduciendo a la misma conclusión cualitativa sobre el escaso impacto de este error en los exponentes de transporte obtenidos.

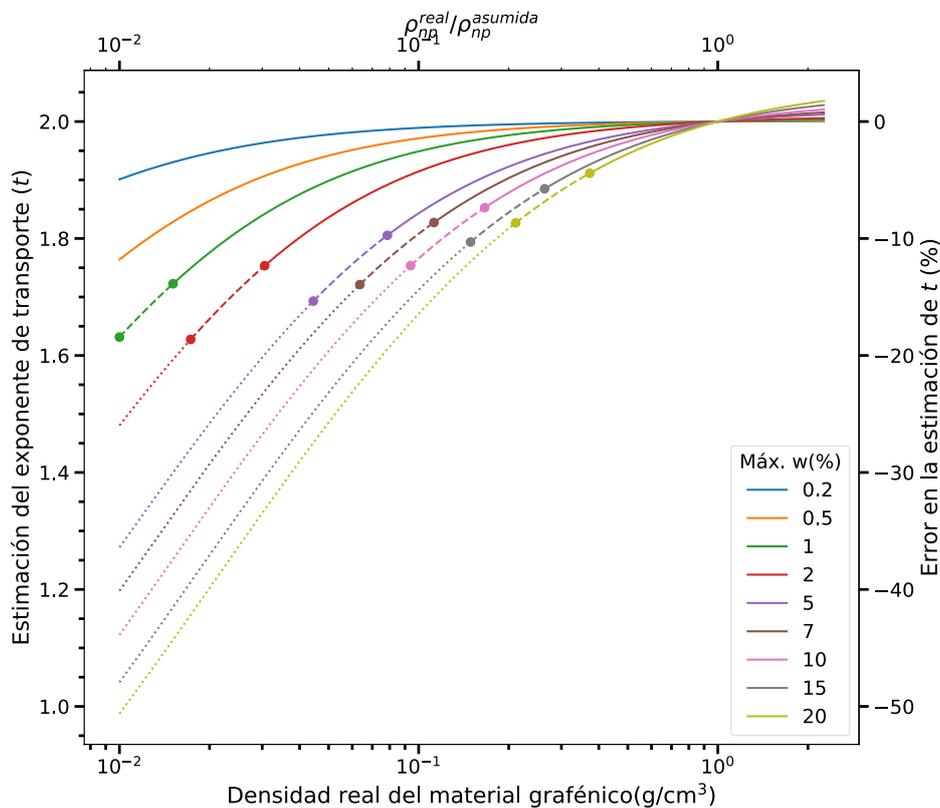


Figura 6.16. Valores de exponente de transporte obtenidos para un material de exponente real universal ($t = 2$ en 3D) al suponer erróneamente una $\rho_{np} = 1$ g/cm³ para diferentes valores de ρ_{np} real. En este caso la densidad de la matriz polimérica es 1,5 g/cm³.

¹⁵⁷ En el caso en que unas NPs tengan un 0,01 g/cm³ de densidad una vez preparada la dispersión, si se prepara una mezcla al 2% en peso, esa mezcla debería tener tres veces el volumen original de la matriz polimérica donde se las empezó a dispersar. Parece difícil —y así debería serlo— que un experimentador que ve que el volumen total no es muy superior al de la matriz polimérica de partida, asuma una densidad en la dispersión de 0,01 g/cm³.

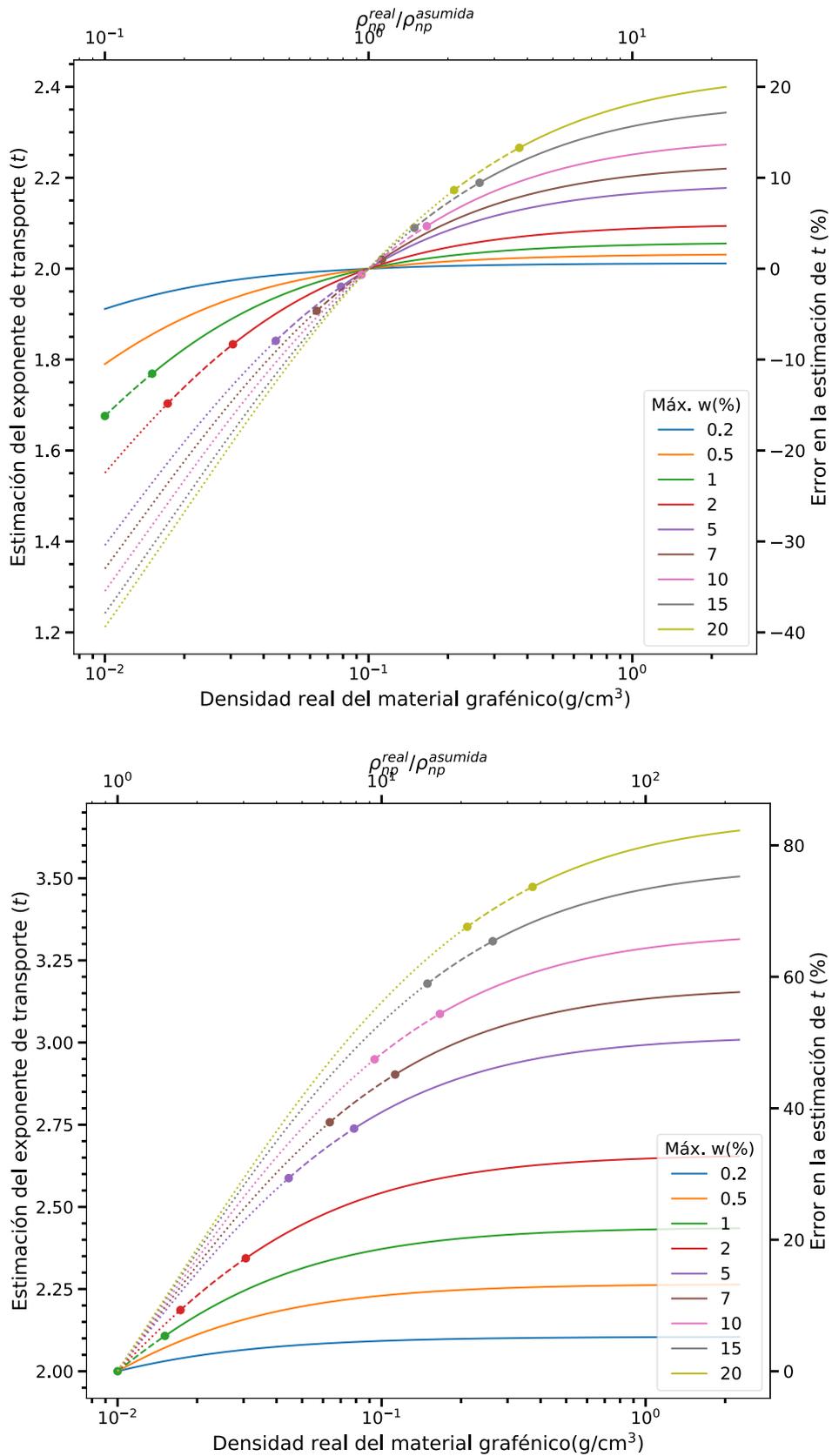


Figura 6.17. Valores de exponente de transporte obtenidos para un material de exponente real universal ($t = 2$ en 3D) al suponer erróneamente una $\rho_{np} = 0,1 g/cm^3$ (arriba) y una $\rho_{np} = 0,01 g/cm^3$ (abajo) para diferentes valores de ρ_{np} real. En este caso la densidad de la matriz polimérica es $1,5 g/cm^3$.

Nota sobre posibles errores en el umbral de percolación:

Como comentario añadido, complementario a nuestro principal objetivo que es el análisis del efecto en el exponente de transporte, cabe decir que el uso de una densidad errónea también afecta al **umbral de percolación**. Dado que en la mayoría de los casos el umbral de percolación en peso es muy bajo en materiales grafénicos (es de esperar que además sea más bajo cuanto menor densidad de las NPs en la mezcla), se encontrará habitualmente dentro de las zonas relativamente lineales de las curvas de la Figura 6.11. En consecuencia, este error será en términos relativos idéntico al cometido en la estimación de la densidad, como muestra el hecho de que en esa zona:

$$x \approx \frac{\rho_{np}}{\rho_{pol}} w \quad \Rightarrow \quad \frac{x'_c}{x_c} = \frac{\rho'_{np}}{\rho_{np}} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta x'_c}{x_c} = \frac{\Delta \rho'_{np}}{\rho_{np}}, \quad (6.7)$$

Donde x'_c se corresponden con el umbral de percolación estimado erróneamente usando una densidad incorrecta para las nanopartículas (ρ'_{np}). Por lo tanto, será fácil para el experimentador establecer ciertas cotas al error que puede estar cometiendo en la estimación del umbral.

Como este error será de la magnitud del error cometido en la densidad, este sí puede llegar a ser grande.

Dado que, como se ha demostrado, el efecto en la estimación del exponente de transporte consecuencia de usar concentraciones en masa en el ajuste en lugar de concentraciones en volumen será pequeño en la mayoría de los casos en que se trabaje con materiales grafénicos, se **recomienda** que, en aquellos casos en que el experimentador tenga alta incertidumbre en la densidad efectiva del nanocompuesto que no sea capaz de mitigar, se haga en el ajuste en concentración másica. Con esto, se debería conseguir una estimación certera del umbral de percolación y una con un error no demasiado alto del exponente de transporte.

En caso contrario, correríamos el riesgo de tener un error alto en el umbral. Posteriormente, a la hora de comunicar los resultados de umbral de percolación, se recomienda que se suministre el umbral de percolación másico, o ambos, aportando una medida de la incertidumbre existente en el cálculo del umbral percolativo volumétrico.

iv Conclusiones y recomendaciones

Se han analizado dos fuentes de error asociadas a la variable concentración, que es la variable independiente de la ley de conducción percolativa en medios mucho mayores que la longitud de correlación.

Respecto a la **primera fuente de error** (llamada en esta sección problemática 1), el uso de la concentración másica en lugar de la volumétrica para el ajuste del que se obtiene el exponente de transporte, se ha visto que, aunque es una práctica que debería evitarse (siempre que se tenga una estimación de las propiedades de los materiales que permita hacer la conversión a concentración

volumétrica con garantías), no constituye para los rangos de propiedades típicas de los materiales grafénicos una fuente de error crítica. Los errores en el exponente de transporte obtenidos en el experimento numérico para materiales grafénicos presentado en esta sección muestran siempre **errores máximos de un 15%**. Errores que son en términos absolutos bajos, y que cuando se comparan con los que pueden ser causados por otras fuentes de error (véase sección 6.3), son de muy baja importancia.

La **segunda fuente de error** analizada ha sido el uso de una densidad errónea de las nanopartículas en la transformación de concentración másica (la magnitud con la que trabaja el experimentador) a volumétrica. Esto conduce al empleo de una concentración volumétrica errónea en el ajuste a la curva potencial percolativa.

En este caso se ha observado que cuando se asume erróneamente que la densidad del material grafénico es la máxima teórica ($\rho_{np} = 2,26 \text{ g/cm}^3$), que de acuerdo con los detalles dados en la literatura parece la práctica más habitual, los errores en la determinación del exponente, incluso cuando se comete mucho error en la estimación de la densidad, son bajos (errores máximos nuevamente en el entorno del 15%).

También serán de ese orden los errores máximos cuando el experimentador asuma $\rho_{np} = 1 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{np} = 0,1 \text{ g/cm}^3$. Si el experimentador asume una densidad muy baja, $\rho_{np} = 0,01 \text{ g/cm}^3$, y el material tiene en realidad una densidad mucho mayor, sí pueden darse errores relevantes. Aunque esta situación parece muy improbable, sí conviene mencionarlo para que los experimentadores tengan en cuenta que dentro de los casos asociados a la problemática aquí estudiada, la situación más crítica en cuanto a error generado en la estimación del exponente sería cuando se subestimara la densidad real de las partículas de forma considerable.

Como **conclusión general**, estas dos fuentes de error no son críticas y, por tanto, no permiten explicar las importantes desviaciones en el exponente de transporte respecto al valor universal observadas en la literatura.

Las conclusiones cualitativas de este análisis, que se ha centrado en los nanocompuestos grafénicos, pueden extenderse con buenas garantías al caso de la familia de los **nanotubos de carbono** por las similitudes en densidades, matrices poliméricas con las que se combinan y densidad intrínseca teórica (que comparten).

Como **corolario práctico para el experimentador**, se recomienda el uso de concentración en volumen para el ajuste siempre que se tenga una estimación certera en las densidades de la nanocarga y la matriz.

En caso contrario, se recomienda hacer el ajuste con la concentración másica como variable independiente, pues permitirá obtener un exponente de transporte con un bajo error y un umbral de percolación certero (el umbral percolativo volumétrico sí podría sufrir importantes desviaciones como

consecuencia del uso de una densidad errónea si el ajuste se hace con concentraciones volumétricas). En esta línea, es especialmente importante que el experimentado evite usar estimaciones de la densidad muy bajas (inferiores a $\rho_{np} = 0,1 \text{ g/cm}^3$) si no está seguro, porque en ese caso sí pueden cometerse errores en el exponente grandes.

También se considera conveniente que el experimentador realice un análisis como el aquí presentado particularizado para las propiedades de los materiales que utilice y los rangos de incertidumbre que pueda estimar que tiene en estas.

6.2.3 Efectos de fijar erróneamente el Umbral de Percolación antes del Ajuste de la Curva Percolativa

i Contexto de la problemática

La determinación del exponente crítico a partir del ajuste de la curva $\sigma = \sigma(x)$ por una ley potencial del tipo $\sigma = \sigma_0(x - x_c)^t$ puede realizarse a partir de un ajuste no lineal (empleando como métrica del error los mínimos cuadrados en escala doblemente logarítmica) en el que se determinan los tres parámetros t , σ_0 y x_c , o suponiendo conocidos alguno de los tres parámetros y determinando los otros dos¹⁵⁸.

En el caso en que se **determinen los tres parámetros simultáneamente** hemos de optar necesariamente por métodos de optimización no lineal¹⁵⁹. Esta es la situación que se da con más frecuente en los artículos científicos donde se obtiene el exponente de transporte a partir de medidas experimentales (véase, por ejemplo: [14,26,126]). Casi tan frecuente como lo anterior, es encontrarse con artículos donde no se dan apenas detalles de cómo se ha realizado el ajuste, lo que no permite llegar a una conclusión clara de la metodología empleada (algunos ejemplos pueden encontrarse en [19,23,178]).

En cambio, si **suponemos conocido x_c** , el problema de ajuste a la curva potencial se reduce a un ajuste lineal en escala doblemente logarítmica, lo que simplifica considerablemente el problema de ajuste. Esto, junto con el hecho de que el parámetro x_c puede determinarse de forma aproximada por métodos sencillos (aunque a menudo imprecisos), son probablemente las razones que han llevado a varios autores a obtener x_c por otros medios, para luego llevar a cabo el ajuste lineal que les permite

¹⁵⁸ Toda la discusión de esta sección es igualmente válida si el ajuste se hace sobre la curva de concentración en volumen como si se hace en la curva de concentración en peso. Para no estar continuamente duplicando la notación, usaremos x como unidad de concentración. Esta es la notación propia de concentración en volumen, pero podría interpretarse en esta sección de una forma más general, como la concentración pertinente en cada caso, ya sea en concentración en volumen o en peso.

¹⁵⁹ Para más detalles sobre métodos de obtención del exponente de transporte, véase sección 3.5.5.

obtener t y σ_0 . Esta situación, aunque claramente menos común que el ajuste simultáneo no lineal, también se encuentra en bastante artículos y estudios (véase por ejemplo [152,177,179,183]).

A continuación se analizará esta casuística (**subsección ii**) revisando algunos artículos donde se aplica esta metodología y dando cuenta de los errores en la estimación del umbral que pueden llegar a cometerse. Tras eso, en la **subsección iii** se presentará un estudio —a partir de un caso prototípico— del efecto del fijado erróneo del umbral en el cálculo posterior del exponente; la intención es tener herramientas para traducir los errores en el prefijado del umbral (como los explicados en la sección ii) en efectos en el exponente de transporte. Como el error final en el exponente de transporte depende mucho del rango de datos experimentales empleados en el ajuste (extensión y proximidad al umbral del intervalo de ajuste), en la **subsección iv**, basándonos en la misma metodología, se obtendrán estimaciones de los potenciales errores que podrían darse en el cálculo del exponente de transporte cuando el intervalo de ajuste tiene una extensión y proximidad al umbral similares a las presentes en un conjunto de artículos que deberían constituir una muestra representativa de la literatura. En la **subsección v** expondremos las conclusiones.

ii Obtención por otros medios del umbral y posterior ajuste lineal

Evidentemente, si uno dispone de una estimación muy precisa del umbral de percolación, esta metodología es válida. Sin embargo, y dado que como se explica a continuación, los métodos utilizados en la literatura son susceptibles de errores importantes, es relevante **estudiar el efecto que el fijar un umbral de percolación erróneo tiene en el posterior ajuste** y, por tanto, en los valores de exponente crítico obtenidos.

En la **literatura** se han observado diferentes formas de **estimar el umbral de percolación** sin recurrir a un ajuste de la curva potencial. Se discutirán a continuación **tres casos** que permiten hacerse una composición de lugar del rango de errores que pueden cometerse en estas metodologías.

En el caso por ejemplo de **Mergen et al.** [152], como se muestra en su Figura 3 (Figura 6.18 en este documento), distinguen visualmente dos zonas de comportamiento en la curva $\log \sigma = f(w)$, una de cambio muy suave a bajas conductividades y una de transición con una elevación de la conductividad muy drástica. En cada una de esas zonas ajusta una recta, y define el umbral de percolación en el punto de corte de ambas rectas.

El empleo de esta metodología tiene una justificación dudosa, pues parte de una definición del umbral que no se basa en ningún principio teórico, sino más bien en cuestiones geométricas de la gráfica probablemente inspiradas en la asimilación de la curva a una sigmoide, un modelo en ocasiones empleado para describir cualitativamente la conductividad en medios percolativos. Pero incluso dejando a un lado las dudas teóricas sobre la metodología, esta es sensible a los errores de medida existentes en ambas zonas, lo que puede ser especialmente problemático en aquellos casos, como el que presentan Mergen et al., en que se disponen de pocos puntos (apenas tres en este caso) en la zona de

transición. Además, en muchas ocasiones no es fácil distinguir dónde termina la zona de cambio suave y empieza la de cambio drástico (que afecta a qué puntos considerar como parte de la transición), lo que supone otra fuente de error a la hora de construir las rectas cuya intersección definiría el umbral.

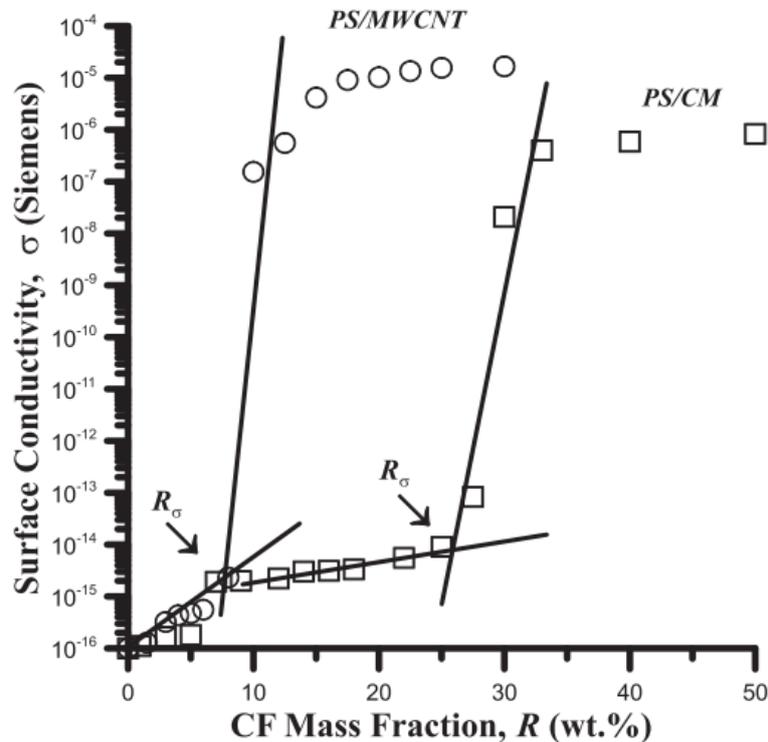


Figura 6.18. Gráfico de conductividades superficiales frente a concentración extraído del artículo [152] (correspondiente con su Figura 3). En él se muestra la metodología empleada para estimar el umbral de percolación.

Siguiendo con el caso presentado por Mergen et al., analizando los resultados de la Figura 6.18 se ha podido calcular que cambios en la selección de los puntos que forma parte de la zona de cambio suave y transición, pueden conducir a modificaciones del orden de un 10% en la estimación del umbral de percolación¹⁶⁰. Esto, unido al ya comentado efecto del ruido de medida de los puntos, y el hecho de que el fundamento teórico de la metodología sea dudoso, hacen que ese error sea muy probablemente mayor, y que, por tanto, una estimación del error del umbral con esta metodología en el entorno del 10% pueda considerarse conservadora.

Una metodología similar es empleada por **Kim et al.** [183], aunque en esta ocasión distinguen dos regiones lineales en el espacio $\log \sigma - \log w$, a diferencia de en el caso anterior, donde era en el espacio $\log \sigma - w$. Esta aproximación, también carece de una justificación teórica clara (más dudosa

¹⁶⁰ La extensión de la zona de transición y cambio suave no están perfectamente definidas. Esa ambigüedad da lugar a que algunos puntos puedan clasificarse tanto como de la zona de transición como de la zona de cambio suave. Modificaciones de la clasificación de esos puntos dudosos hacen que bajo la metodología de Mergen et al. (ajuste lineal en cada zona y corte de rectas) hayamos observado modificaciones en la estimación del umbral del 10%.

incluso que el anterior caso), y adolece también de los problemas asociados a la elección de los puntos que pertenecen a una y otra zona y a los errores en las medidas experimentales que puedan existir. En este caso, una revisión visual de la Figura 6.19 permite estimar que, en un interpretación clásica¹⁶¹ del umbral de percolación, este está por debajo de $w = 0,2\%$, lo que implica que la estimación del artículo ($w_c = 0,4\%$; $p = 0,004$ en Figura 6.19) como mínimo sobreestima el umbral en un 100%.

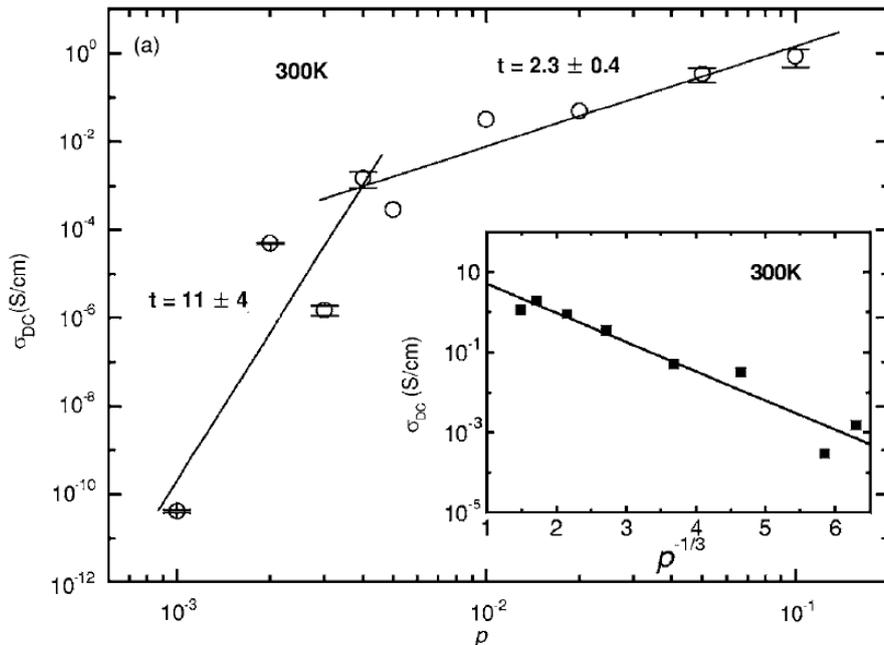


Figura 6.19. Gráfico de conductividad frente a concentración extraído del artículo de Kim et al. [183], donde puede observarse la metodología empleada para calcular el umbral.

En la Tesis doctoral **“Desarrollo de sensores estructurales de resinas epoxi basados en nanopartículas de grafeno” de Rocío Moriche Tirado** [179] la determinación del umbral de percolación se hace a partir de una combinación de la estimación visual del umbral (a partir de los resultados mostrados en Figura 6.20) y de un cálculo basado en un modelo analítico. Como obtiene valores similares por una y otra vía, se dan por buenas ambas estimaciones.

La estimación visual que se hace en dicho trabajo es de un umbral en el entorno del 8%, algo que puede verse que está sujeto a niveles de incertidumbre muy grandes, pues los datos son igualmente compatibles con cualquier umbral de percolación incluido en el intervalo [5%; 8%]. Esta incertidumbre viene claramente causada por la escasez de puntos en la zona de transición.

¹⁶¹ En la interpretación clásica o rigurosa del umbral, este es el punto donde se forma una red conductora de la fase dispersa (conductora en este caso). Por debajo del umbral la conductividad es la del medio continuo, en este caso el PMMA. Parece claro que para $w = 0,2\%$ ya se ha producido la percolación, pues es la única forma de explicar el salto de conductividad entre ese punto y el del punto a $w = 0,1\%$, que sí está en un rango propio del PMMA a diferencia del primero.

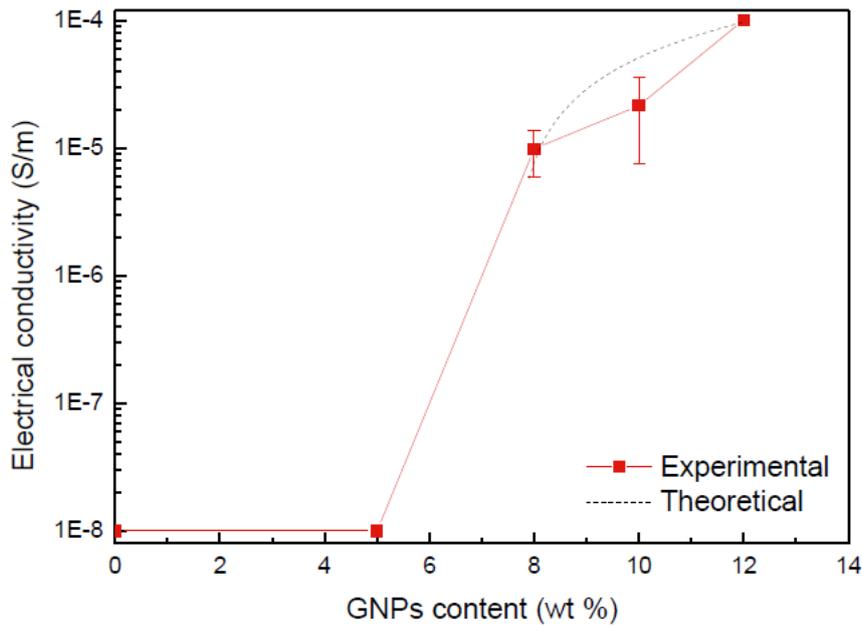


Figura 6.20. Curva de percolación reproducida¹⁶² de la tesis de R. Moriche [179]. En esta curva se muestran resultados para nanoplatelets de grafeno funcionalizados con grupos amino.

Por otro lado, la *fórmula analítica* que emplean, propuesta por Li et al. [184], aunque mejora notablemente expresiones analíticas previas, ya en los propios resultados de validación publicados en dicho artículo se llegan a cometer errores del orden del 10% y superiores (normalmente por infravaloración del umbral)¹⁶³. Por tanto, aunque esta fórmula puede ser adecuada para tener una estimación del valor aproximado del umbral de cara a seleccionar el rango posterior donde aplicar el ajuste no lineal, en ningún caso debe asumirse ese valor como umbral de percolación válido y emplearlo para la estimación del exponente de transporte, pues como se ha dicho los errores pueden ser relevantes.

En **conclusión**, las metodologías empleadas para determinar el umbral sin recurrir al ajuste por curva potencial son susceptibles de importantes errores. Al emplear un umbral erróneo al transformar la curva al espacio $\log \sigma - \log (x - x_c)$, eso conducirá a errores en el exponente calculado del ajuste lineal, como calcularemos en la sección **iii**.

¹⁶² Reproducida bajo los términos de la licencia *Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 3.0 España*

(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/>).

¹⁶³ Estos errores vienen causados probablemente por las asunciones simplificadoras empleadas en el desarrollo de dicho modelo: distribución homogénea de las partículas, perfecta adhesión entre las mismas y la matriz, y geometría de las nanopartículas homogénea (es decir, se asume que no hay variabilidad en la geometría de las partículas).

Como **nota final**, indicar que podría darse una situación en la que, pese a realizar el ajuste simultáneo no lineal, se introduce un sesgo o condicionamiento al umbral de forma implícita, que puede ser asimilable a haber impuesto un umbral de percolación menor que el real.

Por la naturaleza de la ley que se ajusta (estrictamente negativa para $x < x_c$) dado un conjunto de datos, el umbral de percolación siempre será menor que la mínima concentración en los datos a ajustar, y por tanto la selección de los datos sesga implícitamente el valor del umbral, estableciendo un máximo posible.

Entonces, si por error se introduce en el intervalo de ajuste un punto a una concentración menor de la de la percolación, estaremos introduciendo dicho sesgo, que sería similar a haber fijado un umbral menor al real¹⁶⁴. Cuando se dispone de una curva bien muestreada, esto no debería ocurrir nunca, sin embargo, cuando se disponen de pocos puntos y con error experimental, pueden darse situaciones donde no es fácil indicar en qué intervalo (en el sentido de entre qué dos datos experimentales) está el umbral de percolación (véase, por ejemplo, [14,152,181]). En todo caso, por lo que ha podido ver el autor, en estas situaciones dudosas los experimentadores tienden siempre a descartar aquellos puntos que no está claro si por encima o por debajo del umbral (en ocasiones de forma muy conservadora, conduciendo a ajustes con muy pocos punto). Por ello, se cree que esta situación de sesgo implícito del umbral hacia valores más bajos de lo conveniente, de ocurrir, lo hará en muy pocas ocasiones.

iii **Estudio cuantitativo de los errores cometidos al estimar el exponente de transporte a partir de un valor erróneo de umbral de percolación. Cálculos para un caso prototípico**

A continuación se hará un análisis con el objetivo de proporcionar una **estimación cuantitativa** de los errores que pueden producirse en el cálculo del *exponente de transporte* como consecuencia de fijar un umbral de percolación erróneo.

Lo que se hará es suponer que la ley real que describe el comportamiento eléctrico del material es:

$$\sigma = (x - 1)^2,$$

es decir, asumimos $t = 2$, $\sigma_0 = 1$ y $x_c = 1$. La asunción sobre el exponente de transporte se hace escogiendo el **valor universal** en 3D, dado que la mayoría de los resultados experimentales en la literatura se corresponden con materiales que pueden considerarse tridimensionales, y en muchos casos lo que se analiza es hasta qué punto los resultados experimentales se corresponden con las predicciones teóricas. La asunción sobre el prefactor no supone ninguna pérdida de generalidad, pues

¹⁶⁴ Y por tanto, podría obtenerse una primera estimación de su efecto en base a lo presentado en las subsecciones iii y iv, cuando se subestima el umbral.

su valor no afecta a este estudio. Por lo que respecta al umbral de percolación, dado que el estudio se realizará en todo momento en términos relativos, el valor concreto elegido para x_c no afecta a los resultados¹⁶⁵.

Para nuestros cálculos, esa ley potencial ideal se muestrea de forma perfecta (considerando error experimental nulo) con una alta densidad de puntos que harán las veces de nuestros datos experimentales. Posteriormente se transforma al espacio $\log \sigma - \log (x - x_c^{est})$, empleando un x_c^{est} con cierto error respecto al x_c real, y se calcula en un ajuste lineal en dicho espacio el valor del exponente de transporte, que se comparará luego con el valor real ($t = 2$).

Como variables fundamentales que de forma general afectan a la estimación del exponente de transporte se han tomado:

- Una **medida de la proximidad del intervalo de datos al umbral de percolación** asumido,

$$\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}},$$

donde x_0 es la concentración mínima en el conjunto de datos y x_c^{est} el umbral de percolación empleado en el ajuste (*estimado* por alguna otra vía, de ahí el superíndice). Cuanto mayor sea este cociente, menor impacto tiene en el exponente de transporte el error en la estimación del umbral de percolación. Esto es así porque la distancia entre puntos en escala $\log(x - x_c^{est})$ es muy sensible a errores en la estimación del umbral en puntos próximos a este, pero esa sensibilidad se reduce mucho en puntos alejados.

- Una **medida de la extensión del intervalo de concentraciones** en que se tienen datos experimentales,

$$\frac{x_n - x_c^{est}}{x_0 - x_c^{est}},$$

donde x_n representa la máxima concentración en el intervalo de datos. Nuevamente, cuanto mayor es la amplitud del intervalo de datos, menor es el impacto del error en la estimación del umbral en la posterior estimación del exponente de transporte. Esto tiene que ver con la importancia relativa en el ajuste de la zona próxima a x_c , que como ya se ha explicado, es la que más afectada se ve por el error en la estimación del umbral.

¹⁶⁵ Aunque pueda resultar a primera vista extraño usar $x_c = 1$, pues puede pensarse que es esa la máxima concentración alcanzable, esto es así solo si la concentración se expresa en tanto por uno. En este caso la concentración debe entenderse como expresada en otras unidades, por ejemplo en %. De todos modos, los cambios de unidades de la concentración no modifican el análisis porque simplemente modificarán el prefactor obtenido en el ajuste, no el exponente.

Evidentemente, otras características de los datos, como su densidad y distribución o los errores experimentales, también afectarán a cómo el error en la estimación del umbral se traslada a errores en el exponente de transporte calculado. Dado un conjunto de datos concreto, no sería difícil considerar el efecto de estas dos variables. Sin embargo, como aquí lo que se busca es un análisis general de los posibles errores cometidos, se ha decidido solo considerar las dos variables de carácter más general ya expuestas¹⁶⁶.

Los errores en la estimación del exponente pueden cometerse en dos direcciones, por subestimación o sobreestimación. Consideraremos a continuación estos dos escenarios por separado.

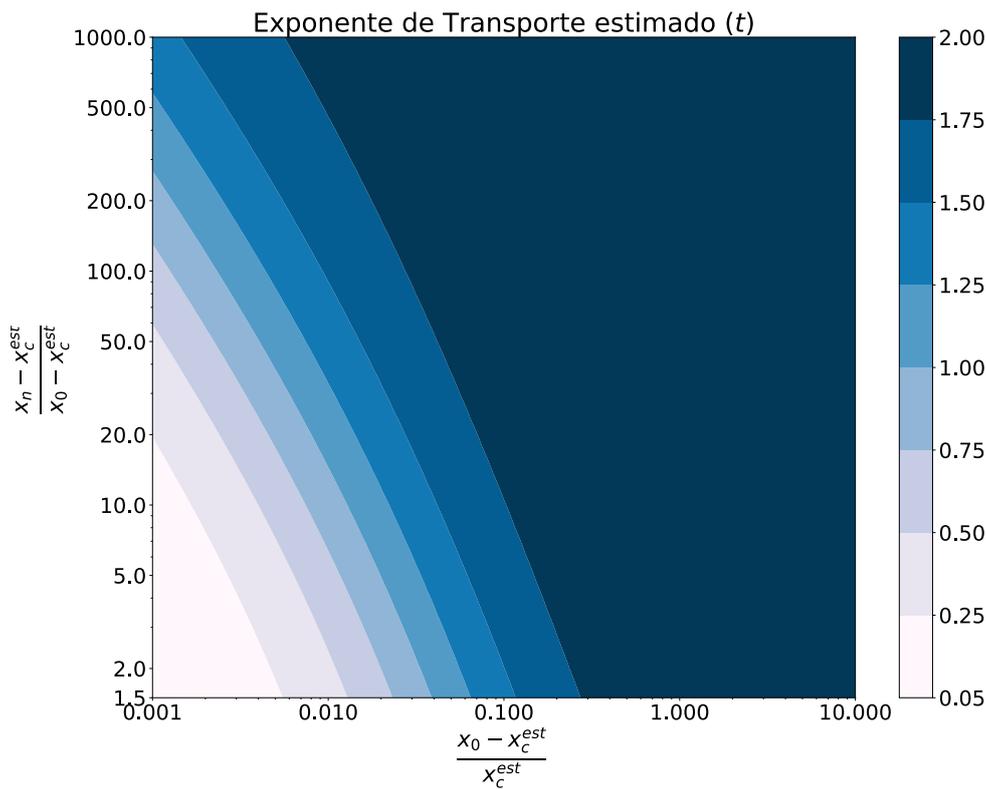


Figura 6.21. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 5% superior al real.

Sobreestimación del umbral de percolación:

En el caso en que se estima un umbral de percolación superior al real, el ajuste devuelve un **exponente de transporte inferior al correcto**. En las Figura 6.21 y Figura 6.22 se muestran los exponentes de

¹⁶⁶ Lo que no afecta en este análisis es el valor concreto de x_c , es decir, dos sistemas con diferente x_c , en los que se cometa el mismo error relativo a la hora de obtener sus respectivos x_c^{est} , y que tenga los mismos $\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}}$ y $\frac{x_n - x_c^{est}}{x_0 - x_c^{est}}$, puede demostrarse que darán lugar a la misma desviación en el exponente de transporte respecto al asumido como real, $t = 2$. Esto es clave porque, de no ser así, los gráficos mostrados en esta sección serían dependientes de x_c , perdiendo gran parte de su utilidad.

transporte obtenidos en el caso en se estime un umbral de percolación un 5% y un 10% superior al real, respectivamente.

Como es de esperar, y esto se observará en todas las gráficas de este tipo presentadas aquí, para valores altos de $\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}}$ y $\frac{x_n - x_c^{est}}{x_0 - x_c^{est}}$ el exponente de transporte obtenido del ajuste se acerca mucho al real, teniendo por tanto poco efecto el error en la asunción del valor umbral¹⁶⁷. Según nos movemos hacia valores menores en ambos ejes el error aumenta. Así mismo, se ve claramente cómo los errores en la estimación del exponente son considerablemente mayores en el caso de la Figura 6.22 que en el de la Figura 6.21.

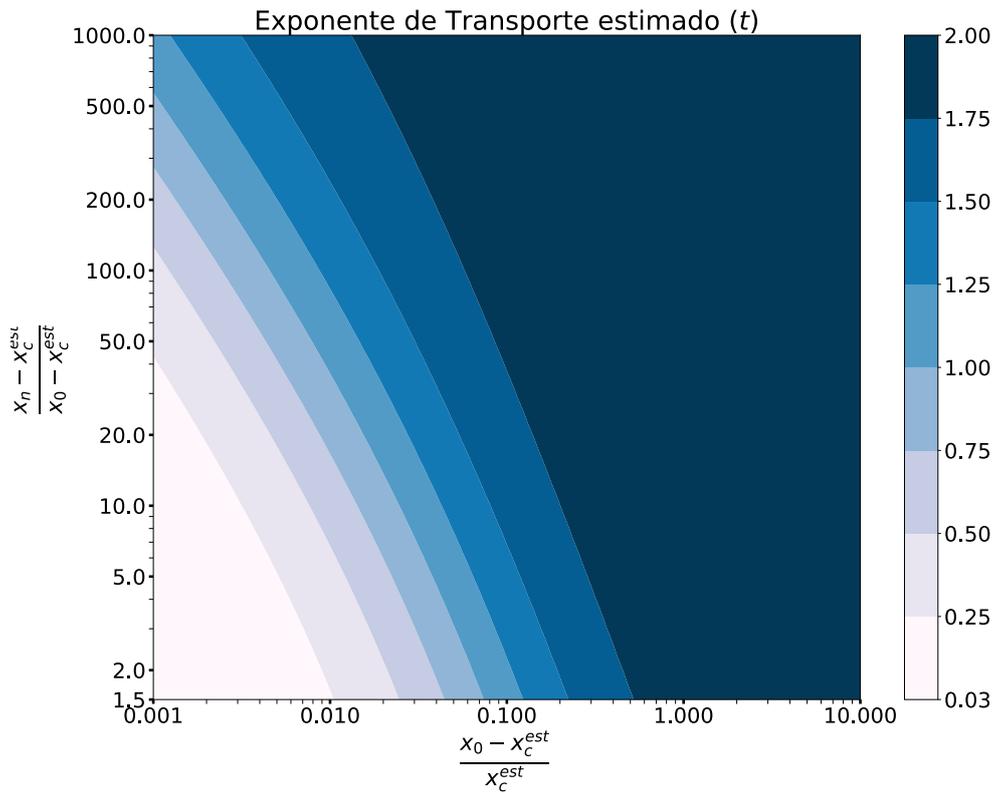


Figura 6.22. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 10% superior al real.

Con el objetivo de contextualizar estos resultados, retomemos el caso de **Mergen et al.** [152], donde tras analizar la metodología consideramos que una estimación conservadora del error cometido puede rondar el 10%. En ese artículo tenemos dos materiales a estudio (estos valores se obtienen a partir de los datos de la Figura 6.18, teniendo en cuenta los puntos que los autores usan para el ajuste y el umbral estimado por estos):

¹⁶⁷ Esto es así porque la introducción de un umbral de percolación erróneo modifica sobre todo la curva en el espacio $\log \sigma - \log(x - x_c)$ en las proximidades del umbral, precisamente por la naturaleza de la transformación logarítmica cuando $(x - x_c) \rightarrow 0$.

$$\begin{aligned} \text{PS/MWCNT:} \quad & \frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}} = 0,0025 & \frac{x_n - x_c^{est}}{x_0 - x_c^{est}} = 230 \\ \text{PS/CM:} \quad & \frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}} = 0,1 & \frac{x_n - x_c^{est}}{x_0 - x_c^{est}} = 3,24 \end{aligned}$$

Si consideramos que ese error del 10% fuese por exceso y teniendo en cuenta los valores mostrados de $\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}}$ y $\frac{x_n - x_c^{est}}{x_0 - x_c^{est}}$, podemos observar en la Figura 6.22 que para PS/MWCNT se podría esperar un exponente de transporte muy próximo a la curva de nivel de 1,00 (para un caso con $t = 2$). Concretamente, realizando los cálculos obtenemos $t^{est} = 1,04$, lo que implica un error del 48% en la estimación de dicho parámetro percolativo. Para el caso del PS/CM, el exponente de transporte obtenido del ajuste estará muy cercano a la curva de nivel de 1,25 ($t^{est} = 1,34$), suponiendo un error del 33% en la estimación del exponente. Como puede verse en la Figura 6.23 el error aumentaría significativamente si en lugar de un 10% de error en la estimación del exponente se cometiera un error de un 20%, conduciendo a un t^{est} de 0,80 y 1,05 para PS/MWCNT y PS/CM, respectivamente (correspondientes con errores del 60% y 48%).

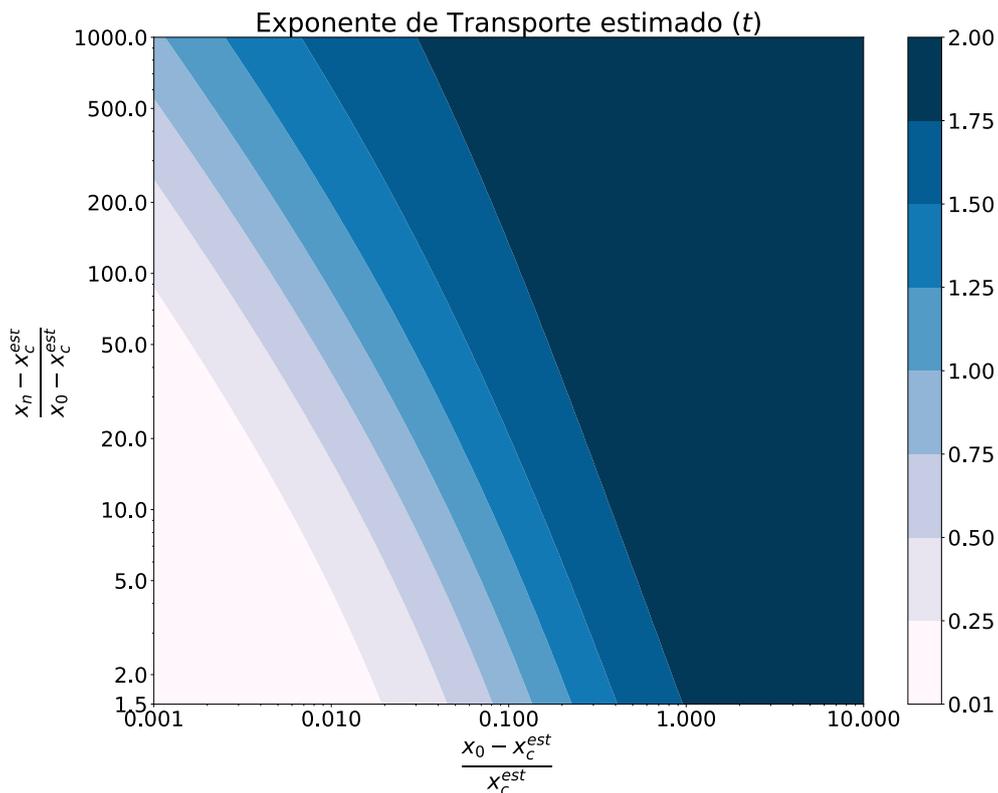


Figura 6.23. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 20% superior al real.

En algunos casos, pueden esperarse errores en la estimación del umbral de percolación considerablemente mayores, como en el caso de los cálculos mostrados por **Wang et al.** [126] donde,

revisando su Figura 5, podrían esperarse errores en la estimación de hasta un 50% para el caso del sPS/CNT¹⁶⁸. En ese caso la situación sería la mostrada en la Figura 6.24, donde los errores en amplias zonas del gráfico son muy importantes. En la subsección 6.2.3.v se proporcionan resultados concretos de los errores que puede llegar a producirse en el exponente de transporte en este caso.

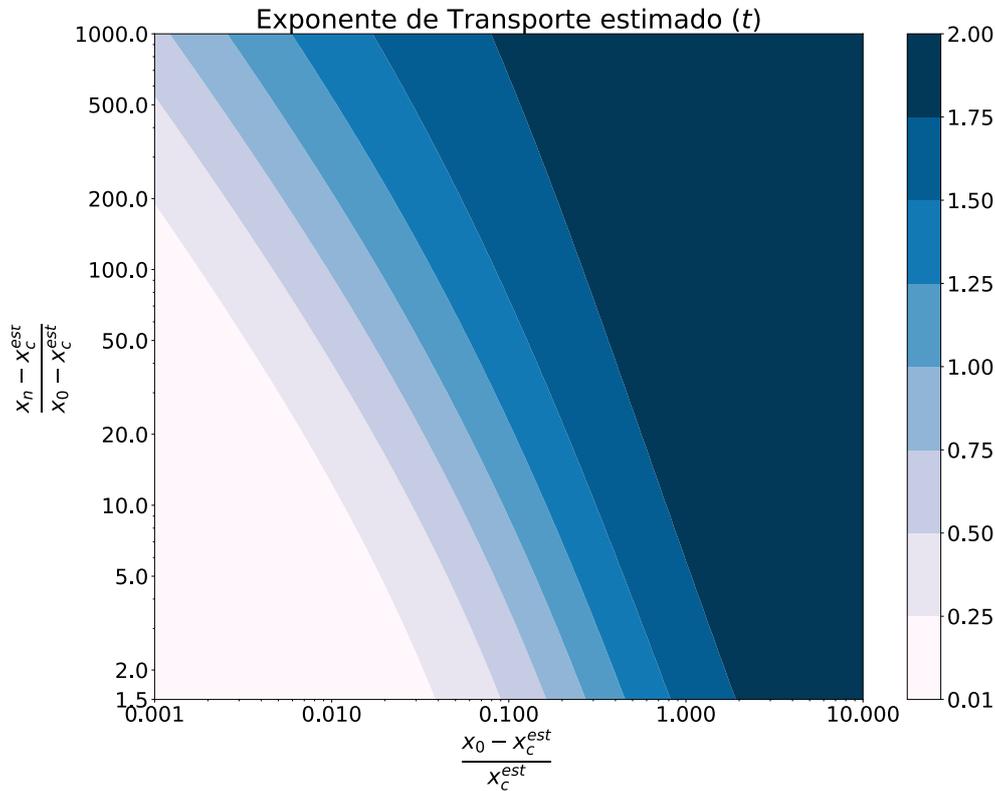


Figura 6.24. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 50% superior al real.

Errores aún mayores en la estimación del exponente de transporte se esperarían en casos como el de **Kim et al.** [183] discutido previamente en esta sección (subsección 6.2.3.ii), donde se vio que el umbral de percolación estimado podría ser hasta un 100% mayor que el real (en la Figura 6.25 se muestra los exponentes de transporte que se obtendrían en ese caso). En Kim et al. como $x_0 = x_c^{est}$, $\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}} = 0$, lo que impide realizar los cálculos de ajuste del exponente¹⁶⁹. Pero en todo caso, cuando

¹⁶⁸ En este artículo, obtienen un umbral de percolación de 0,49%, sin embargo, hay un punto con conducción claramente superior al de la matriz en concentración 0,3%; por tanto, están cometiendo un error de al menos un 40% en la estimación del umbral.

¹⁶⁹ No es posible transformar al espacio $\log \sigma - \log(x - x_c^{est})$ un punto con abscisa x_0 .

$\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}} \rightarrow 0^+$, como hemos visto, los errores son muy altos incluso para errores bajos en la estimación del umbral, por lo que es un caso preocupante.

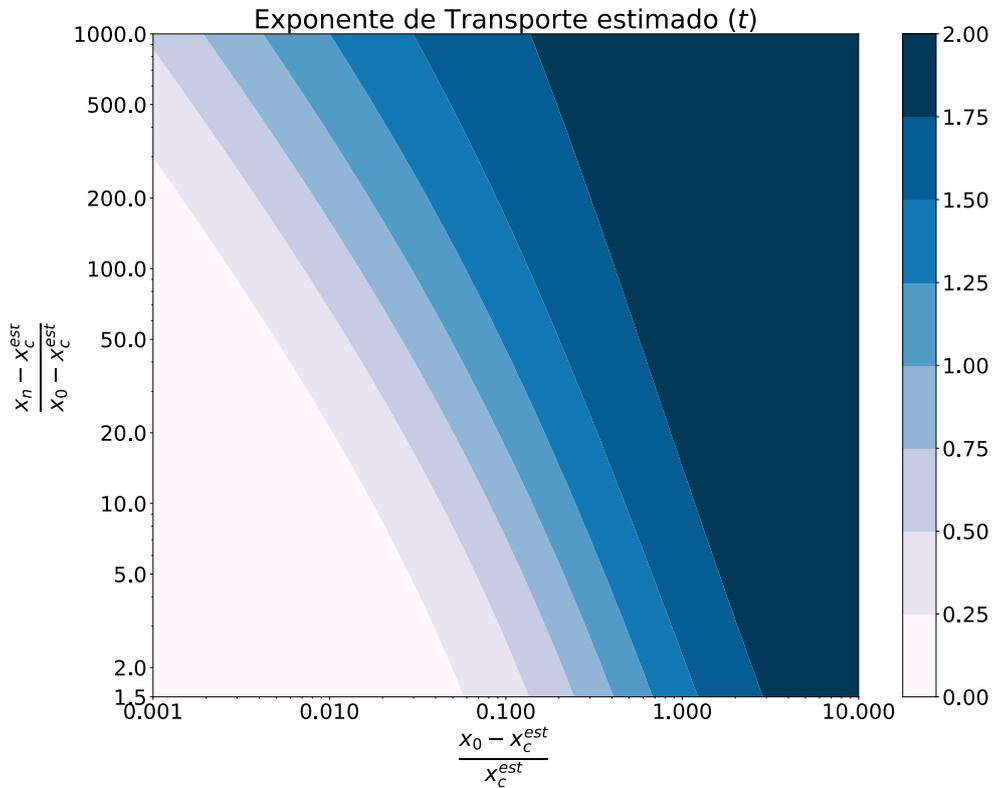


Figura 6.25. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 100% superior al real.

Subestimación del umbral de percolación:

Los métodos aproximados de obtención del umbral comentados al inicio de esta sección (Caso 1, analizado en subsección ii) pueden conducir tanto a errores por defecto como por exceso.

También podemos subestimar el umbral cuando al seleccionar el conjunto de puntos para el ajuste no lineal que permite determinar simultáneamente exponente de transporte, umbral y prefactor, incluimos en el ajuste algún punto por debajo del umbral (Caso 2, analizado en subsección iii).

Cuando se minusvalora el umbral de percolación, en el caso ideal de que el material tenga un comportamiento de ley potencial perfecta según $\sigma = (x - x_c)^t$, siempre se **sobreestima el exponente** de transporte. En la Figura 6.26 y Figura 6.27 se muestran lo que ocurre cuando cometemos un error del 5% y el 10% respecto al valor umbral real.

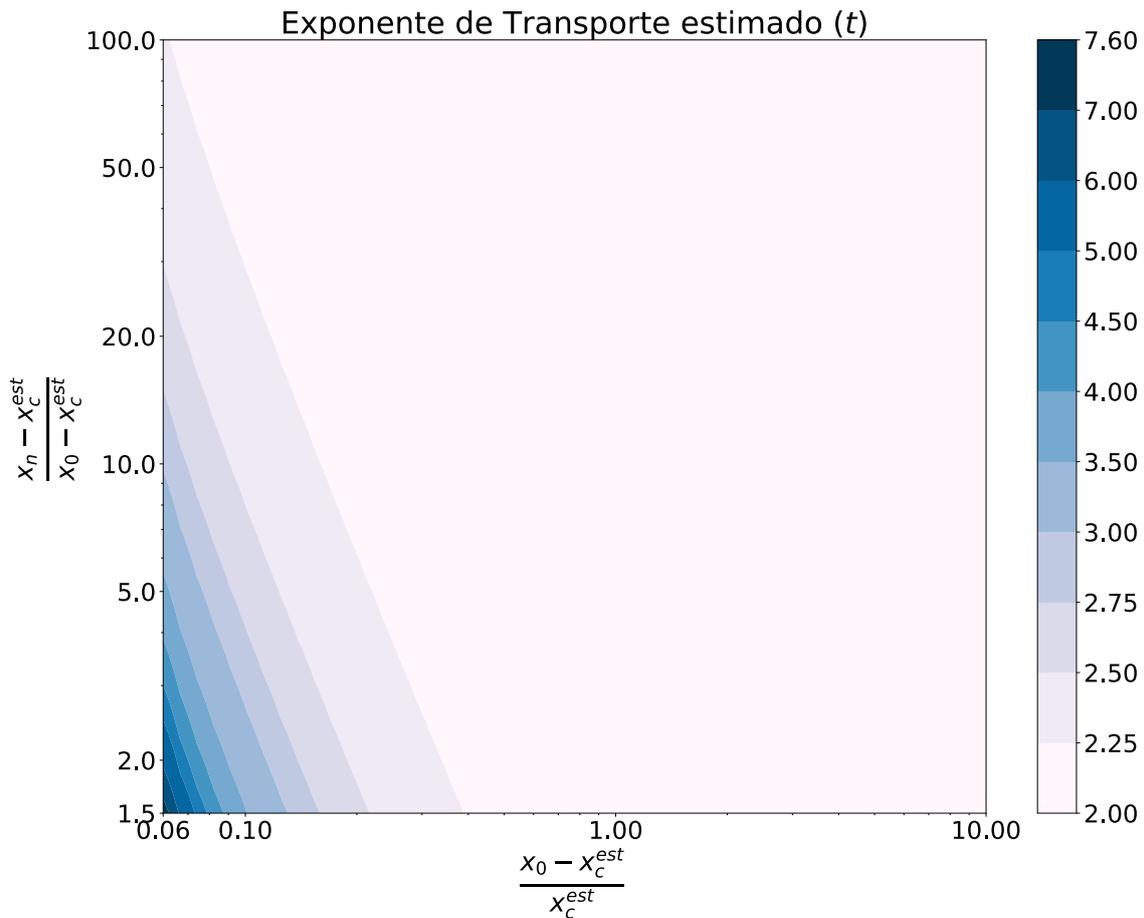


Figura 6.26. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 5% inferior al real.

Este procedimiento, que supone que los datos reales provienen de la una ley percolativa perfecta, solo puede estimar errores para $x_0 > x_c$ lo que impone un límite inferior a $\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}}$. Es importante tener en cuenta que, en consecuencia, estas estimaciones de error serán, en general, **bastante conservadoras**, puesto que en la realidad lo habitual cuando se subestima el umbral de percolación, es terminar considerando en el ajuste puntos x_i tal que $x_c^{est} < x_i < x_c$. En todo caso, puede observarse en las la Figura 6.26 y Figura 6.27 que para ciertos valores de $\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}}$ y $\frac{x_n - x_c^{est}}{x_0 - x_c^{est}}$ llegan a alcanzarse errores en la estimación importantes, incluso cuando se cometan errores en la estimación del umbral pequeños.

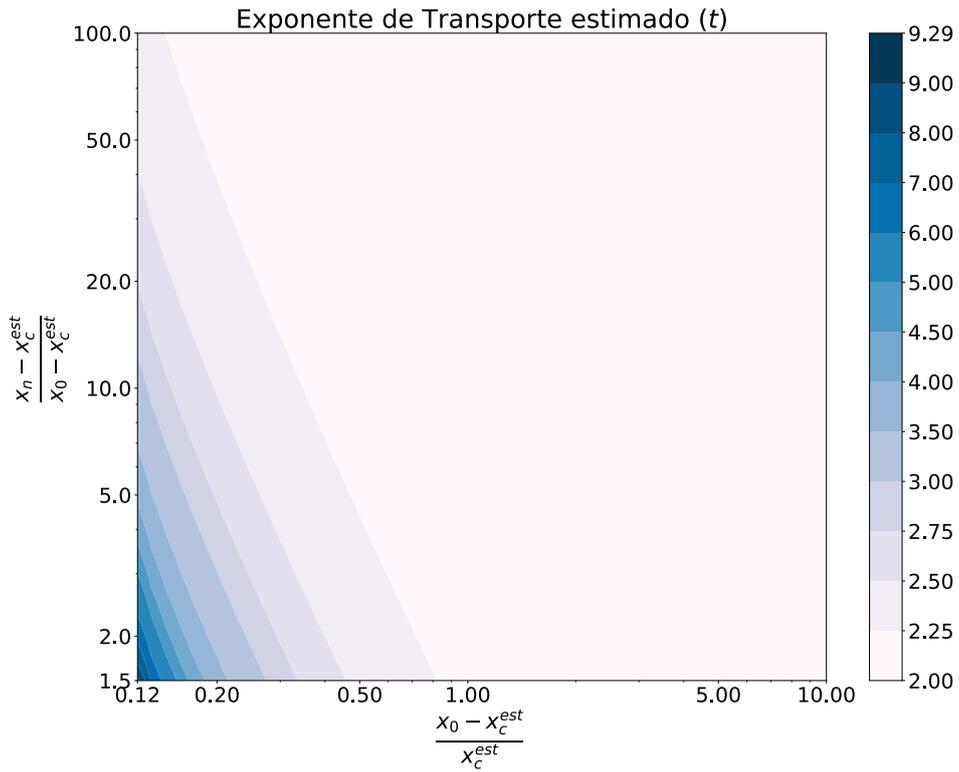


Figura 6.27. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 10% inferior al real

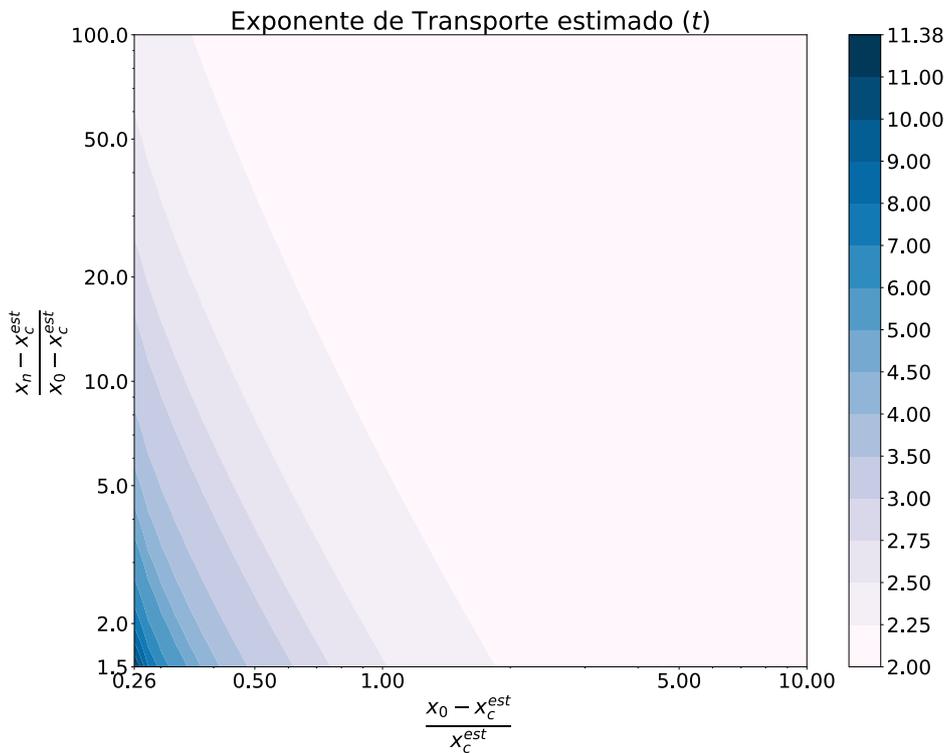


Figura 6.28. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 20% inferior al real.

Como ya se ha explicado haciendo mención a resultados en la literatura en el caso de los errores por exceso, no es disparatado que en ciertos casos se cometan errores superiores al 5 y 10%, en la Figura 6.28 y Figura 6.29 se muestran los valores de exponente de transporte obtenidos cuando los errores en la estimación del umbral de percolación están en el orden del 20% y el 50%.

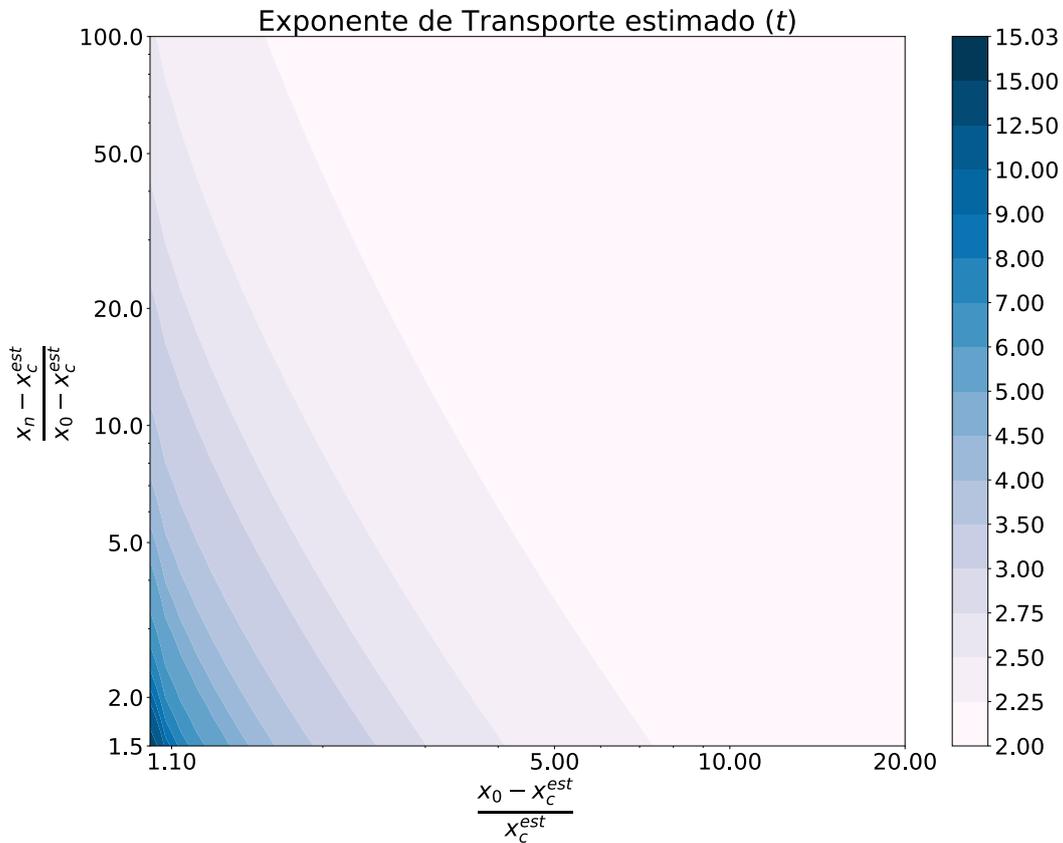


Figura 6.29. Exponente de transporte estimado según las características del intervalo donde se efectúa el ajuste, para el caso en que se emplea en el ajuste un umbral un 50% inferior al real.

iv Comentarios generales sobre el efecto en el exponente de transporte

Como se ha podido observar en el análisis previo, el efecto de realizar una estimación errónea del umbral de percolación en el posterior ajuste del exponente de transporte **depende mucho de cómo se distribuyen los datos experimentales en el eje de concentraciones.**

En la aproximación empleada para el estudio cuantitativo incluido en la sección iii, en la que se asume un muestreo denso de la curva concentración-conductividad, esta distribución queda caracterizada por los parámetros $\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}}$ y $\frac{x_n - x_c^{est}}{x_0 - x_c^{est}}$. Correspondiéndose los valores altos de los mismos con bajas sensibilidades del exponente ante errores en la estimación del umbral.

Como consecuencia, para poder hacerse una composición de lugar del posible efecto de este error, es útil tener una visión de los errores en la estimación del exponente de transporte que pueden llegar a

producirse para los valores de $\frac{x_0-x_c^{est}}{x_c^{est}}$ y $\frac{x_n-x_c^{est}}{x_0-x_c^{est}}$ encontrados en la **literatura**. Se ha tratado de obtener una muestra amplia con la intención de que sea representativa. Como puede verse en la Tabla 6.1, el rango de valores tomados por estos parámetros es muy amplio. Los valores mostrados se basan en los rangos empleados por los autores en sus ajustes del exponente y las estimaciones que estos obtienen del umbral.

Con la intención de caracterizar los errores que podrían llegar a producirse en la estimación del exponente de transporte, se ha realizado un cálculo asumiendo que un proceso universal en 3D ($t = 2$), del que se disponen de datos experimentales en un rango definido por los parámetros mostrados en la Tabla 6.1¹⁷⁰, es ajustado fijando umbrales de percolación con diferentes niveles de error (tanto por exceso como por defecto). En la **Tabla 6.2** se muestran los valores obtenidos de **exponente de transporte estimado y error respecto al valor real** ($t = 2$).

Tabla 6.1. Listado de valores de $\frac{x_0-x_c^{est}}{x_c^{est}}$ y $\frac{x_n-x_c^{est}}{x_0-x_c^{est}}$ para un conjunto amplio de ejemplos experimentales encontrados en la literatura.

Fuente	$\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}}$	$\frac{x_n - x_c^{est}}{x_0 - x_c^{est}}$
Flandin et al. [185]	5,93E-01	1,23E+01
Park et al. [186]	4,48E-03	1,76E+04
Prabhakar et al. [187]	2,19E+00	2,75E+01
	1,45E-01	2,82E+01
Perets et al. [188]	1,07E-02	5,05E+01
	3,23E-01	2,62E+00
Mergen et al. [152]	2,50E-03	2,30E+02
	1,00E-01	3,24E+00
Ranjbar et al. [176]	1,80E+00	5,00E+00
G. Cao [177]	3,33E-01	1,30E+01
	1,00E+00	7,00E+00
	3,00E+00	5,00E+00
	4,29E-01	6,56E+00
Yoonessi et al. [20]	8,57E-01	1,88E+01
	5,26E-02	1,01E+02
Jeong et al. [19]	6,67E-01	6,35E+01
Wang et al. [126]	4,35E-02	1,02E+02
X. Wang et al. [175]	1,76E-01	3,67E+00
	3,33E-01	1,70E+01
M. Tirado [179]	4,85E-02	1,18E+01
	1,08E+00	7,60E+01

¹⁷⁰ No se incluye el caso de Kim et al. [183] porque, como ya se ha explicado, dado que $\frac{x_0-x_c^{est}}{x_c^{est}} = 0$, no pueden realizarse los cálculos que permiten obtener las estimaciones de error de la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Valores de exponente de transporte estimado y porcentaje de error respecto al asumido como real ($t = 2$) obtenidos en ajustes por una ley potencial percolativa partiendo de umbrales de percolación con diferentes niveles de error. Se han tomado rangos de concentración (definidos por $\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}}$ y $\frac{x_n - x_c^{est}}{x_0 - x_c^{est}}$) presentes en resultados experimentales disponibles en la literatura, con la intención de dar una imagen representativa de los valores de error en el exponente de transporte que podrían llegar a producirse. Código de colores: blanco para $t \in (1,25; 2,25)$; verde para errores por exceso distinguiendo los intervalos: $[2,25; 2,50)$, $[2,50; 3,00)$, $[3,00; \infty)$, con un tono más oscuro según el error crece; azul para errores por defecto distinguiendo los intervalos: $(1,25; 1,50]$, $(1,00; 1,25]$, $(-\infty, 1]$, con un tono más oscuro según el error crece. Las celdas vacías se corresponden con casos en que $x_0 < x_c$, que no pueden ser representadas en esta metodología de estimación del error.

	$\Delta x_c(\%) = 100 \frac{x_c^{est} - x_c}{x_c}$							
	75%	-50%	-20%	-10%	10%	20%	50%	100%
Flandin et al. [185]	-	-	2.32 (16%)	2.13 (6%)	1.91 (-4%)	1.84 (-8%)	1.72 (-14%)	1.61 (-20%)
Park et al. [186]	-	-	-	-	1.85 (-8%)	1.77 (-11%)	1.66 (-17%)	1.57 (-21%)
Prabhakar et al. [187]	-	-	-	2,44 (22%)	1,79 (-11%)	1,66 (-17%)	1,44 (-28%)	1,28 (-36%)
	-	2.27 (13%)	2.06 (3%)	2.02 (1%)	1.98 (-1%)	1.96 (-2%)	1.93 (-3%)	1.90 (-5%)
Perets et al. [188]	-	-	-	-	1,10 (-45%)	0,84 (-58%)	0,57 (-72%)	0,43 (-78%)
	-	-	4,05 (103%)	2,55 (28%)	1,70 (-15%)	1,52 (-24%)	1,23 (-39%)	1,03 (-48%)
Mergen et al. [152]	-	-	-	-	0.96 (-52%)	0.73 (-64%)	0.49 (-76%)	0.37 (-81%)
	-	-	-	-	1.34 (-33%)	1.05 (-47%)	0.72 (-64%)	0.55 (-73%)
Ranjbar et al. [176]	-	2.75 (38%)	2.14 (7%)	2.06 (3%)	1.95 (-2%)	1.92 (-4%)	1.84 (-8%)	1.77 (-11%)
G. Cao [177]	-	-	2,67 (33%)	2,23 (11%)	1,85 (-7%)	1,75 (-12%)	1,57 (-22%)	1,43 (-29%)
	-	-	2,23 (11%)	2,09 (5%)	1,93 (-3%)	1,88 (-6%)	1,77 (-12%)	1,67 (-16%)
	-	2,38 (19%)	2,08 (4%)	2,04 (2%)	1,97 (-1%)	1,95 (-3%)	1,90 (-5%)	1,86 (-7%)
	-	-	2,67 (33%)	2,24 (12%)	1,84 (-8%)	1,73 (-13%)	1,54 (-23%)	1,38 (-31%)
Yoonessi et al. [20]	-	-	2,17 (9%)	2,07 (4%)	1,95 (-3%)	1,90 (-5%)	1,82 (-9%)	1,75 (-13%)
	-	-	-	-	1.73 (-13%)	1.59 (-21%)	1.37 (-32%)	1.21 (-39%)
Jeong et al. [19]	-	-	2.14 (7%)	2.06 (3%)	1.96 (-2%)	1.92 (-4%)	1.86 (-7%)	1.80 (-10%)
Wang et al. [126]	-	-	-	-	1.70 (-15%)	1.54 (-23%)	1.31 (-35%)	1.15 (-43%)
X. Wang et al. [175]	-	-	-	3,07 (53%)	1,58 (-21%)	1,35 (-33%)	1,02 (-49%)	0,83 (-59%)
	-	-	2,58 (29%)	2,20 (10%)	1,87 (-7%)	1,78 (-11%)	1,61 (-19%)	1,48 (-26%)
M. Tirado [179]	-	-	-	-	1,66 (-17%)	1,49 (-25%)	1,24 (-38%)	1,07 (-46%)
	-	2,49 (25%)	2,08 (4%)	2,03 (2%)	1,97 (-1%)	1,95 (-2%)	1,91 (-5%)	1,87 (-7%)

Puede observarse que existe una **gran variabilidad en los valores de error** en la estimación del exponente.

Existen datos experimentales que se distribuyen en un rango de concentraciones que los hace muy resilientes a la asunción errónea del umbral de percolación, como es el caso del tercer conjunto experimental de G. Cao [177], el del trabajo de Jeong et al. [19] o el segundo caso de M. Tirado [179].

Otros, sin embargo, como los de Perets et al. [188], Mergen et al. [150] y X.Wang [176] muestran sensibilidades mucho mayores. Nótese que el caso de Kim et al. [183], que no ha podido ser estudiado por cuestiones numéricas ya explicadas, también es susceptible de una gran sensibilidad por su bajo

$$\frac{x_0 - x_c^{est}}{x_c^{est}}.$$

Puede observarse que en la mayoría de los casos los valores de exponente de transporte se encuentran en el intervalo [1,5; 2,5].

Sin embargo, dentro de los casos donde se **minusvalora** el exponente de transporte, también pueden observarse numerosas combinaciones donde el exponente de transporte cae por debajo de 1,5, e incluso puede llegar a caer por debajo de la unidad.

Respecto a casos donde se **sobreestima** el exponente, lo primero que se observa es que existen muchas combinaciones, especialmente entre las de mayor error en el umbral, que son directamente imposibles de reproducir con la metodología empleada (aquellas que conducen a $x_c^{est} < 0$ o a $x_0 < x_c$; mostradas en la tabla como una celda vacía). Ya se ha comentado previamente, que la casuística $x_0 < x_c$, aunque no pueda reproducirse en esta metodología, sí puede darse en la realidad y alterar el valor del exponente de transporte. De manera que este análisis puede considerarse conservador en tanto que no incluye los errores que podrían generar esa situación.

En todo caso, se observa que existen varias casuísticas que, incluso con errores en la estimación del umbral relativamente pequeños (10-20%), conducen a exponentes por encima de 2,5. Existen también alguna casuística en que para errores de tan solo el 10% (algo que como se ha comentado en los ejemplos tratados, es un error relativamente pequeño para los que pueden llegar a encontrarse en la literatura), el exponente toma valores por encima de 3. Dentro de las situaciones estudiadas, el extremo se alcanza con errores de estimación del umbral del 20% (no demasiado altos) que conducen a errores en el exponente de más de 100% ($t = 4,05$).

Este análisis permite concluir que, dentro de los intervalos de concentraciones encontrados en la literatura experimental, y para errores de estimación del umbral en los rangos observados en los artículos expuestos en la sección ii, [126,152,183], pueden llegar a alcanzarse **errores en la estimación del exponente de transporte muy relevantes**.

v Conclusiones

En esta sección se ha hecho un cálculo aproximado de los errores en la estimación del exponente de transporte que puede producirse como consecuencia de fijar un umbral de percolación erróneo. El objetivo es tener una **estimación cuantitativa** de cuánta desviación del valor real del exponente de transporte se puede atribuir a esta fuente de error.

En **primer lugar**, se han expuesto casos en la literatura donde **metodologías de obtención del umbral de percolación poco precisas** conducen a errores relevantes en la estimación de dicho parámetro.

Estos errores tienen magnitudes que, de acuerdo con nuestro estudio en base a un sistema prototípico, y para los rangos de concentración encontrados en la literatura experimental, podrían llegar a causar desviaciones muy relevantes del exponente de transporte, tanto por exceso como por defecto. Las diferentes casuísticas estudiadas (recogidas en la Tabla 6.2) pueden llegar a causar desviaciones que cubren prácticamente todo el rango de exponentes de transporte no universales publicados en la literatura.

En cuanto a **incidencia**, existen un número importante de trabajos donde no se detalla la metodología de ajuste lo que genera incertidumbre, pero entre aquellos en que se detalla, el prefijado del umbral es una técnica claramente minoritaria. Por tanto, extrapolando a partir de los casos donde se informa de la metodología, su incidencia es de esperar que sea baja, aunque no despreciable.

En cuanto a **buenas prácticas** para evitar el error aquí tratado, lo primero que debe intentar siempre el **experimentador** es tener una densidad de datos experimentales lo más alta posible en las proximidades del umbral de percolación, que le permita tener bien descrita la transición de no conductor a conductor. Si bien es cierto que, desde el punto de vista del desarrollo de aplicaciones comerciales, si se busca desarrollar un material conductor puede bastar con estudiar el rango de concentraciones de nanocarga que proporcionen valores de conductividad altos (de acuerdo con la experiencia del autor, esto ocurre a menudo), si el experimentador está interesado en obtener una buena descripción del material, y en especial una buena estimación del exponente de transporte, deberá también registrar un buen número de puntos en la zona de transición percolativa. Esto, si bien requerirá un mayor esfuerzo en tiempos y recursos, no implica ningún cambio drástico en la metodología ni el uso de equipos diferentes.

También debería esforzarse en tener bien caracterizada la variabilidad del proceso (que discutiremos en detalle en la sección 6.2.6). Esto se traduce en, no solo tener una densidad alta de concentraciones caracterizadas, sino también tener varias medidas para cada concentración (idealmente provenientes de dispersiones diferentes).

Teniendo una buena densidad de datos en la zona de transición y bien caracterizada la variabilidad del proceso, la observación directa de la curva $\sigma = \sigma(w)$ debería permitir una buena aproximación de la

localización del umbral de percolación. De todos modos, en lugar de fijar ese valor estimado visualmente como umbral, lo recomendable sería hacer un ajuste no lineal y a partir de ahí obtener los tres parámetros de la curva potencial. Si se tiene bien acotada la posición del umbral, si se podría o bien hacer una ajuste no lineal sin restricciones y cotejar el umbral obtenido, o directamente imponer ciertas restricciones en el rango de umbrales de percolación al realidad el ajuste no lineal.

Otra buena práctica, como ha quedado patente en nuestro análisis, es tomar intervalos de datos amplios y no emplear para el ajuste puntos muy próximos al umbral de percolación. Esta práctica reduce mucho el impacto negativo de los errores en la estimación del umbral de percolación. De todos modos, esta ventaja debe ponderarse con un aspecto bien conocidos en teoría de la percolación: la ley potencial es válida en un entorno a la derecha del umbral de percolación (un intervalo de la forma $(x_c, x_{lim}]$), cuya extensión depende del material en cuestión. Por tanto, si empleamos para el ajuste un conjunto de datos amplio cuyo mínimo valor está muy por encima de x_c , corremos el riesgo de que en una gran parte del conjunto de datos, o incluso en todo el conjunto, no tenga validez la ley potencial percolativa.

6.2.4 Efecto de la Anisotropía en la Orientación de la Nanocarga

i Contexto de la problemática

Un importante número de nanocompuestos conductores de matriz aislante contienen nanopartículas que no presentan simetría esférica (en su geometría y/o en sus propiedades eléctricas). A este grupo pertenecen, de forma inherente, las nanopartículas unidimensionales, como los nanotubos de carbono y otras nanofibras, y las bidimensionales, como los materiales grafénicos. Al no contar con tal simetría esférica, es posible definir una **orientación en cada partícula**.

La orientación preferencial de las partículas en el nanocompuesto en ocasiones es perseguida en el diseño, y en otros casos es accidental. Por su propia naturaleza, dentro de los procesos de fabricación tradicionales existen algunos más tendentes a generar compuestos isotrópicos, y otros más tendentes a la anisotropía (véase [8] para más detalles en métodos de fabricación y su influencia en el alineamiento de las partículas). No obstante, algunos autores han propuesto metodologías de fabricación alternativas con la intención de generar y controlar la anisotropía [28,154,189].

Esta **anisotropía espacial** se ha comprobado que tiene efectos relevantes en las características conductivas de dichos medios [8,116,154,175,190–192]. En primer lugar, genera **anisotropía conductiva**, por lo que el material presenta conductividades diferentes dependiendo de la dirección en que esta se mida. También suele modificar de forma notable el **umbral de percolación** [154,175],

si bien, dentro del mismo material y en el límite de medios de gran tamaño, el umbral de percolación es siempre isotrópico, es decir, el mismo en todas las direcciones¹⁷¹.

En la **literatura** existen ejemplos de nanocompuestos grafénicos donde los autores, por las características de los procesos de fabricación, prevén anisotropía conductiva y la caracterizan. En la Tabla 6.3 se muestran los **exponentes de transporte** obtenidos a partir de resultados experimentales publicados en la literatura. Como puede observarse, todos los materiales muestran anisotropía en el exponente y el rango de valores que estos toman es muy variado. Existen algunos que están el entorno del valor universal en 3D ($t = 2$), pero la mayoría son no universales, bien por defecto o bien por exceso. Casi todos estos ejemplos son de materiales grafénicos porque, si bien existe un buen número de publicaciones sobre nanocompuestos de CNTs con alineamiento preferencial, solo se ha encontrado uno, [193], donde se proporcione la curva conductividad frente a concentración, necesaria para obtener el exponente de transporte.

Como también puede apreciarse, no existe un claro patrón en la relación entre el exponente en la **dirección preferencial** y en la **ortogonal**; en ocasiones el primero es mayor que el segundo, mientras que en otras la situación es la opuesta. Dentro de los materiales grafénicos, en aquellos artículos en los que a partir de los mismos componentes (nanocarga y resina) se han fabricado una versión isotropa y una anisótropa, el material isotropo tiene mayor exponente. De todos modos, solo dos evidencias no deberían tomarse como un patrón sólido.

Tabla 6.3. Exponentes de transporte obtenidos en nanocompuestos de nanocarga grafénica orientada de forma anisotrópica. En aquellos casos en los que con los mismos constituyentes se ha fabricado también un nanocompuesto isotrópico, los valores de exponente se aportan con finalidad comparativa.

Fuente (Referencia)	Nanocarga	Matriz	t		
			Anisotrópico		Isotrópico
			x	z	x
Dong et al. [175]	GNP	PDMS	1,1	-	2,3
Wu et al. [154]	GNP	Epoxy	1,58	3,63	5,08
Luo et al. [192]	GNP	PMMA	1,95	1,31	-
Çelik et al. [194]	GNP	Al ₂ O ₃	1,97	1,6	-
Yousefi et al. [28]	rGO	PU	1,99	-	-
Yousefi et al. [195]	rGO	Epoxy	3,13	1,94	-
Larijani et al. [193]	CNTs	PC	0,62		0,44

¹⁷¹ Este resultado no ha sido demostrador formalmente de forma general, pero un razonamiento de plausibilidad y la revisión de resultados experimentales confirman que en un medio infinito anisótropo el umbral de percolación es el mismo en todas las direcciones (véase el trabajo de Klatt et al. [203] para más detalles sobre este resultado). Aunque existen más argumentos, probablemente el razonamiento más robusto sea a partir del argumento de la unicidad del clúster percolativo, de la que se deriva directamente la unicidad direccional del umbral. La unicidad del aglomerado percolativo se puede probar de forma trivial en dos dimensiones, y ha sido probado para dimensiones mayores en un buen número de formas de percolación [39].

En la literatura existen ejemplos de nanocompuestos grafénicos donde los autores, por las características de los procesos **de fabricación**, prevén anisotropía conductiva y la caracterizan. En la Tabla 6.3 se muestran los exponentes de transporte obtenidos a partir de resultados experimentales publicados en la literatura. Como puede observarse, todos los materiales muestran anisotropía en el exponente y el rango de valores que estos toman es muy variado. Existen algunos que están el entorno del valor universal en 3D ($t=2$), pero la mayoría son no universales, bien por defecto o bien por exceso. Casi todos estos ejemplos son de materiales grafénicos porque, si bien existe un buen número de publicaciones sobre nanocompuestos de CNTs con alineamiento preferencial, solo se ha encontrado uno, [193], donde se proporcione la curva conductividad frente a concentración, necesaria para obtener el exponente de transporte.

Como también puede apreciarse, no existe un claro patrón en la relación entre el exponente en la **dirección preferencial** y en la **ortogonal**; en ocasiones el primero es mayor que el segundo, mientras que en otras la situación es la opuesta. Dentro de los materiales grafénicos, en aquellos artículos en los que a partir de los mismos componentes (nanocarga y resina) se han fabricado una versión isotrópica y una anisotrópica, el material isotrópico tiene mayor exponente. De todos modos, solo dos evidencias no deberían tomarse como un patrón sólido.

Tabla 6.3 Tabla 6.3 da prueba de la tendencia de los nanocompuestos grafénicos anisotrópicos a mostrar anisotropía en el exponente de transporte. Los materiales con esta anisotropía jamás podrán mostrar total universalidad. Por tanto, han de tratarse con especial cuidado a la hora de sacar conclusiones generales relacionadas con la universalidad.

Por otro lado, además de en estos trabajos en que la anisotropía de orientación está claramente reconocida (en la mayoría era perseguida, y en todos ha sido constatada experimentalmente), el autor teme que un buen número de trabajos en la literatura que usan metodologías de fabricación tendentes a generar orientaciones preferenciales en las partículas (como son, según la experiencia del autor, el caso de la extrusión, de tecnologías de aplicación de recubrimientos direccionales, como el *bar coating* o el *roll coating*) o de la fabricación aditiva, también presenten estas anisotropías, pese a que sus autores no las hayan identificado. En esos casos, en que existe anisotropía pero se actúa como si no existiera, y por tanto se da por caracterizado el material tomando la conductividad y el exponente de transporte medidos en una única dirección, podrían observarse no-universalidades que fueran causadas por la anisotropía, y no por otros mecanismos subyacentes más fundamentales.

En esta subsección hemos visto que la anisotropía del exponente de transporte compromete las conclusiones que se pueden sacar sobre los exponentes universales. Además, se ha comprobado que existen resultados experimentales en la literatura donde una anisotropía geométrica genera anisotropía en el exponente de transporte y hay razones (asociadas a los métodos de fabricación

fundamentalmente) para pensar que existen un número no despreciable de trabajos donde materiales anisótropos son caracterizados como si fuesen isotrópicos.

La conjunción de estos dos hechos hace que sea importante entender en general la relación entre anisotropía y exponente de transporte. Si bien no existen **resultados teóricos** generales a este respecto, sí que se han estudiado en cierto detalle algunos casos particulares de anisotropía y sus consecuencias para el exponente, que discutiremos en la **siguiente subsección (ii)**. Posteriormente en la **subsección iii** se compartirán unas guías para minimizar los problemas que la anisotropía puede casuar a la hora de evaluar la universalidad del exponente de transporte.

ii **Estudios previos sobre el efecto de la anisotropía en el exponente de transporte**

Tratar de prever el efecto que la anisotropía puede tener en el exponente de transporte no resulta trivial. Como ya se ha comentado en la sección anterior, no existen resultados teóricos de carácter general sobre la relación entre la anisotropía y exponente de transporte.

Sin embargo, es muy relevante tener ciertas intuiciones de cara a poder determinar si es una fuente importante de errores en la determinación del exponente de transporte, y de ser así, establecer unas recomendaciones para evitar dichos errores. Por ello, se expondrá a continuación algunas claves recogidas en [44], el trabajo de la literatura que, en opinión del autor, mejor trata este tema. En dicho se trabajo se discuten algunas casuísticas relevantes (no cubre todas las casuísticas posibles, pero sí la mayoría, y particularmente las más relevantes para los materiales en que centramos este análisis) y se predicen los comportamientos esperados para estas.

En [196], Celzard y Marêche, sobre la base de un buen número de estudios previos [197–201], diferencian tres posibles situaciones según la evolución de la anisotropía conductiva (Figura 6.30), entendida como el cociente entre la conductividad en la dirección de máxima conducción y una dirección ortogonal a esta:

- a) Aquellos casos en que la anisotropía conductiva es nula en el umbral de percolación y crece para $p > p_c$ (o equivalentemente en percolación continua, para $x > x_c$).
- b) Aquellos casos en que la anisotropía es máxima en el momento de la percolación y decrece hacia la unidad según la concentración crece.
- c) Finalmente, aquellos casos en que existen rangos de concentración relativamente grandes donde la anisotropía existe ($\sigma_x/\sigma_z \neq 1$) pero es constante.

En los dos primeros casos, la anisotropía depende de la concentración (en este caso representada por p por la inspiración en redes discretas, pero sería intercambiable por x). Si ambas conductividades siguen leyes potenciales, donde p_c es la misma,

$$\sigma_x \propto (p - p_c)^{t_x}$$

$$\sigma_z \propto (p - p_c)^{t_z},$$

resulta evidente que siempre que se tenga una anisotropía dependiente de la concentración, los exponentes de transporte no pueden ser iguales en ambas direcciones ($t_x \neq t_z$).

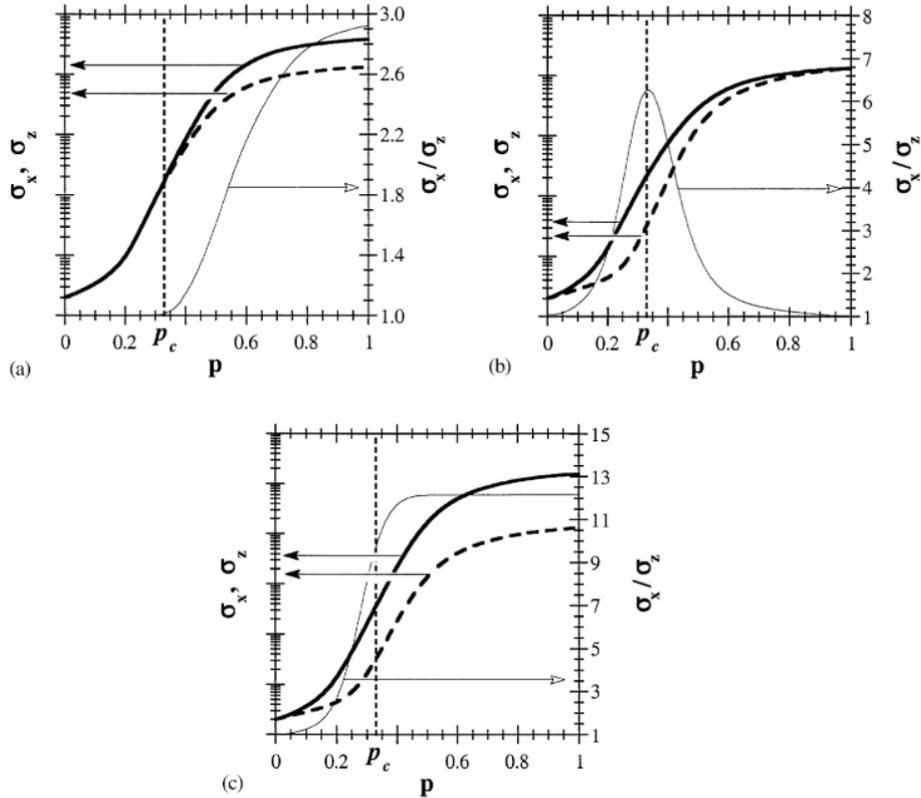


Figura 6.30. Representación esquemática de la evolución de las conductividades en la dirección en que se alinea la carga y en una ortogonal a esta, así como del cociente de ambas, para los tres casos discutidos por Celzard et al. (imagen reproducida de dicho trabajo, [196], con permiso de la editorial).

No obstante, en el caso a) si uno permanece muy cerca del umbral de percolación, sí podría observarse universalidad.

En el tercer caso en cambio, ambos exponentes serían iguales. Recuérdese, que la igualdad de exponente de transporte en todas las direcciones es condición necesaria —si bien no suficiente— para poder tener un material con exponentes de transporte universal.

Los autores entonces discuten sobre características geométricas y dinámicas de los materiales que podrían tener comportamientos englobados en los tres grupos mencionados.

El comportamiento **a)** explican que se daría en materiales con partículas con isotropía geométrica en la orientación, pero donde las partículas conductoras presentan anisotropía conductiva orientada en una determinada dirección del espacio. Un ejemplo sería, por tanto, un medio donde las partículas son esferas que presentan una conductividad intrínseca anisótropa, en los que la disposición de las esferas alinea sus direcciones preferenciales de conducción.

El comportamiento **b)** podría darse en el caso en que se cuenta con partículas anisótropas (no esféricas) con conductividad intrínseca isotropa, perfectamente alineadas en una dirección del espacio.

Viendo que si la anisotropía esta solo asociada a las propiedades eléctricas de la nanocarga tendremos comportamientos tipo a), y que si está asociada solo a la morfología de la nanocarga, tendremos comportamientos tipo b)¹⁷², parece lógico que el comportamiento **c)** solo pueda darse en aquellos casos en que se combinen anisotropía morfológica y eléctrica y de algún modo se compensen.

Es muy importante destacar que esto no debe interpretarse como que, si tenemos un material con ambas anisotropías presentará un comportamiento tipo c) y, por tanto, será isotrópico en cuanto a exponente de transporte. Lo que se establece en [196] es que cuando solo hay un tipo de anisotropía en las partículas (morfológica o dinámica) y estas NPs están orientadas preferencialmente, no veremos universalidad del exponente de transporte con casi toda seguridad. Por el contrario, en materiales con NPs que combinen ambas anisotropías y haya una orientación preferencial de las mismas, pueden darse en realidad comportamientos semejantes tanto a a), como a b), como a c), según la relación entre las dos anisotropías y, por tanto, no puede descartarse el comportamiento isotrópico en el exponente.

Los nanocompuestos de mayor interés en esta tesis, nanocompuestos formados por **partículas grafénicas** y **nanofibras** (como los CNTs), están formados por partículas con conductividades anisotrópicas, geometrías no esféricas y que pueden tener orientaciones isotrópicas o no. Dentro del conjunto de nanocompuestos donde esperamos una anisotropía en la orientación de la nanocarga, bien perseguida o accidental, en general tendremos una distribución de orientaciones más o menos concentrada en torno a una dirección principal.

Según el estudio de Celzard et al., entonces, estos materiales no se engloban de forma única en ninguno de los tres comportamientos comentados, sino que podrían asemejarse a cualquiera de los tres, según la relación entre el grado de **anisotropía morfológica** y **dinámica**. En consecuencia, son materiales que podrían tanto presentar anisotropía en el exponente de transporte como no hacerlo¹⁷³, lo que deja clara la necesidad de estudiar esta fuente de error.

¹⁷² Para los dos primeros casos, se puede demostrar a través de modelos basados en redes discretas que necesariamente siguen los patrones mostrados en las imágenes a) y b) de la Figura 6.30.

¹⁷³ En todo caso, por un razonamiento meramente probabilístico, en ausencia de evidencias claras, es razonable pensar que tenderán más a presentar un comportamiento de tipo a) o b) que el c), pues para que se dé este último ha de existir una relación entre la anisotropía morfológica y dinámica determinada lo que termina resultando en un conjunto de casuísticas más restringido.

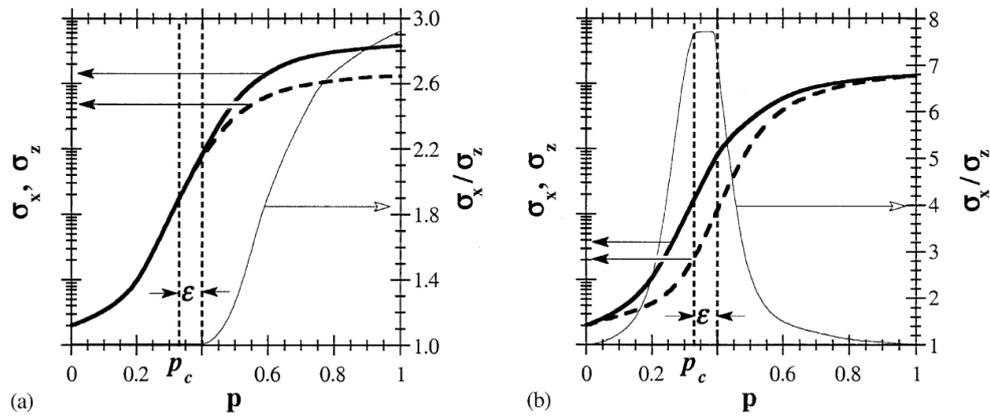


Figura 6.31. Representación de las posibles situaciones que, incluso en los casos a) y b), podrían dar lugar a exponentes aparentemente isotrópicos (Figura 3 de [196], reproducida de con permiso de la editorial)

Finalmente, comentar que si bien los materiales del tipo a) y b) tendrán exponentes diferentes en cada dirección, en un entorno suficientemente próximo del umbral de percolación sí puede observarse exponentes aparentemente isotrópicos; algo que de hecho se ha observado en la literatura [202]. Esto se debe a que pueden existir pequeñas regiones en torno al umbral de percolación donde la anisotropía varíe lentamente dando lugar a una aparente anisotropía constante (véase Figura 6.31 reproducida de [11]). En todo caso, estas situaciones solo podrán darse en regiones muy próximas al umbral de percolación, lo que limita por tanto el rango de concentraciones donde es válido el exponente crítico. Este resultado concuerda con las observaciones de Han et al. [201], que obtuvieron exponentes universales en medios anisotrópicos en regiones muy próximos al umbral, y observaron que dicha universalidad se va perdiendo según se extiende el intervalo de ajuste a concentraciones mayores, y que lo hace a un ritmo que es mayor cuando más anisótropo sea el medio.

La discusión realizada por Celzard y Marêché [196] y la clasificación que de ella se deriva, si bien no es exhaustiva (no comprende, por ejemplo, casos con distribuciones de orientación no perfectamente alineadas en una dirección), sí que da importantes claves para abordar el estudio de materiales con anisotropía conductiva, particularmente para entender hasta qué punto puede ser una causa de errores en la estimación del exponente y para poder dar unas guías para minimizar estos errores. El autor no ha encontrado en la literatura un trabajo que mejore el análisis expuesto en dicho trabajo.

iii Recomendaciones para el análisis de nanocompuestos conductores anisotrópicos

En base a la discusión de la subsección anterior, en esta se expondrán una serie de recomendaciones para el estudio de nanocompuestos con conductividades anisotrópicas.

Se aconseja a los **experimentadores** que estas guías sean tenidas en cuenta siempre que no se tenga una total certeza de la isotropía conductiva del medio. Además, estas recomendaciones, si bien

englobadas dentro de un capítulo que trata sobre la metodología de caracterización experimental de los nanocompuestos, pueden aplicarse de igual forma a resultados de simulaciones numéricas de medios anisotrópicos.

La **primera recomendación** es la caracterización de la conductividad del medio en al menos dos direcciones en medios bidimensionales, o tres, en tridimensionales. De aquí en adelante se asumirá a efectos de la explicación que trabajamos con medios bidimensionales, si se tratase con tridimensionales, se necesitaría información en una dirección adicional. De todos modos, téngase en cuenta que, en muchos casos, por los tipos de procesos de fabricación empleados, aunque se trabaja con medios tridimensionales estos son transversalmente isotrópicos, es decir, tienen una única dirección preferencial, en cuyo caso puede ser descritos con valores en dos direcciones ortogonales, siendo una la principal.

En general, en medios bidimensionales lo idóneo es tomar la dirección en la que se espera una mayor conductividad y una ortogonal a ésta. Si no se conoce de antemano la dirección preferencial para la conductividad, puede trabajarse de igual modo con dos direcciones ortogonales. Otra opción es hacer un muestreo en varias direcciones para tratar de determinar la dirección preferencial.

Una vez se tiene la conductividad en ambas direcciones, debe calcularse el cociente de las conductividades para determinar si ese *índice de anisotropía* es constante.

Se explicará la **metodología**, usando a modo de ejemplo los resultados obtenidos por Wu et al. para nanocompuestos de GNPs dispersos en matriz epoxídica [154]. En la Figura 6.32 se han representado los valores de conductividad tanto en la dirección en que se orientan las nanocargas como en la transversal, así como el cociente σ_x/σ_z . La evolución de este cociente ya nos indica que este material presentará un exponente de transporte anisótropo.

En situaciones como esta, y si la voluntad del experimentador es dilucidar si es posible obtener un exponente de transporte universal para estos materiales, deberían tratar de obtenerse nuevos pares (ν, σ) en concentraciones próximas a la de percolación, pues de ser posible encontrar un único exponente crítico, esta será la única forma de obtenerlo. En todo caso, si decide emplear los datos disponibles en [154], y calcular los exponentes de transporte, deberá indicar claramente que existe anisotropía conductiva dependiente de la concentración, y que por tanto, los exponentes obtenidos no debe compararse directamente con otros obtenidos en materiales isotrópicos, a efectos de analizar la existencia o no de exponentes universales.

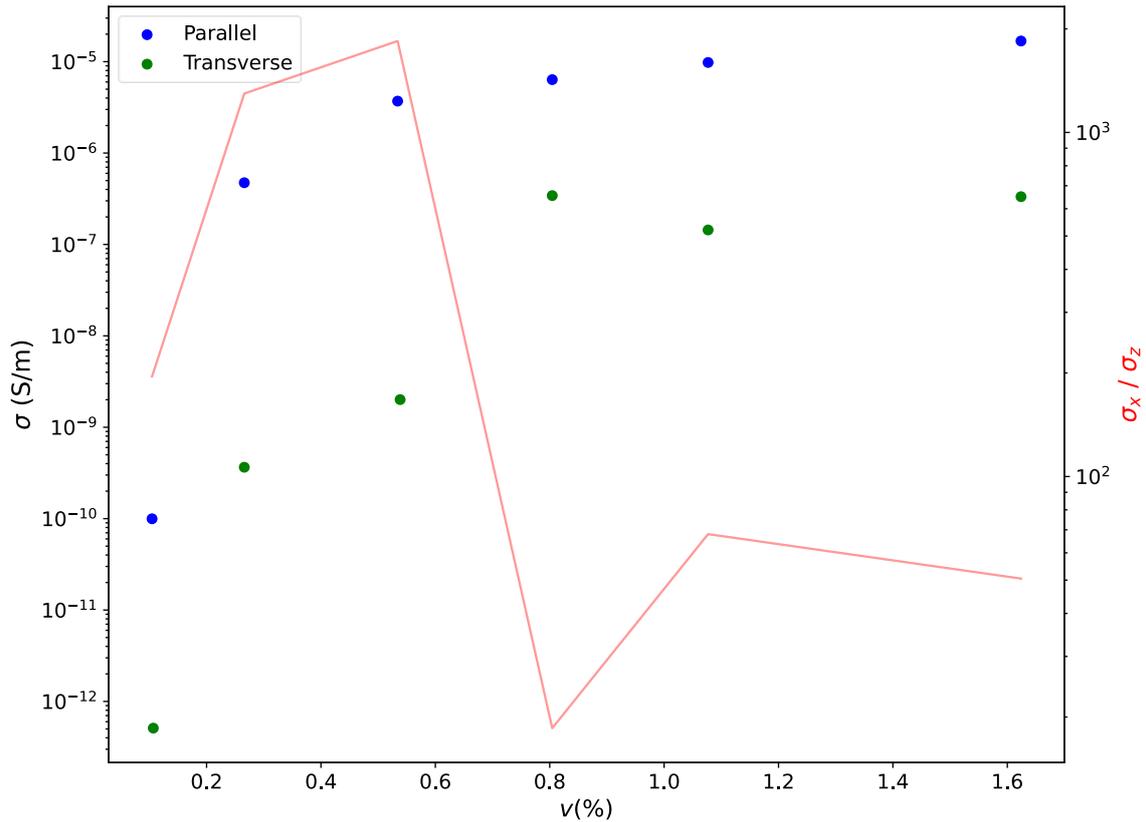


Figura 6.32. Valores de conductividad frente a concentración de los datos experimentales de nanocompuestos de GNPs embebidos en matriz epoxídica obtenidos por de Wu et al. [154]. En el eje vertical secundario se muestra el cociente de las conductividades en ambas direcciones, medida de la anisotropía conductiva del compuesto.

La **segunda recomendación** tiene que ver con cómo proceder a la hora de obtener los exponentes de transporte en dos direcciones diferentes de un material anisótropo.

Una vez se ha hecho la comprobación anterior, ya tenemos indicios sobre si podemos tener un exponente de transporte anisótropo o no.

Independientemente del resultado de esa comprobación, si decidimos obtener el exponente de transporte, debemos tener en cuenta el hecho de que, aunque no haya sido demostrado formalmente, un razonamiento de plausibilidad y la revisión de resultados experimentales [203] confirman que en un medio infinito anisótropo el umbral de percolación es el mismo en todas las direcciones¹⁷⁴. Por tanto, en lugar de aplicar la metodología de ajuste no lineal por curva potencial a cada serie de conductividades por separado, lo que en general daría lugar a umbrales de percolación distintos, se

¹⁷⁴ Lógicamente, en compuestos donde exista también una estructura en la escala macroscópica (también llamados, a veces, compuestos jerárquicos, como podrían ser los polímeros con fibra de carbono o estructuras tipo sándwich, que contengan nanopartículas, esto no aplicará. Pero este tipo de nanocompuestos quedan fuera del ámbito de interés de esta Tesis.

recomienda emplear un **ajuste simultáneo**, en el que se obligue a que ambas curvas potenciales compartan el umbral. Es decir, ajustaríamos las dos series de datos por:

$$\sigma_x = \sigma_{0_x}(v - v_c)^{t_x}$$

$$\sigma_z = \sigma_{0_x}(v - v_c)^{t_z}.$$

Los coeficientes se obtendrían de un proceso de optimización no lineal en que se minimizan los residuos del ajuste de ambas curvas simultáneamente.

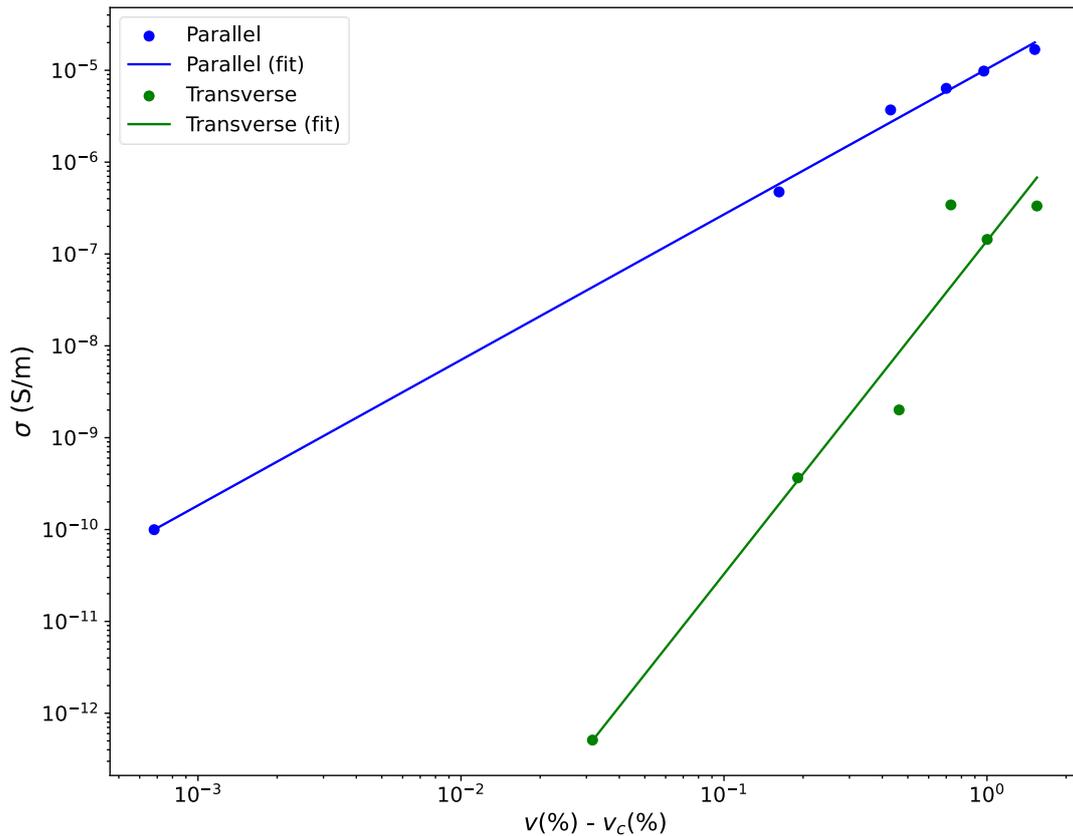


Figura 6.33. Ajuste de los datos de conductividad frente a concentración de Wu et al. [154] empleando una ley potencial y realizando el ajuste de forma separada. En este caso, un umbral diferente es obtenido para cada dirección espacial.

La diferencia entre aplicar el ajuste por separado o de forma combinada puede llegar a ser muy relevante. Emplearemos de nuevo como ejemplo los datos de Wu et al. Si se hace un ajuste por separado la situación obtenida en la que se muestra en la Figura 6.33. En ese caso el exponente de transporte en la dirección en la que se orientan las nanopartículas es $t_x = 1,58$, mientras que en la dirección transversal, $t_z = 3,63$, existiendo una importante diferencia entre ambos. En la Tabla 6.4 se muestran el resto de los parámetros para este ajuste, donde también se puede ver que hay una diferencia en el entorno del 30% en el umbral de percolación estimado.

Tabla 6.4. Valores de los parámetros de la curva potencial para los casos de ajuste separado y conjunto sobre los datos de Wu et al. [154].

	Ajuste separado		Ajuste Conjunto	
	x	z	x	z
t	1.58	3.63	2.29	2.73
σ_0	1.03E-05	1.39E-07	1.33E-05	1.16E-07
v_c	0.104	0.0752	0.0977	

Si hacemos el ajuste de forma conjunta obligando a que se compare el umbral, la situación obtenida es la mostrada en la Figura 6.34. Obteniendo en este caso un $t_x = 2,23$ y un $t_z = 2,73$. El material muestra anisotropía en el exponente, como la anisotropía dependiente de la concentración ya había permitido vaticinar, sin embargo, la diferencia entre ambos exponentes es menor y ambos son más próximos al universal. El umbral de percolación es más similar al obtenido para el ajuste en la dirección x en el ajuste por separado (véase Tabla 6.4).

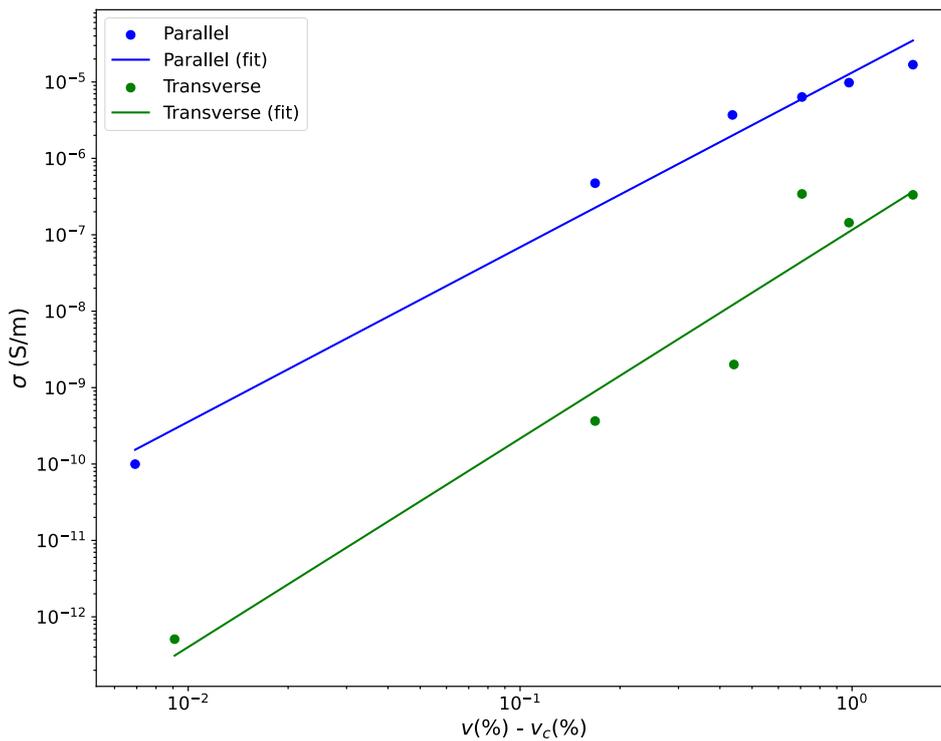


Figura 6.34. Ajuste de los datos de conductividad frente a concentración de Wu et al. [154] empleando una ley potencial y realizando el ajuste de forma conjunta. En este caso, el mismo umbral de percolación es asumido en ambas direcciones.

iv Conclusiones

Los resultados más conocidos de la teoría de percolación, como la universalidad, han sido obtenidos para medios isótropos. Cuando se fabrican nanocompuestos conductores de matriz aislante es posible generar anisotropías en la orientación de las partículas, ya sea de forma perseguida o accidental. Dicha anisotropía, en la mayoría de los casos conduce a una anisotropía conductiva, es decir, la conductividad es diferente en cada dirección espacial. Esta anisotropía conductiva, en ocasiones, conlleva a una anisotropía en el exponente de transporte; lo que por definición conducirá a exponente de transporte no universales.

En este capítulo, en base a resultados teóricos y experimentales disponibles en la literatura, se discuten los posibles **efectos en el exponente de transporte** que la anisotropía espacial y/o conductiva pueden causar, concluyendo que **estos efectos pueden ser importantes tanto por magnitud¹⁷⁵ del efecto como por prevalencia**.

Además, se proporcionan unas **guías para la caracterización** de nanocompuestos conductores en los que la isotropía no esté garantizada de antemano.

El **primer paso** es identificar si existe anisotropía del exponente de transporte, y en caso de existir informar de ello correctamente, pues invalidará los resultados para ser usados en evaluaciones posteriores sobre la existencia de universalidad del exponente de transporte. Los invalidará porque, como se ha tratado en esta sección, la anisotropía puede introducir desviaciones importantes de la universalidad.

En **segundo lugar**, si se desea obtener el exponente de transporte en cada dirección, algo que tiene interés por sí mismo —más allá de la cuestión de la universalidad— porque es un modo de describir de forma sintética el comportamiento conductivo del material, y porque además puede ser de interés para dejar mejor descritos los materiales anisótropos, el ajuste para obtener el exponente de transporte debe hacerse imponiendo la restricción de que el umbral de percolación sea compartido en los ajustes en diferentes direcciones.

Estas guías se consideran relevantes porque en la literatura existen ejemplos claramente reconocidos de nanocompuestos grafénicos anisótropos, y porque además, existen razones —fundamentalmente asociadas a las características de técnicas de fabricación de los materiales— para pensar que un número no despreciable de resultados experimentales de nanocompuestos grafénicos y de nanotubos de carbono reportados en la literatura, que son caracterizados como isótropos, también presentan anisotropía.

¹⁷⁵ En la sección 6.3 se discute cómo las desviaciones de la universalidad observadas en materiales anisótropos son de una magnitud que podría abarcar una proporción importante del rango de valores experimentales de exponente encontrados en la literatura.

6.2.5 Caracterización de Sistemas con Efectos de Medio Finito Relevantes

i Contexto de la problemática

Como se ha comentado en el Capítulo 3, los nanocompuestos conductores de matriz aislante, por tratarse de medios desordenados, presentan retos intrínsecos a la hora de definir sus **magnitudes efectivas**.

Dado un medio de tamaño finito con partículas con unas características geométricas y dinámicas determinadas, dispersas hasta alcanzar una concentración definida, su conductividad efectiva es una **variable aleatoria**. La distribución de esa variable aleatoria depende de las dimensiones del medio, evolucionando con el tamaño del mismo hacia la distribución asintótica del medio infinito, que tiene varianza nula.

Por tanto, cuando hablamos de la conductividad de un nanocompuesto, hablaremos siempre de un valor promedio de conductividad y este será, en realidad, función del tamaño del mismo. Lo que ocurre es que, a partir de cierto tamaño, la conductividad promedio está lo suficientemente próxima al valor promedio límite de un medio infinito como para poder aproximar la segunda por la primera.

La pregunta que surge de forma natural es, entonces, ¿a partir de qué tamaño de medio se puede considerar a este un "medio infinito"? La respuesta dependerá, evidentemente, de la geometría de la partícula y su ley estadística de distribución en el medio, pero también, de la concentración en la que esta se encuentre presente. Cuanto mayor sea la concentración de la partícula, menor será el tamaño necesario para poder considerar a la muestra un "medio infinito". En último término, como ocurre con cualquier aproximación, su bondad se deberá juzgar en base al error tolerable en cada aplicación concreta.

En teoría de percolación, la variable que controla el proceso de convergencia a los valores de medio infinito es la **longitud de correlación** (ξ). Esta variable puede definirse como la distancia característica entre puntos pertenecientes al mismo clúster o agregado. Es, por tanto, como su nombre indica, una medida del alcance de las correlaciones en el medio. Esta distancia es la longitud característica más relevante para describir el comportamiento geométrico y dinámico de los medios percolativos (véanse las secciones 3.2.2 y 3.2.4 para una explicación detallada de los fundamentos teóricos).

Puede demostrarse que la longitud de correlación depende de la proximidad al umbral de percolación, siguiendo una ley potencial en un entorno del mismo:

$$\xi \propto |p - p_c|^{-\nu}. \quad (6.8)$$

Es decir, tiene un comportamiento que diverge en el límite del umbral de percolación. Esto es razonable, porque en ese límite el clúster percolativo tiene estructura fractal con autosemejanza estadística y, por tanto, no puede definirse una longitud de correlación característica, dado que existe correlación siempre, por lejos que se encuentren los puntos en el espacio (situación conocida como correlación de largo alcance).

En teoría de percolación se considera que un medio se puede asimilar a un medio infinito cuando se cumple que $L \gg \xi$. No existe un criterio robusto y general sobre qué valor mínimo de L/ξ permite asegurar unos efectos de medio finito despreciables, en parte porque depende de las características de cada medio y de las condiciones de frontera. En todo caso, dada una determinada configuración de medio, y una determinada tolerancia de efectos de medio finito, existirá un valor límite L_{min} que será proporcional a ξ y, por tanto:

$$L_{min} \propto \xi \propto |p - p_c|^{-\nu}. \quad (6.9)$$

Por razones explicadas en detalle en la sección 3.2.3, según el tamaño del medio la forma de obtener el exponente crítico difiere totalmente¹⁷⁶.

Cuando $L \gg \xi$ ($L \geq L_{min}$), puede demostrarse que, para concentraciones por encima del umbral de percolación:

$$\sigma \propto \xi^{-\mu/\nu} \propto (p - p_c)^\mu. \quad (6.10)$$

Esto permite obtener el exponente de transporte, μ , a partir de la curva $\sigma = \sigma(p)$, tal y como se ha explicado en la sección 3.2.3.

Sin embargo, cuando $L \ll \xi$ la relación es diferente:

$$\sigma \propto L^{-\mu/\nu} (a_1 + a_2 L^{-\omega_c}), \quad (6.11)$$

donde ω_c actúa como un elemento corrector al exponente de escalado. Sin embargo, es bastante común que dicha corrección no sea relevante [92,105], lo que permite obtener una muy buena estimación de μ , usando la siguiente versión simplificada de la ecuación anterior ($\omega_c = 0$):

$$\sigma \propto L^{-\frac{\mu}{\nu}}. \quad (6.12)$$

Tanto si se usa como modelo la ecuación simplificada como si se usa la original, la forma de obtener el exponente de transporte se basa en la obtención de pares $(L, \sigma(L))$, para luego ajustar la relación entre ambos por una de las ecuaciones anteriores y, a partir de ese ajuste, obtener μ . Para calcular μ por esta metodología es necesario determinar ν por otros medios. Una forma sería a partir del análisis

¹⁷⁶ Las alternativas más relevantes han sido explicadas en cierto detalle en la sección 3.5.5, aquí simplemente las introduciremos someramente para facilitar el seguimiento de la discusión en se centra esta sección.

de los umbrales de percolación (véase [10] para más detalles sobre la obtención de ν). También se podría asumir un ν universal y recurrir a valores publicados en la literatura.

Resulta evidente la diferencia entre las **dos metodologías** y que, en consecuencia, pueden conducir a estimaciones del exponente muy diferentes. El uso de una de las dos metodologías en una situación que no le corresponda carece totalmente de fundamento y, por tanto, conducirá a **errores en la estimación**.

Existe un intervalo relativamente amplio de tamaños de medio, que serían aquellos que no cumplen ni $L \ll \xi$, ni $L \gg \xi$, en el que el comportamiento es una transición (el llamado *crossover* en el Capítulo 3) entre los dos expuestos. En ese intervalo de tamaños, ninguna de las dos metodologías daría resultados totalmente fidedignos.

En las numerosas¹⁷⁷ publicaciones recientes (últimos 15 años) de resultados experimentales y simulaciones numéricas que el autor ha revisado, siempre se opta por metodologías que asumen $\sigma \propto (p - p_c)^\mu$, sin justificar, en la inmensa mayoría de estos, la elección de dicha metodología en base a la relación L/ξ .

El hecho de que solo se emplee una de las dos metodologías existentes sin una adecuada justificación de su elección ni ninguna mención a los efectos de medio finito, podría deberse a que estos efectos, muy familiares para los especialistas en Teoría de la Percolación, no lo son necesariamente para los especialistas en Ciencia de los Materiales. De ser así, podrían existir artículos con resultados obtenidos con una metodología errónea.

Se decidió, por tanto, **revisar la literatura** tanto de resultados experimentales como numéricos, para tratar de dilucidar cuán frecuente es el uso de metodologías erróneas de obtención del exponente de transporte por razones asociadas a los efectos de escala finita.

Si estos errores fueran comunes, dado que podrían introducir errores relevantes en la estimación del exponente de transporte, obligarían a replantearse algunas de las conclusiones y teorías extraídas a partir del estudio de exponentes de transporte (tanto por medios experimentales como numéricos).

ii Resultados experimentales en la literatura

Si bien el cociente fundamental para evaluar la posible intensidad de los efectos de medio finito es L/ξ , en percolación continua se emplea habitualmente L/a , con a la dimensión característica de las partículas embebidas en el medio, como un estimador o *proxy* fácil de obtener e informativo (si bien no perfecto, como comentaremos).

¹⁷⁷ Más de medio centenar.

Análogamente a lo que ocurre con L/ξ , mayores valores de L/a conducen a menores efectos de medio finito. Nótese, sin embargo, que L/ξ incorpora directamente la dependencia que los efectos de medio finito tienen en la concentración de partículas, mientras que L/a no lo hace. Por tanto, los valores mínimos de L/a para que no haya efectos de medio finito variarán con la concentración, en particular, crecerán según nos acercamos al umbral de percolación¹⁷⁸.

La revisión de un gran número de **artículos experimentales** que lidian con nanopartículas gráficas o nanofibras que el doctorando ha tenido que realizar durante estos estudios, le ha permitido observar que, en la práctica totalidad de los mismos, el tamaño del dominio es mucho mayor que el tamaño de partícula. En la Tabla 6.5 se incluyen algunos casos a modo de ejemplo.

Las primeras ocho entradas de esta son representativas de la situación habitualmente encontrada en artículos experimentales: valores que superan, en general de forma holgada, $L/a = 100$, incluso llegando a cocientes superiores al millar.

Tabla 6.5. Relación de tamaños de partícula (dimensión característica) y dimensión del medio (tomando la relevante en los procesos de caracterización empleados) en un conjunto de artículos de la literatura en nanocompuestos. En aquellos casos donde existía dudas sobre la dirección de la muestra en que se había medido la conductividad, se ha tomado siempre la menor, para hacer una estimación conservadora en términos de efectos de escala finita de L/a . *Estimación en base al volumen de gota depositado para la caracterización. **Rango de tamaños en la estructura conductiva generada por las esferas de PMMA y los GNPs.

Fuente (Referencia)	Nanocarga	Tamaño Partículas (μm)	Dimensión relevante medio (mm)	L/a
Wang et al. [14]	MWCNTs	1-6	1.20*	200-1200
Mergen et al. [152]	MWCNTs	5-9	3.175	353-635
Yoonessi et al. [20]	GNPs	0.7-15	1	67-1429
Park et al. [204]	GNPs	2	5	2500
Guo et al. [22]	rGO	0.5-3	0.5	167-1000
Wang et al. [126]	GNPs	1-3	0.3	100-300
Wang et al. [175]	GNPs+ Carbonilo de hierro (esferas)	3-15	2	133-667
M. Tirado [179]	GNPs	25	10	400
Manning et al. [74]	Ag Nanoalambres	10	0.05-0.5	5-50
Jeong et al. [19]	GNPs + PMMA (esferas)	20-200**	1	5-50

¹⁷⁸ Se usa en ocasiones la regla práctica de que $L > 10a$ para conseguir unos efectos de medio finito reducidos. Esta regla, aunque da en general una primera cota inferior aproximada, no debe tomarse como una condición suficiente rigurosa para que los efectos de medio finito estén controlados. Una primera señal evidente de la falta de rigurosidad es que no depende de la concentración de la nanocarga.

Estos valores de L/a tan elevados apuntan a efectos de medio finito de poca intensidad. Por tanto, la metodología habitualmente utilizada para obtener el exponente de transporte, basada en

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^\mu, \quad (6.13)$$

es correcta en la inmensa mayoría de artículos. Puede concluirse entonces que el error en la estimación de μ debido al uso de una metodología inadecuada para lidiar con los efectos de medio finito, es algo muy infrecuente en resultados provenientes de experimentación.

No obstante, como ya se ha comentado, los valores aceptables de L/a varían con la concentración. Por tanto, una **recomendación** importante para los experimentadores es que, si tratan de centrarse en valores de concentración muy próximos al umbral de percolación, intenten fabricar nanocompuestos del mayor tamaño posible. Se recomienda usar la Ec. 6.9 para guiar esa selección de tamaños de muestra.

Otro punto que merece discusión es la **presencia de aglomerados**. Los aglomerados, entendidos como conjuntos de nanopartículas unidas, cuando abundan en el medio se comportan como si las nanopartículas en el compuesto fueran de mayor tamaño, aumentando los efectos de medio finito (si el tamaño de la muestra permanece constante). En aquellos nanocompuestos en los que los experimentadores tienen indicios para creer que hay niveles de aglomeración importantes, deben tratar de caracterizar el tamaño de los aglomerados, y de asegurar un L/a elevado (considerando a como la dimensión característica de los aglomerados).

Finalmente, conviene comentar **algún caso aislado** encontrado en la literatura donde L/a toma valores que sí podrían apuntar a efectos de medio finito relevantes.

Es el caso del trabajo de **Manning et al.** [74], donde el objetivo es la fabricación de *memristores* que, por su aplicación final, tienden a tener tamaños muy reducidos. En este trabajo se fabrican medios de diferentes tamaños, dando lugar en los más pequeños a $L/a = 5$, para los que a ciertas concentraciones de la nanocarga son esperables efectos de medio finito relevantes. En este trabajo no se calculan exponentes de transporte. Sería posible encontrar ejemplos como este en otros materiales desarrollados para soluciones electrónicas nano- o micrométricas, pero nuevamente, representan un conjunto pequeño del total de artículos experimentales.

Otro ejemplo que se ha encontrado es el artículo de **Jeong et al.** [19], donde se preparan nanocompuestos a partir de GNPs y microesferas de PMMA. Por la naturaleza del proceso, las partículas de PMMA (100-300 μm en origen) tras el moldeo por compresión actúan como un andamiaje sobre la que se sitúan las partículas de GNPs (<10 μm en origen), que son la fase conductora. Esto da lugar a una red donde el andamiaje aislante tiene rangos de tamaño que oscilan entre las 20-200 μm , revisando las imágenes de microscopía. El efecto de ese andamiaje en el comportamiento eléctrico es destacado por los autores. En estos casos, la longitud característica a , que determinará los efectos de medio finito es la de ese andamiaje aislante y no la de los GNPs y, por tanto, existe riesgo de que surjan efectos de

medio finito, especialmente a concentraciones bajas de la fase conductora. Los valores de exponente obtenidos en este caso son 3,47 y 3,94, claramente no universales¹⁷⁹. Probablemente exista algún otro ejemplo similar a este en la literatura en el que las nanopartículas se ordenen sobre una estructura de escala micrométrica, pero serán nuevamente unos pocos casos.

Los dos ejemplos encontrados donde los efectos de medio finito podrían ser relevantes, son casos bastante singulares y, por tanto, si bien podrían existir algunos ejemplos similares más, el número completo será muy reducido comparado con el total de artículos experimentales disponibles, y en consecuencia, su relevancia será mínima en las bases de datos de exponentes de transporte que se emplean para derivar teorías en percolación continua.

El autor no ha encontrado en la literatura ningún artículo experimental sobre nanocompuestos de matriz aislante donde el exponente de transporte se obtenga según la metodología propia de muestras con efectos de medio finito importantes (es decir, aplicando la Ec. 6.11).

iii **Resultados numéricos en la literatura**

Como se explica en el Capítulo 4, el modelado numérico de nanocompuestos conductores embebidos en matrices aislantes se realiza normalmente mediante simulaciones basadas en el Método de Monte Carlo (MC). Se generan múltiples realizaciones del medio, calculando para cada una de ellas la conductividad efectiva, y tras eso se promedia.

A diferencia de lo que ocurre con los medios experimentales, donde los tamaños de nanopartícula habituales y los de muestra más prácticos¹⁸⁰ ya conducen a L/a elevados, en los modelos numéricos el investigador tiene capacidad para fijar los valores de L/a que desee, y tiene un incentivo práctico para usar medios más pequeños, reducir el coste computacional.

No obstante, en **la mayoría de artículos los efectos de medio finito son minimizados de forma adecuada**. Para ello se fijan valores elevados de L/a que se van ajustando según la concentración, de acuerdo a lo aconsejado por la teoría de la percolación. Por ejemplo, Žeželj et al. [65] emplean L/a que varían entre 10 para concentraciones altas, y $L/a = 40$ para concentraciones más próximas al umbral, ajustando también el número de realizaciones de MC al tamaño y concentración (para conseguir estimaciones igualmente robustas de la conductividad promedio). Otro ejemplo es nuestro propio trabajo [10], donde para la determinación de la conductividad efectiva y el exponente de transporte, se usan tamaños de dominio aún mayores, que van desde $L/a = 50$ para concentraciones muy alejadas del umbral, hasta $L/a = 150$ en concentraciones próximas a este (simulando en este caso

¹⁷⁹ Por la naturaleza del error aquí estudiado (la elección de un método totalmente erróneo, que es de esperar que pueda dar resultados casi arbitrarios) no es posible asumir que estas desviaciones de la universalidad se puedan extrapolar directamente a otros artículos que sean susceptibles de presentar el mismo tipo de problema metodológico. Las desviaciones en otros casos podrían ser inferiores o superiores.

¹⁸⁰ En el sentido tamaños de muestra fabricables y manejables; normalmente en la escala de los milímetros.

medios de hasta 110.000 partículas). Tomando estas precauciones, el modelo da claros indicios de que los efectos de medio finito son bajos a través de la baja dispersión de las distribuciones de conductividad efectiva de las simulaciones de MC. Otros buenos ejemplos de manejo numérico adecuado de los efectos de medio finito son los artículos de Mutiso et al. [53] y Ambrosetti et al. [138].

Otro aspecto relevante, es que en los medios numéricos existe la posibilidad de imponer *condiciones de frontera* que minimicen los efectos de medio finito. En algunos trabajos se opta por las llamadas condiciones de frontera periódicas (PBC, por sus siglas en inglés), que hacen que el medio se asimile a un toroide y reducen los efectos de medio finito [145]. En todo caso, los modelos con condiciones de frontera libre (FBC) aunque sean más sensibles a estos efectos, dan lugar a resultados robustos cuando se ajustan los tamaños del medio de forma adecuada [10,65,107].

Existen también **algunos artículos en la literatura** donde los tamaños de dominio invitan a ser más prudentes a la hora de considerar los resultados.

Es el caso por ejemplo del trabajo de **Hu et al.** [107], donde se opta en todo momento por $L/a = 5$. Se indica en ese trabajo que con ese cociente se consigue "convergencia numérica", sin explicitar a qué se refieren con esto. Si con esto se refieren a que se consigue estabilidad en los valores de conductividad efectiva en función del tamaño, o a que la distribución de conductividades obtenida en las simulaciones de MC tiene baja dispersión, significaría que los resultados probablemente sean adecuados. En todo caso, en situaciones como esta, un investigador en busca de evidencias sobre las que plantear teorías debería, al menos, consultar a los autores para poder juzgar con más criterio si los resultados son fiables.

Una situación similar se presenta en el artículo **Bao et al.** [205], donde usan cocientes $L/a = [1,1; 1,5; 2]$. Estos valores son muy bajos, incluso usando esquemas periódicos. Los autores del trabajo sostienen que han conseguido reducir los efectos de medio finito en base a la comparación de las conductividades obtenidas para cada tamaño de medio. El problema es que, si bien para concentraciones altas las diferencias son efectivamente despreciables, para concentraciones bajas son muy importantes en términos relativos, de casi un orden de magnitud. De hecho, los autores califican las diferencias en puntos próximos al umbral como de baja importancia por ser bajas en términos absolutos (lo que es simplemente consecuencia de que cerca del umbral todas las conductividades son pequeñas), pero esto no es una justificación adecuada cuando se persigue conocer el comportamiento conductivo en esa región próxima al umbral. En este trabajo no se obtienen exponentes de transporte, que de haberlo hecho con la metodología más extendida asociada a la Ec. 6.11, habrían sido, como mínimo, dudosos.

Otro ejemplo de simulaciones donde los efectos de medio finito pueden ser relevantes son las incluidas en el trabajo de **Manning et al.** [74] con nanoalambres de plata, trabajo ya comentado en la sección experimental. En este trabajo se muestran simulaciones numéricas en las que existen nanoalambres para los que $L/a \approx 1,5$. Nuevamente, aquí no se obtiene el exponente de transporte, por lo que no

ha llegado a generar distorsiones en el mapa de exponentes de transporte. Este es un trabajo muy centrado en el estudio de muestras de bajo tamaño, y en ese sentido, no es incorrecto usar modelos numéricos de pequeño tamaño si el medio completo de interés práctico tiene ese mismo tamaño. De todos modos, sí debe tenerse en cuenta que los valores de conductividad efectiva en esa escala pueden ser muy dependientes del tamaño. Es decir, que un medio con las mismas nanopartículas y concentración podría tener conductividades efectivas diferentes si se hiciera de mayor o menor tamaño que el modelado en este caso. Esto, sería útil indicarlo de forma explícita cuando se comunican este tipo de resultados.

Existen también **algunos artículos en la literatura** [104,105] donde a partir de simulaciones numéricas de medios de tamaño reducido, se calcula el exponente de transporte siguiendo **la metodología propia para situaciones con $L \ll \xi$** , usando la Ec. 6.11. Esta metodología, que es correcta, se utilizaba en los inicios de la teoría de la percolación, cuando las capacidades de cómputo eran muy reducidas. En los últimos años, parece que su uso ha sido minoritario. Concretamente, en los numerosos artículos revisados con objeto de esta Tesis, solo se ha encontrado un artículo aplicado a grafeno o nanofibras en que se use esta metodología [67].

Como se ha visto, en el campo de las simulaciones numéricas, si bien existen un buen número de artículos donde los efectos de medio finito se tratan de forma adecuada, existen también algunos en los que los resultados probablemente adolezcan de dichos efectos. El incentivo de reducir coste computacional simulando medios más pequeños seguramente sea la causa del segundo grupo.

En todo caso, afortunadamente, todos los artículos con modelos numéricos revisados por el autor en los que se calculan exponentes de transporte, o bien tienen una elección de dimensiones que permite esperar bajos efectos de medio finito, o de no ser así, se emplean técnicas de escalado de medio finito.

iv **Conclusiones**

La caracterización de medios desordenados requiere prestar atención a los efectos de medio finito. Según la intensidad de los mismos la metodología de obtención de los exponentes de transporte varía.

El hecho de que en la inmensa mayoría de artículos centrados en la caracterización de grafeno y nanofibras siempre se use una de las metodologías, sin discutir su adecuación en términos de efectos de medio finito, hizo que el autor y su director consideraran relevante una revisión metodológica en este sentido. Cabía el riesgo de que, la aparente falta de consideración de los efectos de medio finito hubiese conducido a errores relevantes en la estimación del exponente de transporte.

El análisis de **resultados experimentales** ha permitido concluir que en la práctica totalidad de los mismos los efectos de medio finito son bajos. Esto se debe a que, de forma natural, la dimensión típica de las nanopartículas (en el orden de unas pocas micras en general) y la de las muestras fabricadas (habitualmente en el orden de los mm, para que sean manejables sin consumir demasiado material), conducen a efectos de medio finito bajos. Se han identificado, no obstante, un par de tipos de

nanocompuestos donde sí es posible que estos efectos sean relevantes (diseño de materiales para micro- o nanoelectrónica, donde la muestra es necesariamente pequeña; y medios que cuenten con una estructura andamiaje en una escala muy superior a la de las nanopartículas). Finalmente, se han señalado situaciones (la presencia de aglomerados y el estudio muy próximo al umbral de percolación) en las que el experimentador debe estar especialmente vigilante para prevenir efectos de medio finito.

En lo que respecta a las **simulaciones numéricas**, puede concluirse también que la mayoría de ellas siguen metodologías adecuadas de cara a lidiar con los efectos de medio finito. Sin embargo, existen artículos, y se han señalado varios, donde los medios son demasiado pequeños para tener la seguridad de que dichos efectos son despreciables. Se aconseja al investigador en teoría de percolación interesado en exponentes de transporte, que cuando recurra a datos numéricos, revise bien los detalles metodológicos, e incluso consulte a los autores si, como ocurre en ocasiones, estos no están claros.

En resumen, de este análisis puede concluirse que, en lo tocante a errores asociados a efectos de medio finito:

- La inmensa mayoría de resultados experimentales son sólidos.
- Los resultados numéricos también son en su mayoría fiables, pero es más probable encontrar casos dudosos, por el incentivo existente para usar medios (asociado al coste computacional).
- En todo caso, se recomienda al teórico verificar siempre el correcto manejo de los efectos de medio finito en las fuentes de exponentes de transporte que emplee para fundamentar sus teorías.

6.2.6 Efecto de la Variabilidad Experimental no reflejada en los Datos

i Contexto de la problemática: Fuentes de error y niveles de variabilidad

La conductividad de los nanocompuestos en que se centra esta Tesis, como medios desordenados finitos que son, no puede entenderse como un valor determinista, sino como una variable aleatoria (véase Capítulo 3). En consecuencia, cuando se trata de representar la conductividad del nanocompuesto a una determinada concentración de nanocarga a través de un único valor, se opta normalmente por la media muestral de las conductividades como aproximación de la esperanza matemática de la distribución. Es este valor de esperanza matemática —en medios suficientemente grandes— el que tendría sentido asumir que sigue la ley potencial propuesta por la Teoría de la Percolación.

Además de esta fuente de **variabilidad intrínseca**, los procesos de fabricación y caracterización eléctrica de los nanocompuestos suponen nuevas fuentes de variabilidad de la conductividad. Pueden distinguirse tres niveles:

- **Variabilidad en la materia prima:** En la mayoría de los casos las nanopartículas no provienen de producciones estables y controladas, sino de series cortas desarrolladas como parte de una investigación o producciones semi-industriales de empresas incipientes, lo que puede conducir a una importante variabilidad dentro del mismo lote de nanopartículas y entre lotes¹⁸¹ [174]. Las resinas, en cambio, suelen provenir de producciones industriales que han alcanzado niveles de repetibilidad altos.
- **Variabilidad en el proceso de fabricación de las muestras:** En general, este proceso consta a su vez de dos etapas (véase sección 6.1). En primer lugar, la dispersión de las nanopartículas en la resina. En segundo, la de fabricación de la muestra, que puede comprender procesos de deposición, inyección, extrusión u otras técnicas de moldeo. Ambas fases comprenden procesos que pueden introducir una importante variabilidad [206–208], especialmente si no se domina la técnica, se producen series cortas y/o se trabaja con materias primas que presentan variabilidad (intra- o interlote). En ocasiones, puede existir una tercera etapa asociada, por ejemplo, a procesos de curado, tratamientos térmicos o postprocesados.
- **Variabilidad en la caracterización eléctrica:** En esta fase, lo relevante serían errores sistemáticos como los asociados a la resistencia de los electrodos que puede derivarse de una mala elección del montaje experimental (analizados en la sección 6.2.1), errores asociados a la caracterización en una única dirección de materiales anisotrópicos (véase sección 6.2.4) y errores asociados a la elección de medios de dimensiones demasiado pequeñas, estos ya de menor importancia normalmente (véase sección 6.2.5). La variabilidad asociada a errores causados por el instrumental de medida, en cambio, no deberían ser demasiado relevante en la mayoría de los artículos, pues es habitual que se utilicen equipos de altas prestaciones y adecuados para los rangos de trabajo.

La variabilidad generada por la conjunción de la intrínseca y la experimental, especialmente por la contribución de esta última asociada a la variabilidad de la materia prima y los procesos de fabricación, pueden dar lugar a **distribuciones de conductividad** con bastante dispersión para una concentración determinada.

La variabilidad experimental aquí mencionada es capaz de englobar fenómenos muy dispares y en los que es muy difícil estudiar su efecto individual en el exponente, como el efecto de la heterogeneidad química o morfológica de las nanopartículas o la posible falta de repetibilidad de los procesos de

¹⁸¹ Como ya se ha comentado en la sección 6.1, la propia experiencia del autor le permite afirmar que existen suministradores comerciales de grafeno cuyos productos presentan una relevante variabilidad *intralote* e *interlote*.

dispersión y aplicación. Por eso, entre otras razones, es importante hacer una correcta caracterización de la variabilidad presente en el material desarrollado y luego tratar correctamente dicha variabilidad en el ajuste.

ii **Contexto de la problemática: Variabilidad en resultados experimentales**

En general, en la **literatura** en que se presentan resultados experimentales de nanocompuestos se proporciona un único valor de conductividad por concentración y, en ocasiones, un valor de desviación típica en forma de barras de error.

Como ya se ha comentado en otros puntos de esta memoria, no es habitual encontrar bien descrito el proceso de caracterización y, por tanto, en la mayoría de los casos en que se proporcionan barras de error, no sabemos si representan la desviación típica de:

- 1) varias medidas sobre la misma muestra (que se verán afectadas por la variabilidad introducida por la caracterización y por la heterogeneidad de la propia muestra);
- 2) varias medidas sobre diferentes muestras del mismo lote de dispersión (que se verán afectadas por todas las fuentes de variabilidad del nivel anterior, y se añadirán las asociadas al proceso de aplicación o conformado de las muestras y la heterogeneidad de la dispersión);
- 3) varias medidas sobre muestras de diferentes lotes de dispersión (incorporando toda la variabilidad de los niveles anteriores y, además, la del proceso de dispersión y la heterogeneidad intralote de nanopartículas);
- 4) o incluso medidas de muestras que contengan nanopartículas de diferentes lotes, ya sean adquiridas o fabricadas por el propio experimentador (que incorporarán, a mayores de todas las fuentes de variabilidad consideradas en el nivel anterior, la variabilidad interlote de nanopartículas).

Estos **cuatro niveles de variabilidad** requieren una cantidad de trabajo y recursos creciente para poder capturar su dispersión asociada, considerablemente mayor en el caso de las dos últimos y, por tanto, el hecho de que no se indique explícitamente puede llevar a sospechar que en la mayoría de los casos los resultados de dispersión provienen de la primera situación o de la segunda (es decir, no capturarían toda la variabilidad existente). De todos modos, la falta de detalles no permite salir del terreno de la especulación en este punto.

Esa falta de detalles tampoco permite un estudio general del impacto que esta fuente de error puede tener, pues para hacer tal estudio sería necesario tener información sobre la variabilidad experimental en un número representativo de artículos.

Vamos a recurrir por tanto a unos **resultados experimentales propios**¹⁸², en que se usan materias primas, técnicas de dispersión y caracterización habituales en la literatura, para ejemplificar los grados de dispersión que pueden aparecer en los tres primeros niveles mencionados anteriormente:

- dentro de la misma muestra;
- entre muestras del mismo lote de dispersión;
- entre muestras de diferente lote de dispersión.

Obviamente, son resultados para un único material y no se pretende sostener que los valores de dispersión aquí observados sean directamente extrapolables a cualquier otro medio. Lo más probable será que haya un buen número de materiales en la literatura con menor variabilidad y otros con mayor (más adelante comentaremos que en la literatura pueden encontrarse ejemplos donde la simple variación de la monotonía en la curva de conductividad-concentración ya apunta a dispersión en las medidas). En todo caso, este ejemplo sí sirve para darnos una primera idea cuantitativa del posible efecto de esta fuente de error.

También conviene recordar que la variabilidad entre lotes de producción de nanopartículas no está incluida en este análisis. Cuando varía la naturaleza de las nanopartículas de un punto a otro de la serie realmente estamos trabajando con materiales diferentes, por tanto, pueden esperarse variabilidades altas. De todos modos, si se desea ser riguroso, es necesario mencionar que este cuarto nivel de variabilidad debe tratarse de forma diferente a los otros tres.

Está claro que será deseable tener bien caracterizada esta fuente de variabilidad pues permitirá al investigador saber si puede combinar en sus análisis muestras obtenidas de lotes diferentes de nanopartículas, y en un ámbito más productivo, saber hasta qué punto se puede esperar tener una producción repetible de su producto final. En nuestro análisis del paisaje actual de exponentes es una fuente de variabilidad que puede estar afectando a algunos exponentes experimentales donde los investigadores hayan tenido que recurrir a lotes diferentes para obtener toda la curva (especialmente probable en aquellos casos en que se fabriquen muestras de nanocompuesto grandes y el proceso de fabricación de las nanopartículas genere volúmenes pequeños). De todos modos, en muchos casos (es de esperar que en la mayoría) esa variabilidad no estará presente pues se podrán fabricar todas las muestras de la curva conducción-concentración con nanopartículas de un mismo lote.

El punto que diferencia a esta fuente de variabilidad de las asociadas a los otros tres niveles es que, de ser relevante en un determinado caso, implica que cuando cambiamos de lote de nanopartículas en realidad estamos fabricando un material diferente que parte de materias primas distintas y, por tanto, si lo que queremos es obtener el exponente de transporte y podemos conseguir un muestreo suficientemente fino de la curva conductividad-concentración con un solo lote de nanopartículas,

¹⁸² Conseguídos en el marco del desarrollo de materiales en el ámbito de la iniciativa privada e industrial y que, por tanto, no se centran en el muestreo detallado de la zona de transición, sino en tratar de localizar la zona conductiva.

podríamos optar por no considerar esta fuente de variabilidad, pues en rigor no está afectando a la determinación del exponente del material concreto a estudio. El resto de niveles de variabilidad, sin embargo, son inherentes al proceso de obtención y caracterización de una muestra¹⁸³ y, por ende, siempre estarán afectando a la determinación del exponente. En consecuencia, su variabilidad siempre debería de determinarse.

Volviendo a los **resultados experimentales propios**, han sido obtenidos a partir de óxidos de grafeno reducidos dispersos en una resina epoxídica.

La técnica de dispersión empleada es la calandra o molino de tres cilindros (Figura 6.35), una técnica habitual dentro del actual estado del arte en la dispersión de nanopartículas en polímeros termoestables. La dispersión de grafeno en resina es posteriormente depositada en forma de recubrimiento de 100 μm (en húmedo), mediante una cuchilla (*doctor blade* en inglés). El secado y curado de la resina se produce a temperatura ambiente durante aproximadamente 24h.

En cuanto a la caracterización eléctrica, el conexionamiento a las sondas del equipo de medida se realiza empleando electrodos de tinta de plata mucho más conductiva que la muestra. El equipo de medida es una SMU KEITHLEY 2450 con adecuada precisión y que nos permite evaluar el comportamiento óhmico del material (linealidad I-V).



Figura 6.35. Calandra de alta cizalla como la empleada en la obtención de los materiales aquí analizados.

En la Figura 6.36 se muestran los resultados de conductividad obtenidos para diferentes concentraciones. Para cada concentración, a partir de una misma dispersión se prepararon dos muestras (representadas, para diferenciarlas, con marcador de diferente color). De cada muestra se tomaron tres medidas. Dado que el eje vertical está expresado en escala logarítmica, nótese que distancias iguales entre puntos se corresponden con cocientes iguales entre las conductividades.

¹⁸³ No se puede, por ejemplo, usar una única dispersión para obtener los puntos de toda la curva, por tanto la variabilidad entre lotes de dispersión nunca puede obviarse.

Puede observarse que la **variabilidad intramuestra** es, en todos los casos, relativamente limitada, siendo máxima en 0,4%, algo razonable por encontrarse próximo al umbral de percolación, donde la variabilidad intrínseca es mayor.

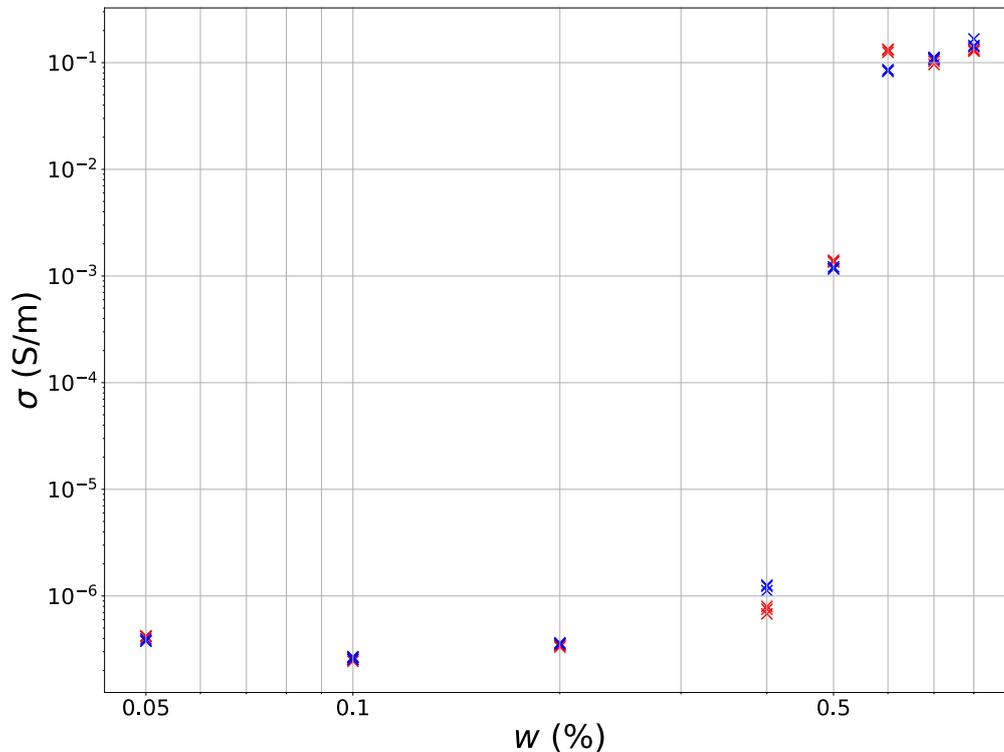


Figura 6.36. Medidas de conductividad frente a concentración para muestras experimentales propias de rGO disperso en resina epoxídica. Para cada concentración, comparten color las medidas correspondientes a la misma muestra (tres medidas por muestra).

La **variabilidad entre muestras** (de un mismo lote de dispersión o **intralote**), una vez se produce la percolación, es significativamente mayor, especialmente en los tres puntos que definen la zona de transición (considerando parte de ella los puntos límite de esta), que aquí se corresponde con $w = [0,4; 0,5; 0,6]$. Este mayor valor con respecto a la variabilidad intramuestra resulta nuevamente razonable, pues pueden contribuir a él fuentes de variabilidad adicionales, como la falta de homogeneidad de la dispersión o de repetibilidad del proceso de aplicación. Que sea mayor en la zona de transición también tiene sentido, por la mayor variabilidad intrínseca en esa zona que tiene efectos sinérgicos con las fuentes extrínseca que acabamos de mencionar.

Para ver con más claridad la dispersión de las medidas y la diferencia entra la variabilidad intramuestra y entre muestras (de un mismo lote de dispersión o intralote), en la Figura 6.37 se centra el gráfico en las concentraciones 0,5% y 0,6% (se muestra con la conductividad en escala lineal). En el primer caso, el ratio entre el mayor y el menor valor de conductividad medidos llega al 1,15; en el segundo, es

considerablemente mayor, alcanzando el 1,55. En 0,4%, el punto con mayor variabilidad interlote ese cociente es de 1,86.

Las medidas analizadas hasta ahora dan cuenta de la variabilidad dentro de la misma muestra y entre muestras del mismo lote de dispersión (por tanto, las diferentes muestras son diferentes recubrimientos obtenidos de la misma dispersión), pero no permiten valorar la variabilidad entre diferentes lotes.

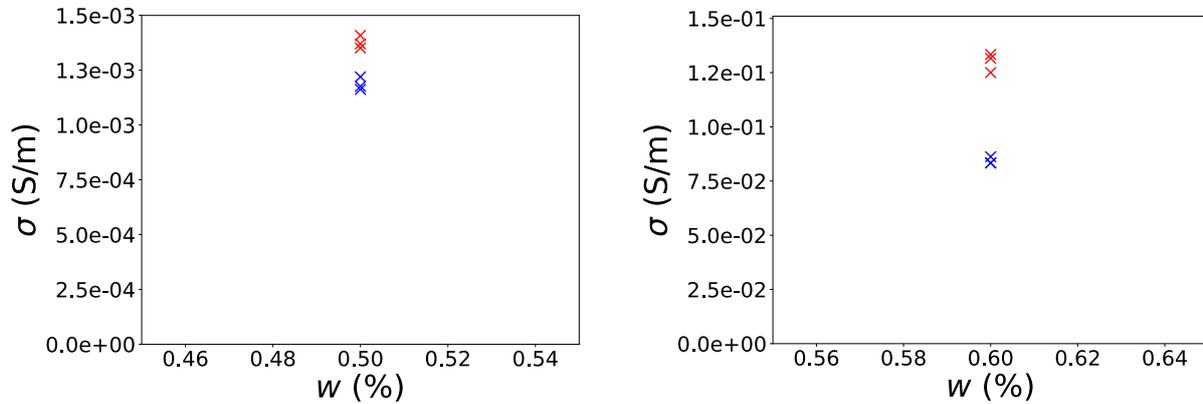


Figura 6.37. Gráfica conductividad-concentración en el entorno de las medidas a concentración 0,5 y 0,6%.

En el proceso de fabricación del material a estudio, como un objetivo de carácter práctico era encontrar “el punto” de mínima concentración que permitía situarse en la zona conductiva, pues sería el punto de alta conductividad más económico de fabricar, se estudió más en detalle la variabilidad en el punto con $w = 0,6\%$. Se decidió entonces, con el propósito de entender la **variabilidad entre lotes (interlote)**¹⁸⁴, preparar una nueva dispersión a esa concentración.

Cuando se representan de forma conjunta los resultados de la segunda dispersión a 0,6% de concentración (nuevamente se fabrican dos muestras) con el resto de valores ya analizados, obtenemos la Figura 6.38. Las medidas correspondientes al nuevo lote presentan valores de conductividad considerablemente menores (representadas en verde y amarillo).

La diferencia entre la mayor y la menor de todas las medidas a concentración 0,6% cuando combinamos ambos lotes es casi de un orden de magnitud (cociente ligeramente superior a 9). Si comparamos los promedios por lote, que serían los valores habitualmente empleados para posteriores ajustes de curva percolativa, obtenemos $\bar{\sigma}_{lote\ 1} = 1,07 \cdot 10^{-1} \text{ S/m}$, frente a $\bar{\sigma}_{lote\ 2} = 1,69 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$, lo que se corresponde con una conductividad 6,33 veces menor en el segundo lote.

¹⁸⁴ Nótese que aquí el término *lote* se usa para referirnos a cada dispersión, es decir, cada dispersión preparada sería *un lote*. Como se ha comentado, existe también otra fuente de variabilidad adicional a nivel de la nanocarga, donde también podría estudiarse la variabilidad *intra-* e *interlote*, pero que en este análisis de los resultados propios no se ha incluido. En consecuencia, a los resultados de variabilidad aquí observados en la realidad se sumaría otra fuente adicional de dispersión.

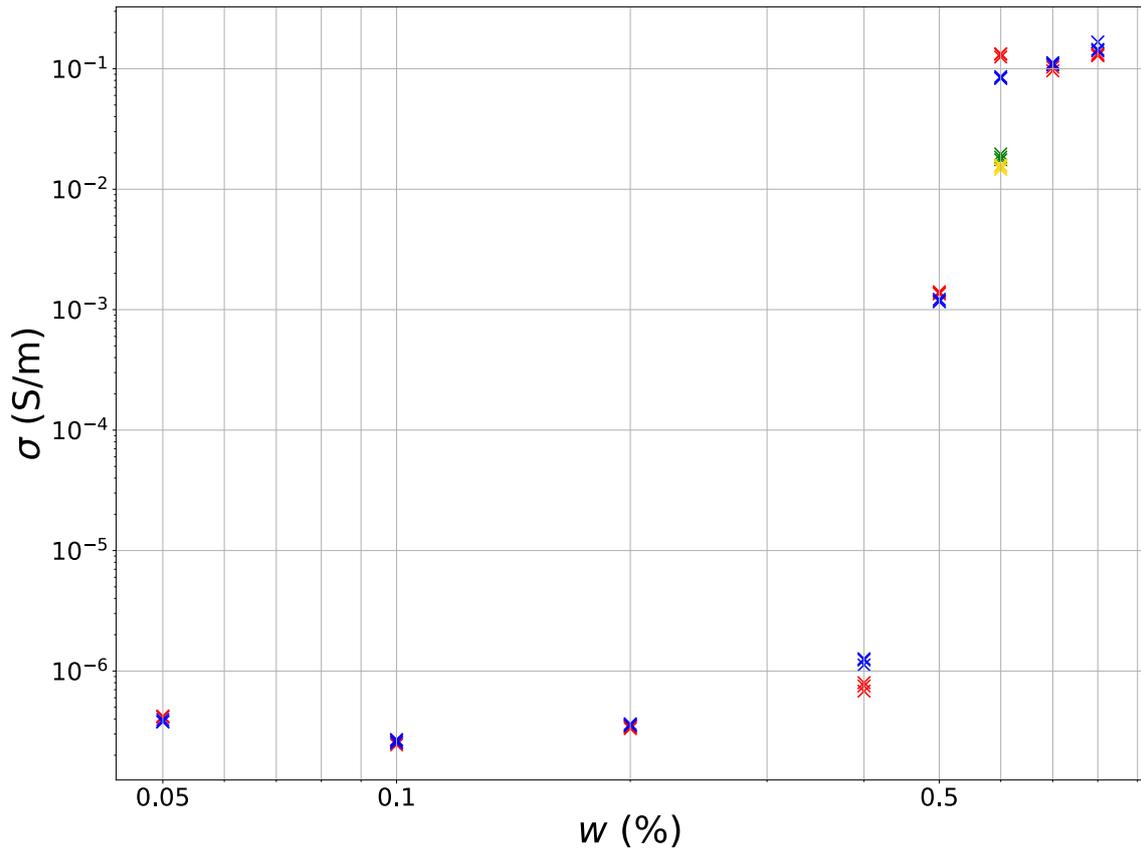


Figura 6.38. Gráfica de conductividad-concentración incluyendo las medidas del nuevo lote a una concentración en peso del 0,6%, representadas estas últimas en verde y amarillo.

A **modo de resumen**, hasta ahora se ha ejemplificado con estos resultados experimentales cómo la variabilidad dentro de cada muestra suele ser bastante pequeña¹⁸⁵. Cuando se preparan dos muestras del mismo lote, la dispersión crece, tal y como se ve en la Figura 6.39, donde se recogen, en azul, los valores promedio y las desviaciones típicas para cada caso de la primera tanda de dispersiones¹⁸⁶. Finalmente, cuando se fabrican dos dispersiones para la misma concentración, en los puntos de la zona de transición es razonable esperar un importante incremento de la variabilidad, como se ha observado en este caso para la concentración de 0,6%. La información en amarillo¹⁸⁷ de la Figura 6.39 muestra el valor promedio de los dos lotes a esa concentración y la dispersión total obtenida, que crece de forma ostensible.

¹⁸⁵ De hecho, en una representación como la de la Figura 6.39 las barras de error serían siempre de dimensión menor que el marcador; cosa que ocurre a menudo en los resultados en la literatura que proporcionan barras de error.

¹⁸⁶ Las medias y las desviaciones típicas se obtienen a partir de las medidas tomadas en las dos muestras que se prepararan por dispersión. Tanto las medias como las desviaciones típicas mostradas se obtienen de la distribución de valores en escala logarítmica, pues al ser donde se hace posteriormente el ajuste, resulta más relevante esa información. Es decir, en el caso de la media, se obtienen calculando la media aritmética de los valores en escala logarítmica o, equivalentemente, la geométrica de los valores lineales.

¹⁸⁷ Misma metodología explicada en la nota anterior.

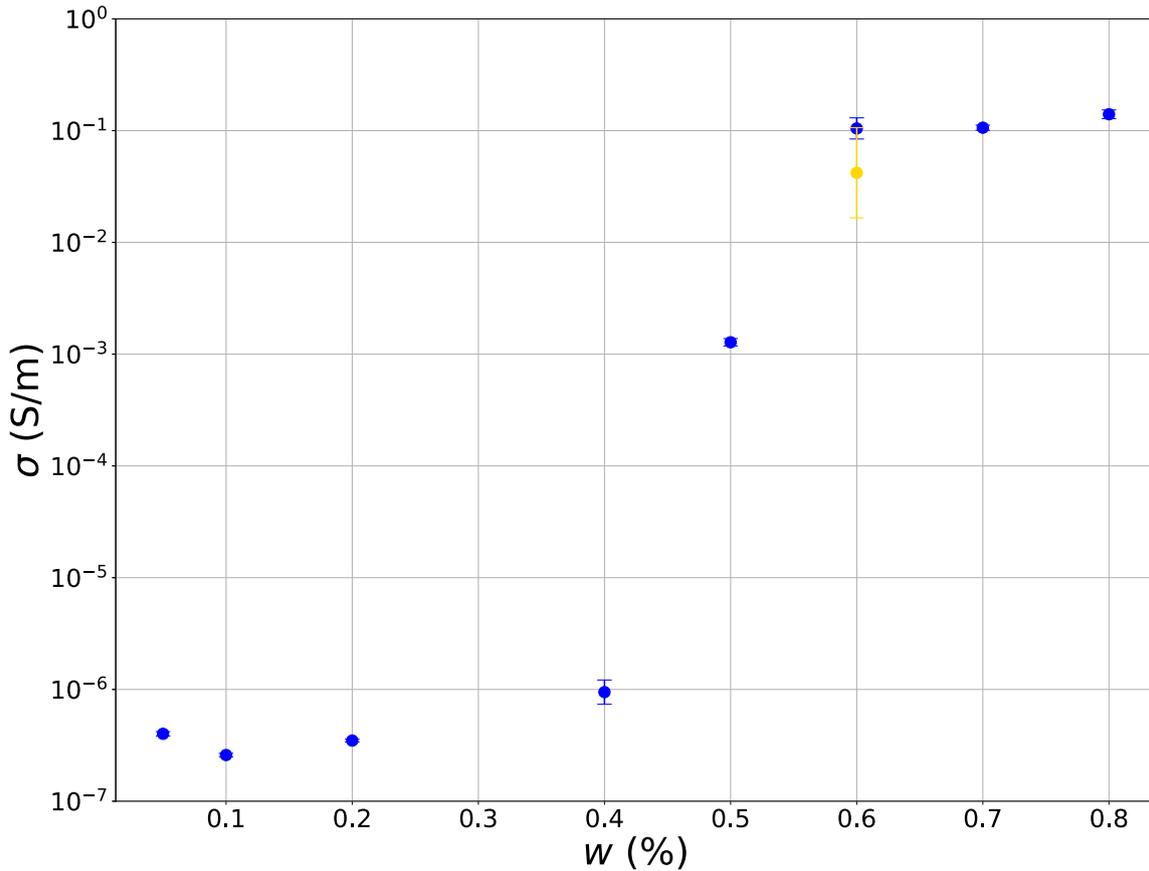


Figura 6.39. Promedio y desviación típica para las medidas tomadas en cada lote (azul) en la primera tanda y del conjunto de los dos lotes fabricados al 0,6% de concentración másica (amarillo).

Volviendo a los **resultados en la literatura**, como se ha comentado, no se tiene habitualmente acceso a tantos datos ni detalles del proceso de caracterización, lo que dificulta el estimar los niveles de dispersión esperables en dichos nanocompuestos. En todo caso, existen numerosos ejemplos donde la falta de monotonía de las curvas conductividad-concentración invita a pensar que los procesos están sujetos a variabilidades importantes, pero que el no fabricar varias muestras por lote en muchos de los casos, y no fabricar más de un lote de dispersión por concentración, en casi todos, no llegan a manifestarse explícitamente las variabilidades. Un ejemplo de esta situación puede verse en la Figura 6.40 extraída del trabajo de Wang et al. [14]. Otros ejemplos en la literatura que claramente invitan a pensar en altos niveles de variabilidad serían, por ejemplo: [29,177,183,209].

Lo expuesto en esta subsección conduce a la conclusión de que los valores experimentales que se ajustan para la obtención del exponente de transporte podrían estar, en un buen número de casos, sujetos a una importante variabilidad no considerada, o al menos no reflejada, cuando se publican dichos datos. A continuación, trataremos de analizar el posible efecto de esta variabilidad no informada en el exponente de transporte.

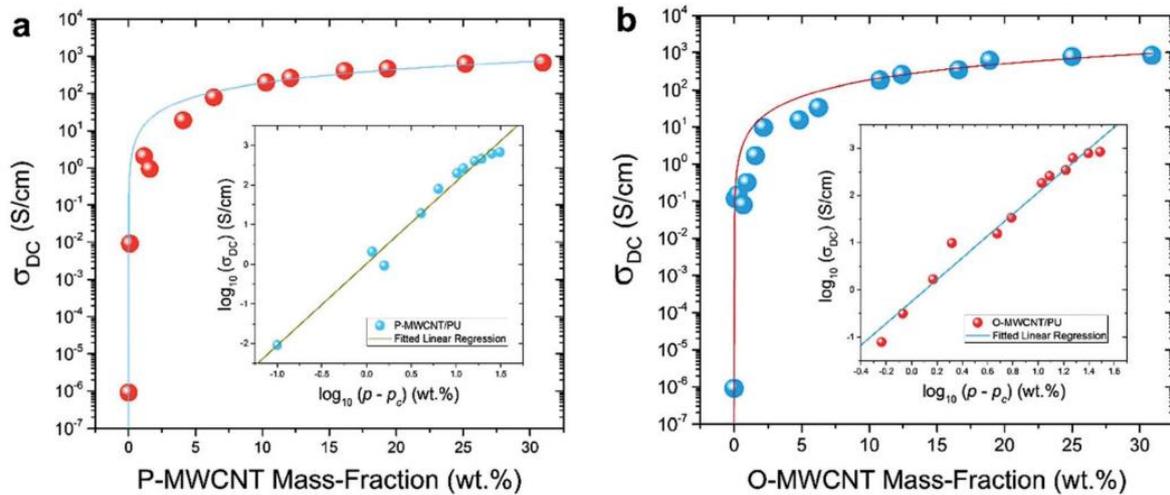


Figura 6.40. Valores experimentales de conductividad frente a concentración que permiten intuir una gran variabilidad en el proceso (reproducidos con permiso editorial del trabajo de Wang et al. [6]).

iii Efecto de la variabilidad experimental en el ajuste del exponente de transporte

El objetivo aquí es dar una estimación del efecto que una variabilidad como la mostrada en los resultados experimentales propios previamente discutidos puede tener en el exponente de transporte.

Con este fin lo que se ha hecho es tratar de conseguir una estimación de la distribución de exponentes de transporte que se podrían obtener si el proceso de generación de puntos concentración-conductividad tuviera la variabilidad que hemos observado en nuestros datos experimentales.

Vamos a estudiar los efectos de la variabilidad a **dos niveles** (segundo y tercer nivel de los cuatro enumerados al inicio de la subsección anterior¹⁸⁸):

- entre muestras del mismo lote de dispersión;
- y entre muestras de diferente lote de dispersión.

En lo que respecta a la **variabilidad entre muestras del mismo lote de dispersión (intralote)**, nuestros datos experimentales recogen esa variabilidad en todos los puntos, pues tenemos para todos ellos dos muestras caracterizadas. Para obtener la distribución de exponentes haremos lo siguiente:

¹⁸⁸ Como se ha comentado previamente, el primer nivel que no genera apenas variabilidad en nuestros datos y el cuarto no se caracterizó por lo que no había datos disponibles para incluirlo en el análisis (además, estrictamente, no siempre será relevante).

- 1) Consideraremos que el valor de conductividad a cada concentración es una variable aleatoria con distribución normal en escala logarítmica¹⁸⁹ (distribución log-normal en escala lineal) con media y desviación típica equivalentes a la de la muestra que constituyen las medidas tomadas en un mismo lote de dispersión¹⁹⁰.
- 2) Se generan entonces 5.000 muestras independientes de conductividad para cada concentración. Considerando entonces que tenemos 5.000 muestreos discretos de la curva conductividad-concentración con un valor de conductividad para cada concentración a estudio.
- 3) Para cada uno de esos muestreos de la curva, se realiza el ajuste no lineal¹⁹¹ en el espacio $\log \sigma - \log w$, obteniendo el exponente de transporte, t . Haremos tres ajustes por muestreo, variando el dominio donde se aplica el ajuste, así haremos uno con $w = [0,4; 0,5; 0,6]$, otro con $w = [0,4; 0,5; 0,6; 0,7]$ y un último con $w = [0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8]$, lo que permite incluir en el análisis el efecto del número de puntos y la lejanía al umbral.

Esto nos permite obtener las **distribuciones de exponentes** mostradas en la Figura 6.41 (columna izquierda, en azul). En los tres casos las distribuciones son razonablemente simétricas, con medias (y medianas) elevadas. No obstante, aquí el interés está más en analizar la dispersión alcanzada, que no es muy grande en ninguno de los casos, pero que es considerablemente mayor en el primero ($w = [0,4; 0,5; 0,6]$) que en los otros dos.

Probablemente, el nivel de dispersión pueda juzgarse mejor en los histogramas de la **columna derecha** (en color salmón) de la Figura 6.41, donde se representa el mismo histograma que en la columna izquierda, pero con los valores del exponente de transporte normalizados por el valor del exponente que se obtiene del ajuste directo de las medias de los datos experimentales (es decir, los resultados mostrados en la Figura 6.39 sin introducir la variabilidad). La observación de estos histogramas permite confirmar que la variabilidad en el exponente no es muy elevada, pues hasta en el caso $w = [0,4; 0,5; 0,6]$ un porcentaje muy alto de la población se aleja menos de un 20% del exponente de referencia. Además, existen muy pocos casos de exponente con valores realmente alejados de valor de referencia.

¹⁸⁹ Aunque no está claro qué tipo de distribución real siguen los valores de conductividad a una determinada concentración (de hecho, podrían ser algo diferentes para diferentes materiales y procesos de dispersión), a la luz de nuestros resultados experimentales, donde los errores parecen en parte relacionados con el valor absoluto de la conductividad y guardar una mejor simetría respecto a la media en escala logarítmica (apuntando a que el proceso de generación de errores determina un ratio de error más que un valor absoluto de error) la asunción de una log-normal parecía razonable. Además, si definiéramos una normal en escala lineal, esta debería ser truncada para evitar valores de conductividad negativos.

¹⁹⁰ Nuevamente las medias y las desviaciones típicas se calculan a partir de los valores en escala logarítmica. Para todas las concentraciones salvo 0,6%, estos valores son los mostrados en la serie azul de la Figura 6.40. En el caso 0,6% la media es la mostrada en la serie amarilla de la Figura 6.40, pero la desviación típica es la media aritmética de las desviaciones típicas intralote obtenidas para los dos lotes.

¹⁹¹ El ajuste se limita a la región $w \geq 0,3\%$, pues la observación de la curva indica que el resto de puntos están por debajo del umbral de percolación.

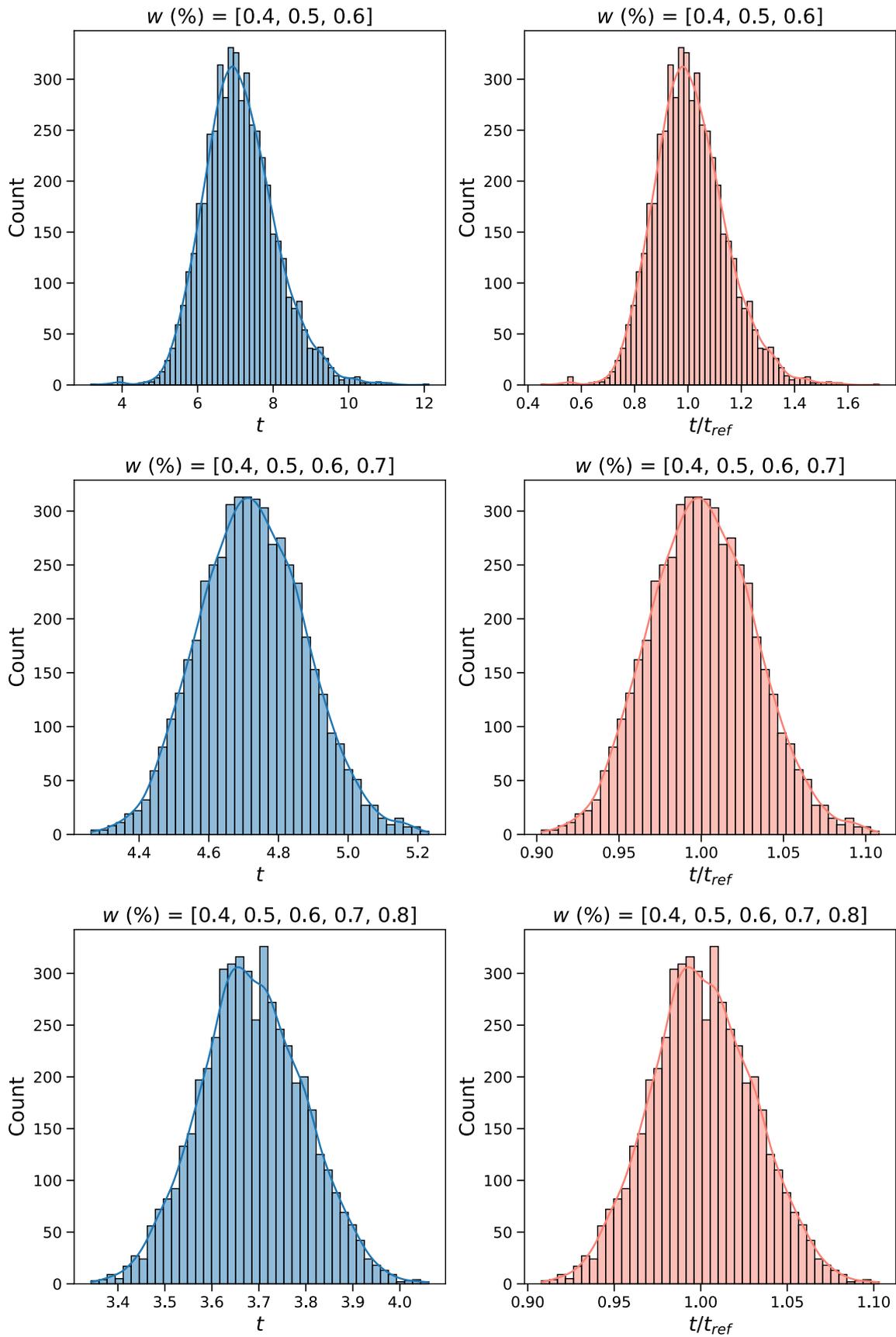


Figura 6.41. Distribuciones del exponente de transporte para en el caso en que se asume que la distribución de conductividades presenta la variabilidad intralote observada en nuestros datos.

La metodología que acabamos de emplear fue también utilizada para estudiar el efecto de la **variabilidad entre muestras de diferente lote de dispersión (interlote)**, la única diferencia es que en este caso no tenemos caracterizada la variabilidad interlote más que en $w = 0,6\%$, por lo que para el resto de los puntos tendremos que hacer asunciones:

- Asumiremos la misma variabilidad observada en $w = 0,6\%$ para los otros dos puntos de la zona de transición, $w = [0,4; 0,5]$. La razón es que todos ellos son puntos de la zona donde es esperable una mayor variabilidad interlote por la sinergia con la variabilidad intrínseca del medio percolativo.
- Asumiremos que en $w = [0,7; 0,8]$ la variabilidad en escala logarítmica es la mitad de la observada en $w = 0,6\%$, o lo que es lo mismo, en escala lineal, su raíz cuadrada. Al salir de la zona de transición es lógico asumir una menor variabilidad, de ahí que la reduzcamos a la mitad.

Los resultados para este caso pueden verse en **Figura 6.42**. Observando las distribuciones tanto sin normalizar (columna izquierda) como normalizadas (columna derecha) podemos apreciar que las distribuciones son ahora claramente asimétricas en los tres casos y con una dispersión notablemente mayor.

En el caso en que únicamente **se emplean los puntos $w = [0, 4; 0, 5; 0, 6]$ en el ajuste** se obtiene una distribución bimodal con una dispersión muy importante. En términos relativos al valor de referencia, que es seguramente la mejor forma de analizarlo de cara a tratar de extrapolar a otros casos, se observa que hay una parte importante de la muestra ($\sim 45\%$) con desviaciones mayores del 50% del valor de referencia, y una proporción no despreciable con valores que duplican dicho valor de referencia ($\sim 1/6$ de la muestra). En Tabla 6.6 se dan los **percentiles 5 y 95** para los tres ajustes que tiene en cuenta la variabilidad interlote, que nuevamente confirman la gran dispersión de esta distribución, pues para encapsular al 90% de la población debemos de tomar un intervalo relativo de $t/t_{ref} = [0,44; 2,40]$. Si extrapolásemos tentativamente esto a un caso con t_{ref} universal en 3D ($t_{ref} = \mu_{3D} = 2$), nos daría un exponente en el intervalo: $t = [0,88; 4,82]$.

Cuando **se emplean los puntos $w = [0, 4; 0, 5; 0, 6; 0, 7]$ en el ajuste** la dispersión se reduce ostensiblemente, pero sigue siendo importante. Revisando la Tabla 6.6, podemos observar que para abarcar el 90% de la población tenemos que considerar el intervalo $t/t_{ref} = [0,70; 1,91]$. Si extrapolásemos esto a un caso con t_{ref} universal, obtendríamos un exponente en el intervalo: $t = [1,39; 3,82]$. Vemos, además, que hay una cantidad de casos no despreciable con exponentes por encima de 2,5 veces el de referencia (alguno alcanzando hasta las 3 veces).

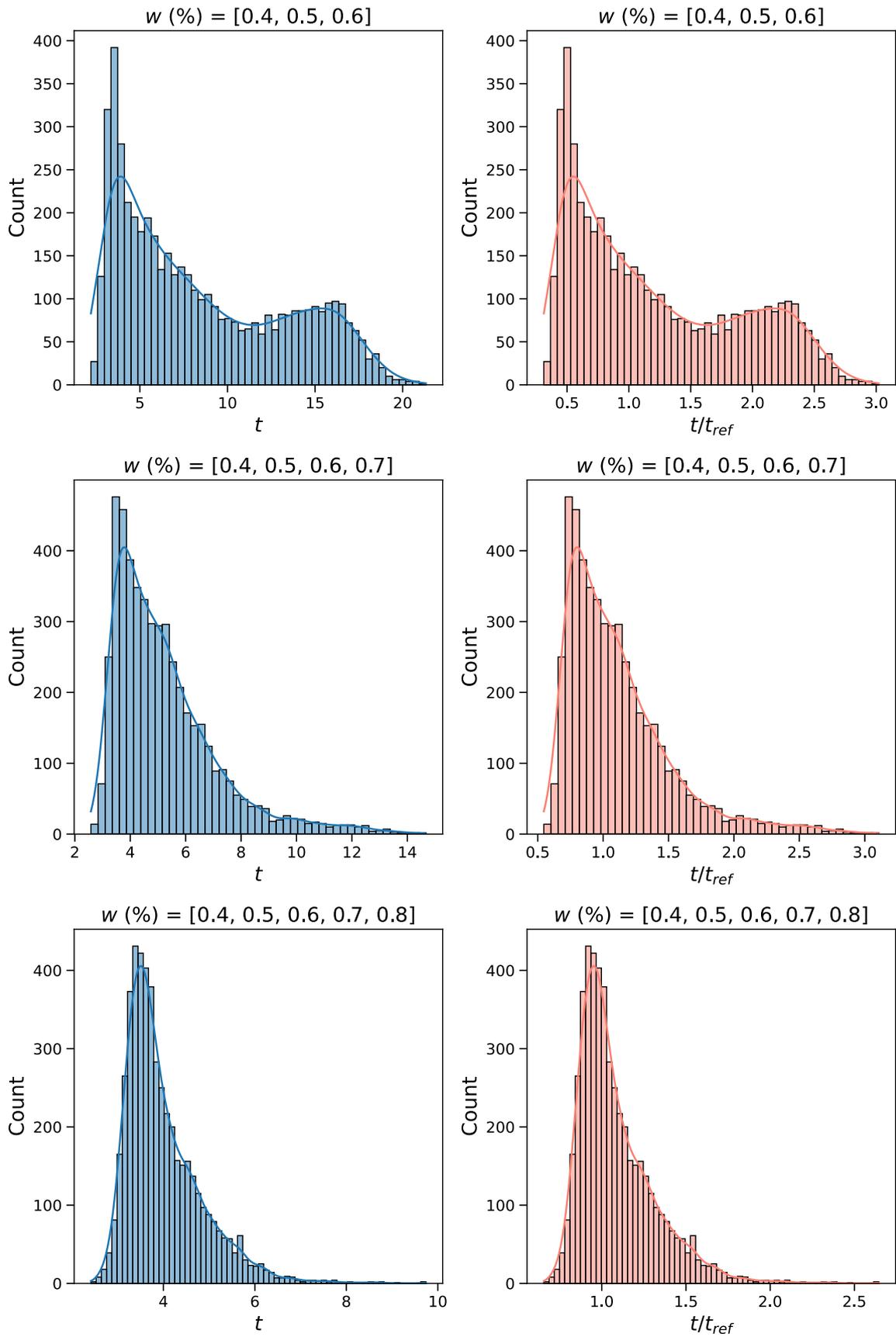


Figura 6.42. Distribuciones del exponente de transporte para en el caso en que se asume que la distribución de conductividades presenta una variabilidad interlote compatible con lo observado en nuestros resultados.

Tabla 6.6. Percentiles de la distribución de exponentes de transporte para el caso en que se asume que la distribución de conductividades presenta una variabilidad interlote compatible con lo observado en nuestros resultados.

	$w = [0,4; 0,5; 0,6]$	$w = [0,4; 0,5; 0,6; 0,7]$	$w = [0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8]$
$P_5 (P_5 / t_{ref})$	3,10 (0,44)	3,29 (0,70)	3,07 (0,83)
$P_{50} (P_{50} / t_{ref})$	7,13 (1,01)	4,77 (1,01)	3,77 (1,02)
$P_{95} (P_{95} / t_{ref})$	17,00 (2,41)	9,03 (1,91)	5,64 (1,53)

Finalmente, cuando en el ajuste **se emplean los puntos $w = [0, 4; 0, 5; 0, 6; 0, 7; 0, 8]$** (todos los disponibles por encima del umbral), la distribución se concentra más, pero mantiene un nivel de dispersión nada despreciable. En este caso, para abarcar el 90% de la población tenemos que tomar el intervalo $t/t_{ref} = [0,83; 1,53]$ (Tabla 6.6), que nuevamente extrapolando a un caso universal nos daría un exponente en el intervalo: $t = [1,67; 3,06]$. Aquí, sin embargo, solo un 0.5% de la población está por encima de $t/t_{ref} = 2$.

En **resumen**, los resultados obtenidos muestran que la **variabilidad intralote** presente en nuestros datos¹⁹² no conducirá a niveles de variabilidad del exponente preocupantes. La **variabilidad interlote** en cambio sí conduce a niveles de variabilidad significativos. Cuando se toman los puntos $w = [0,4; 0,5; 0,6]$, es decir, tan solo tres puntos y manteniéndonos relativamente cerca del umbral, la dispersión es muy alta, reduciéndose al extender el intervalo lejos del umbral y al aumentar el número de puntos. De todos modos, aunque se reduzca la dispersión cuando se emplean $w = [0,4; 0,5; 0,6; 0,7]$ y $w = [0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8]$, en ambos casos y, particularmente en el primero, los niveles de dispersión son altos y compatibles con el rango de desviaciones de la universalidad que muestran los exponentes experimentales en la literatura.

Este análisis pone de manifiesto, al menos en nuestros datos, la influencia positiva tanto de aumentar el número de puntos empleados en el ajuste como de aumentar la extensión del intervalo¹⁹³. Ambos efectos resultan razonables (y por tanto podría esperarse ver este tipo de comportamientos en otros datos experimentales), pues aumentar la densidad de muestreo debería conducir a una estimación del

¹⁹² Resaltar de nuevo que, al disponer de una medida de la variedad interlote tan solo en un punto ($w = 0,6\%$), en el resto hemos tenido que hacer asunciones sobre la variabilidad. Asunciones que, si bien se ha tratado de que sean razonables, podrían no ser del todo correctas.

¹⁹³ Lo que no permite nuestro análisis es discernir el efecto de uno y otro factor, pues varían simultáneamente.

exponente más estable, y extender el intervalo lejos del umbral nos hace incorporar datos con menos variabilidad, lo que nuevamente contribuye a la robustez de la estimación del exponente¹⁹⁴.

Se considera que este tipo de análisis podría ser una **herramienta** de utilidad para los experimentadores que, una vez tengan caracterizada la variabilidad en sus materiales y procesos, podrían estimar la variabilidad esperable en el exponente.

Por otro lado, es importante destacar que pretender obtener una estimación de carácter general del efecto de la variabilidad en los datos experimentales en la posterior determinación del umbral es una tarea inviable. Esto se debe a la conjunción de dos hechos: por un lado, no es posible conocer la variabilidad real que habitualmente tienen los datos de partida, por no estar ésta bien documentada en casi ningún artículo; por otro, es este un fenómeno que difícilmente puede estudiarse en base a un único parámetro¹⁹⁵. De haber sido posible estudiarlo en base a un único factor, esto quizá hubiera podido permitir un estudio paramétrico partiendo de los escasos detalles de la variabilidad del proceso experimental que habitualmente están disponibles. Debido a estas dificultades, se ha limitado el estudio a los resultados experimentales propios que sí están documentados en detalle. Aunque obviamente, Obviamente, los resultados de este análisis no pueden extrapolarse directamente a otros datos experimentales, pues dependen totalmente de la variabilidad existente en dichos datos.

De cara a **extrapolar alguna información de utilidad** a partir de los resultados observados en nuestro estudio con resultados experimentales propios, podría decirse que:

- La **variabilidad intralote** de dispersión en nuestros datos no es muy relevante, aun así, debería de ser caracterizada en cada caso, pues en otros materiales y procesos sí podría ser más significativa.
- La **variabilidad interlote** de dispersión en nuestros datos y su efecto en el exponente muestran que el impacto de dicha variabilidad interlote puede llegar a ser muy significativa y, por tanto, debería hacerse una adecuada caracterización de esta variabilidad interlote en cada proceso y nanocompuesto. Además, los resultados obtenidos invitan a ser muy prudentes con valores de exponente obtenidos de ajustes con pocos puntos (el empleo de pocos puntos para el ajuste del exponente es una práctica relativamente habitual, véase, por ejemplo: [23,175,194]).

Teniendo todo esto en cuenta, se proponen las siguientes **directrices** para el **experimentador** que trate de generar datos robustos para un posterior ajuste del exponente de transporte:

¹⁹⁴ No obstante, como ya se ha comentado múltiples veces en esta Memoria, extenderse hacia puntos alejados del umbral puede hacernos llegar a regiones donde la aproximación por ley potencial de la curva conductividad-concentración pierda toda validez.

¹⁹⁵ En general, es esperable que la distribución estadística del ruido experimental varíe en dispersión, e incluso quizá en tipo de distribución, dependiendo del material y el proceso de dispersión, e incluso dependiendo de la distancia al umbral dentro de la misma curva, como hemos visto con nuestros propios datos.

- Realizar diseño experimental que reduzca al máximo las fuentes de variabilidad no intrínsecas: materias primas, proceso y caracterización.
- Tratar de conseguir la mejor representación posible de la variabilidad:
 - Para cada concentración, realizar más de un proceso de dispersión independiente, con objeto de tener una medida de la variabilidad interlote.
 - Para cada dispersión, fabricar más de una muestra con objeto de caracterizar la variabilidad intralote.
 - Finalmente, y si es posible por la naturaleza de la muestra y el interés de la aplicación, tomar medidas en más de un punto de cada muestra (variabilidad intramuestra).
 - Inclusive, si no se ha descartado la posibilidad de variabilidad en la calidad/propiedades de las partículas y es necesario —o se desea— combinar en una misma curva materiales cuyas nanopartículas provengan de lotes diferentes, repetir este proceso con al menos dos lotes diferentes de nanopartículas.
- A partir de datos que proporcionen una buena representación de la variabilidad del proceso, la media de los valores experimentales será mucho más representativa del proceso. Se recomienda que, teniendo esa adecuada caracterización de la variabilidad del proceso, se haga un estudio análogo al aquí realizado para entender el grado de variabilidad en el exponente que sería esperable en cada caso concreto. Además, teniendo esa adecuada caracterización de del proceso, también podría optarse por métodos de ajuste probabilísticos, que tengan en cuenta la dispersión/distribución de los datos experimentales (como una medida de incertidumbre). Independientemente de la metodología aplicada, lo razonable sería proporcionar información sobre la distribución esperable en el exponente de transporte más allá del valor esperado, ya sea en base a barras de error, intervalos de confianza u otra alternativa similar.

Estos consejos son especialmente relevantes cuando se toman puntos en la zona de transición conductiva que, a su vez, es la de mayor importancia para la determinación del umbral de percolación.

El **teórico** que acuda a datos experimentales para fundamentar sus teorías debe de tener en cuenta los comentado en esta sección: tratar de asegurarse de que los datos promedio provienen de procesos donde la variabilidad ha sido adecuadamente capturada, usar un buen número de puntos para el ajuste y, plantearse (e idealmente analizar si tal análisis no está disponible) la sensibilidad del ajuste ante las variaciones esperables de los datos.

iv **Conclusión**

La conductividad eléctrica de los nanocompuestos de interés en esta Tesis tiene asociados importantes fuentes de variabilidad, tanto **intrínsecas** como, y en especial, **extrínsecas** (materias primas, proceso y caracterización).

En la literatura esta variabilidad no está en general bien documentada. La experiencia del autor, los resultados propios, y algunos resultados de la literatura donde los efectos parecen ser lo suficientemente intensos como para manifestarse incluso aunque no estén bien documentados, invitan a pensar que en muchos nanocompuestos los valores de conductividad a una determinada concentración presentan niveles de dispersión altos, aunque estos no estén adecuadamente recogidos en los datos experimentales.

Esta variabilidad, particularmente la **variabilidad interlote de dispersión**, se ha visto (en un estudio a partir de datos propios) que puede ocasionar una importante dispersión en el exponente de transporte obtenido: por ejemplo, de los tres casos estudiados, en el segundo por grado de severidad de la dispersión, para abarcar el 90% de los exponentes compatibles con los datos, tenemos que alejarnos un 30% por debajo y un 91% por encima del valor de referencia (el valor del ajuste si se usasen las medias de las medidas sin atender a la variabilidad). Si asumiésemos esta dispersión del exponente en un caso con valor de referencia universal en 3D ($t = 2$), estaríamos hablando de que el 90% de los valores de t se distribuirían por el intervalo [1,39; 3,82].

Esto pone de manifiesto la importancia que puede llegar a tener esta variabilidad y, en consecuencia, que es fundamental tratar de minimizarla en primer lugar, y una vez hecho esto, caracterizar correctamente la variabilidad remanente. En esta línea, se han proporcionado **directrices** para un adecuado tratamiento de esta variabilidad por el experimentador y por el teórico.

6.3 POSIBLE EFECTO DE LOS ERRORES

ANALIZADOS EN EL PAISAJE DE EXPONENTES DE TRANSPORTE PUBLICADOS

Se analizará aquí el efecto que los potenciales niveles de error obtenidos en el estudio detallado de la sección 6.2 pueden llegar a tener en el actual paisaje de valores experimentales de *exponente de transporte*.

Para ello usaremos datos publicados de materiales grafénicos (GRMs) y nanotubos de carbono (CNTs). Para los primeros, en ausencia de una recopilación detallada en la literatura de los valores experimentales de exponente de transporte, el autor ha construido tal recopilación, que sin ser exhaustiva sí se espera que sea, por número y ausencia de sesgos particulares, representativa de la población completa (véase Tabla B.1 del Anexo B). Para los segundos se emplean los datos publicados en [61], la mejor revisión que el autor conoce de resultados experimentales en CNTs, y que ha sido referida en ciertas ocasiones en la literatura teórica para justificar nuevas teorías acerca de la evolución de los exponentes de transporte.

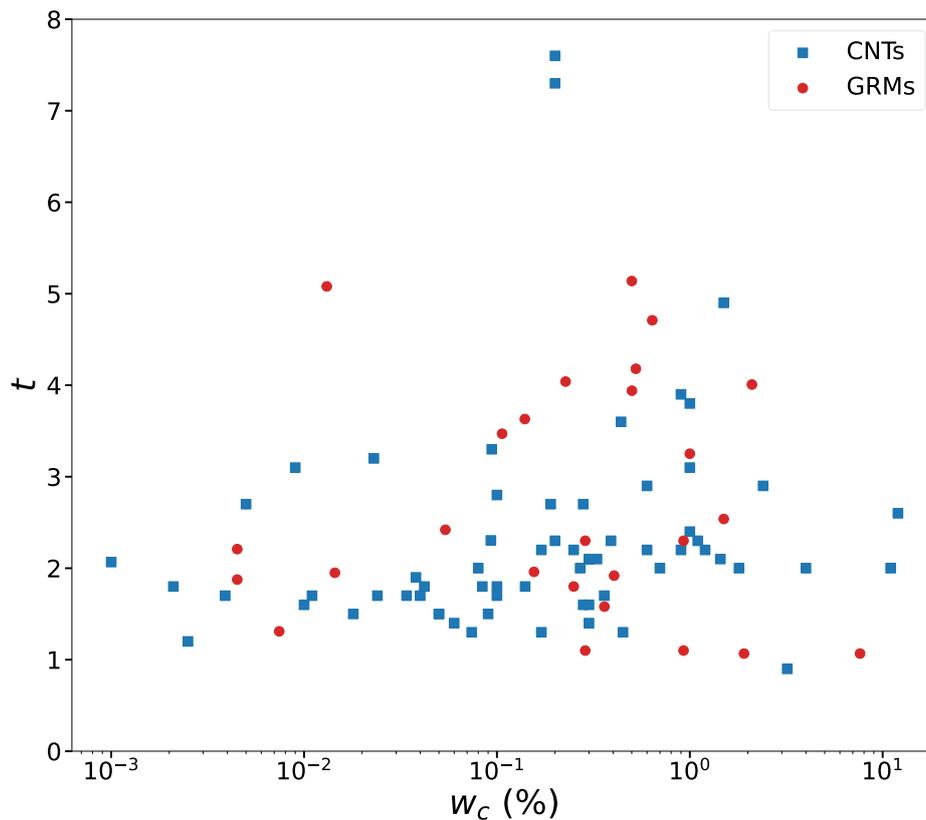


Figura 6.43. Valores experimentales del exponente de transporte (t) representados frente a la concentración másica crítica.

i Efecto de los electrodos o sondas de medida

Principales aspectos de la influencia de esta fuente de error en la determinación del exponente de transporte que se concluyeron en la sección 6.2.1:

- El efecto siempre será de subestimación del exponente de transporte.
- El grado de intensidad del efecto depende de la relación entre la conductancia de la muestra y la del electrodo, como consecuencia: depende de la combinación de materiales que forman el nanocompuesto (nanocarga y resina), y el rango de conductividades involucradas en el ajuste. En general, cuanto más resistivo sea el nanocompuesto fabricado y menos amplio sea el rango de conductividades que estén involucradas en el ajuste, menor intensidad tendrá el efecto.

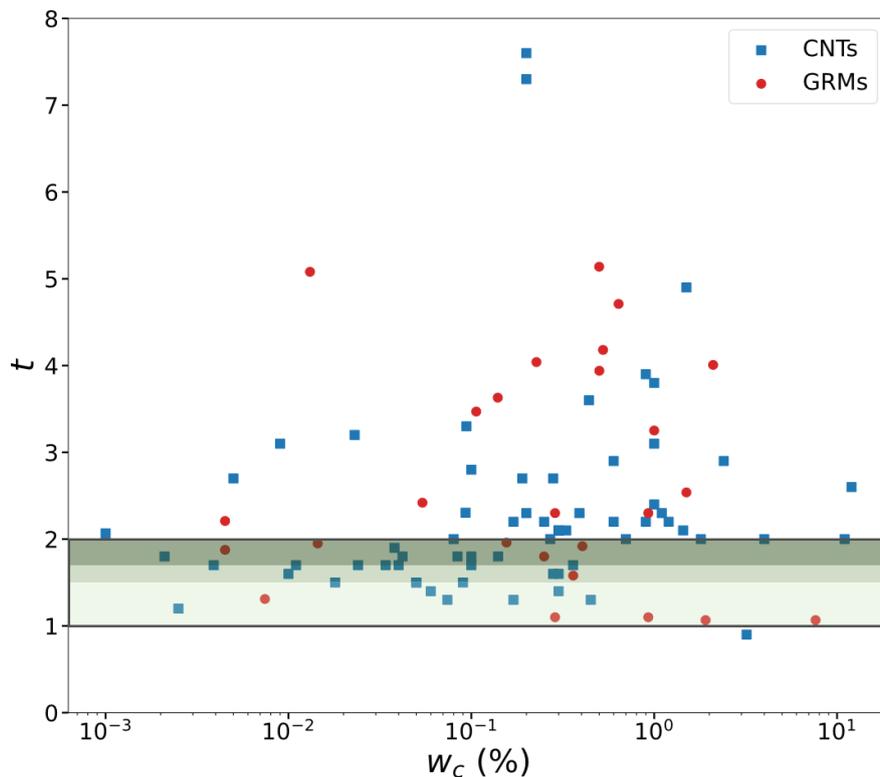


Figura 6.44. Valores experimentales del exponente de transporte y estimación de desviaciones posibles asociadas al efecto de los electrodos o sondas de medida.

- El análisis del único artículo que se ha encontrado en la literatura donde las características de los electrodos estén bien documentadas, [14], nos ha llevado a concluir que el efecto de los electrodos puede generar alteraciones del exponente crítico de $\Delta t = -0,3$ (intervalo en verde oscuro en Figura 6.44), incluso cuando el ajuste incluye un buen número de puntos de baja conductividad. Cuando el ajuste comprende puntos de mayor conductividad, la desviación puede alcanzar con relativa facilidad un $\Delta t \in [-1; -0,5]$ (intervalo en verde más claro en la Figura 6.44), e incluso llegar hasta un $\Delta t = -2$, para los puntos de conductividad más elevada.

Estos valores son propios de este trabajo y, por tanto, no pueden generalizarse; en otros artículos, de disponer de información, podríamos encontrarnos con errores menores o mayores. Pero en todo caso, los resultados del análisis sobre este artículo sirven para dar una estimación cuantitativa del grado de impacto que puede tener el fenómeno.

En la Figura 6.44 se puede observar cómo, limitándonos a variaciones máximas de hasta $\Delta t = -1$, llegan a quedar comprendidos en los márgenes de error la práctica totalidad de exponentes por debajo del valor universal en 2D.

ii **Errores asociados al uso de una variable independiente errónea en el ajuste de la curva percolativa**

Esta es una fuente de error que tiene alta prevalencia. Sin embargo, tras analizar en detalle las consecuencias de la misma, se ha podido concluir que por la intensidad de su impacto en el exponente, bastante limitado en la práctica totalidad de situaciones experimentales esperables (errores máximos en el entorno del 15%), no tiene potencial para modificar de forma relevante el actual panorama de exponentes de transporte.

Solo hay una coyuntura donde los efectos en el exponente asociados a esta fuente de error podrían ser grandes, si se realiza la conversión de concentración en peso a volumen usando una densidad para las nanopartículas muy inferior a la real. Se nos antoja improbable que un experimentador cometa este error, pero aun así consideramos que merece la pena mencionarlo, como medida de precaución añadida.

Aunque el impacto de esta fuente de error nos sea crítico, en la práctica experimental es recomendable seguir las pautas para mitigar este error indicadas en la subsección correspondiente. Así mismo, sería deseable la realización de un análisis análogo al presentado en 6.2.2, particularizado, en cada caso, para las propiedades de los materiales empleados y los niveles de incertidumbre que se tengan acerca de dichas propiedades, de cara a acotar el grado de error que se podría estar cometiendo en la estimación del exponente.

iii **Efectos de fijar erróneamente el umbral de percolación antes del ajuste de la curva percolativa**

Principales características del efecto de este error concluidas del análisis de la sección 6.2.3:

- Puede conducir a sobreestimar o subestimar el exponente de transporte.

- En la literatura existen artículos con errores en la estimación del umbral muy relevantes. Estos errores tienen magnitudes que, de acuerdo con nuestro estudio cuantitativo, y para los rangos de concentración encontrados en la literatura experimental (recogidos en la Tabla 6.2) pueden causar desviaciones que cubren prácticamente todo el rango de exponentes de transporte no universales publicados. Particularmente:
 - Existen un buen número de casos en que los errores están en el intervalo [1,5; 2,5] (franja azul más oscuro en Figura 6.45).
 - Dentro de los ejemplos en que se minusvalora el exponente de transporte, existen numerosas combinaciones que conducen a exponentes de transporte por debajo de 1,5 (franja inferior de color azul de claridad intermedia en la Figura 6.45), e incluso puede llegar a caer por debajo de la unidad (franja inferior del azul más claro en la Figura 6.45)
 - Entre las casuísticas que conduce a sobreestimar el exponente, se observa varias que, incluso con errores en la estimación del umbral relativamente pequeños (10-20%), conducen a exponentes por encima de 2,5 (franja superior de claridad intermedia en la en Figura 6.45). Existen también casos en que para errores de tan sólo el 10% (algo que como se ha comentado en los ejemplos tratados, es un error relativamente pequeño para los que pueden llegar a encontrarse en la literatura), el exponente toma valores por encima de 3 (franja superior de color azul más claro en Figura 6.45). Dentro de las situaciones contempladas en la Tabla 6.2, el extremo se alcanza con errores de estimación del umbral del 20% que conducen a errores en el exponente de más de 100% ($t = 4,05$).
- Si se extrapola la proporción a partir de la observada en los artículos donde se dan detalles de la metodología de ajuste (hay un número relevante donde no se detalla), no se estima que esta fuente de error afecte a un número alto de casos, pues el prefijado del umbral sería una metodología mucho menos extendida que el ajuste simultáneo no lineal. En todo caso, su incidencia se estima suficiente como para no poder pasar por alto esta fuente de error.

En la Figura 6.45 puede verse que el rango que cubren las desviaciones que esta fuente de error podría generar abarcan una gran proporción del conjunto de evidencias no universales. Esto unido a que tiene un incidencia baja pero no despreciable, convierten a esta fuente de error en relevante.

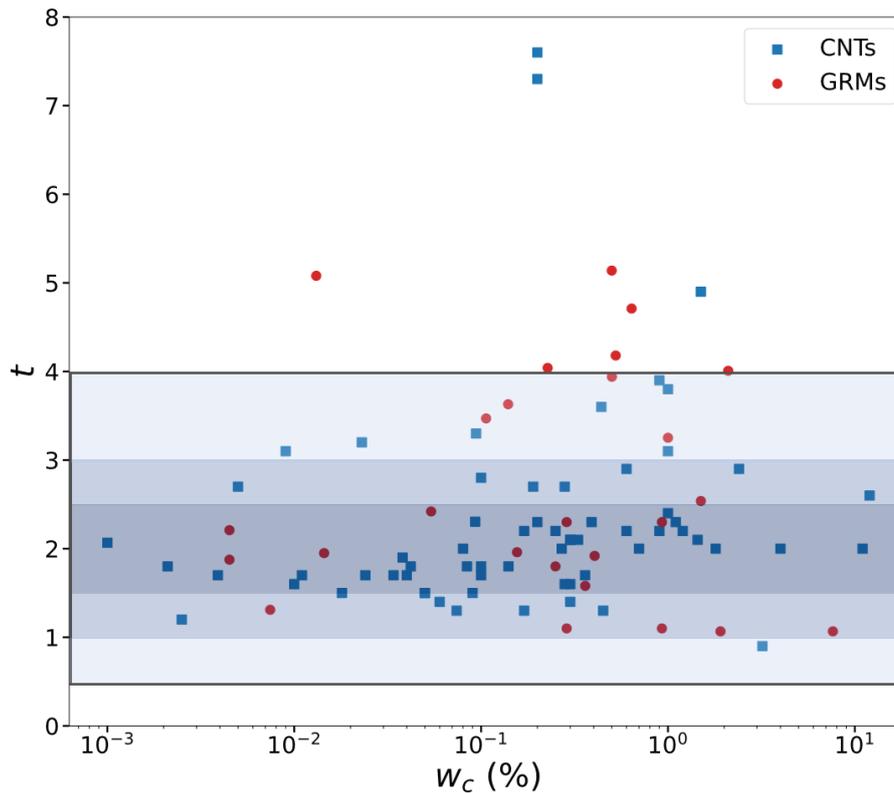


Figura 6.45. Valores experimentales del exponente de transporte y estimación de desviaciones posibles asociadas al efecto de fijar erróneamente el umbral de percolación antes del ajuste de la curva percolativa.

iv Efecto de la anisotropía en la orientación de la nanocarga

Un material presenta anisotropía conductiva cuando la conductividad se comporta como una magnitud tensorial, es decir, toma valores diferentes según la dirección espacial. Si el cociente entre conductividades en diferentes direcciones del espacio no es constante con la concentración, ese material tendrá un exponente de transporte distinto según la dirección del espacio (anisotropía en el exponente de transporte), lo que necesariamente conducirá a un comportamiento no universal.

Como se expuso en la sección 6.2.4, existen razones para pensar que un número nada despreciable de resultados experimentales podrían estar sujetos a anisotropía conductiva, aunque esta no haya sido caracterizada o siquiera comentada en los mismos. A pesar de que los materiales con anisotropía en el exponente de transporte no deberían considerarse en estudios que evalúen la hipótesis de universalidad de dicho exponente, el hecho de que estos materiales no estén en muchos casos correctamente identificados y que su número pueda ser relevante, hace pensar que probablemente hayan acabado en estadísticas como la mostrada en la Figura 6.21.

Estimar los valores de exponente de transporte que pueden llegar a aparecer en materiales con anisotropía en dicho exponente resulta muy complicado, pues dependerá de las características y distribución de la nanocarga, del nivel de anisotropía, de la dirección de la que se obtuvieron los valores

de la curva concentración-conductividad, etc. Por ello, en lugar de realizar cálculos sintéticos, tiene sentido recurrir a los resultados presentados en aquellos pocos artículos donde se han caracterizado correctamente compuestos con la misma combinación nanopartícula-matriz, pero fabricados por metodologías que favorecen en unos casos la isotropía y en otros la anisotropía [154,175,193]. Los resultados de estos artículos muestran variaciones en el exponente de transporte entre el valor del material isótropo y el anisótropo que llegan a ser muy importantes (Δt de -1,2; -3,5 y +0,18, respectivamente).

Los resultados de [7,32] dan cuenta de que las desviaciones del exponente pueden llegar a ser muy altas. Por otro lado, el resto de los valores de la Tabla 6.3 muestran que en materiales anisótropos la distribución de exponentes es amplia y que los valores de exponente en un mismo material anisótropo pueden variar mucho según la dirección en que se mida la conductividad. Todo esto hace pensar en que el uso de exponentes provenientes de materiales anisótropos puede generar exponentes muy alejados del universal.

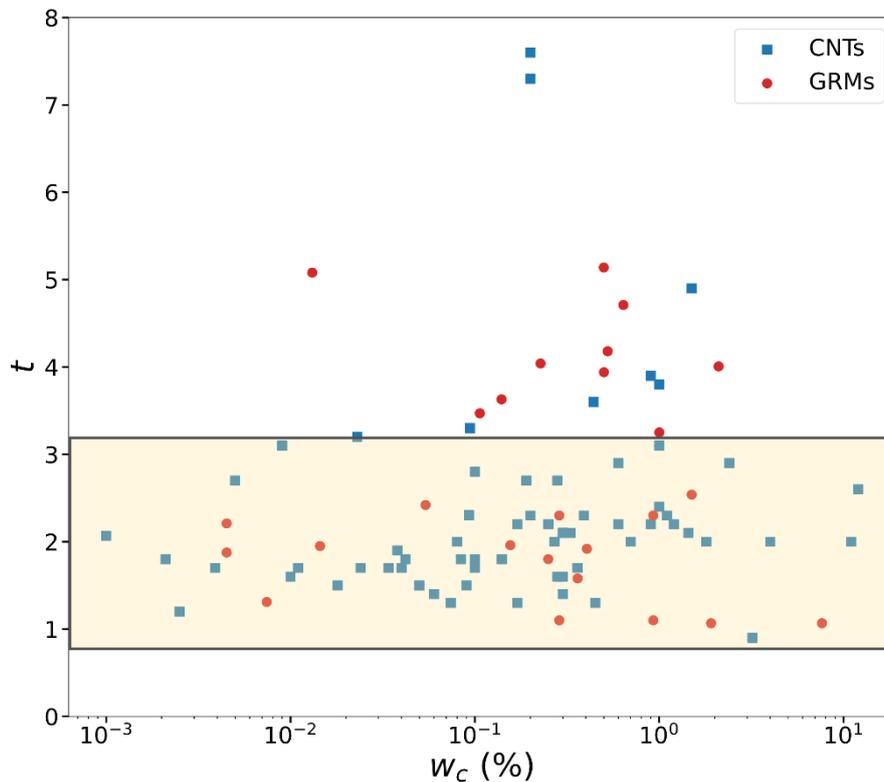


Figura 6.46. Valores experimentales del exponente de transporte y estimación de desviaciones posibles asociadas al efecto de la anisotropía en la orientación de las nanopartículas.

Aunque no podamos plantear ninguna hipótesis robusta de carácter general sobre cómo se distribuyen estos errores en materiales anisótropos, a la luz de los resultados de la Tabla 6.3 donde los exponentes se distribuyen en el intervalo $[0,44; 5,08]$ y existe un ejemplo [175]) donde un material prácticamente universal cuando se fabrica de forma isótropa, en su versión anisótropa se desvía un $\Delta t = -1,2$, puede

parecer incluso conservador emplear esa desviación y considerar que, en un material¹⁹⁶ universal si se fabricase de forma isótropa, podrían observarse exponentes en el rango $2 \pm 1,2$, es decir, que $t \in [0,8; 3,2]$ cuando este fuera anisótropo. Este intervalo, que como ya se ha indicado no proviene de una estimación rigurosa y solo pretende dar un orden de magnitud del posible efecto de la anisotropía, abarca una porción significativa del rango de valores experimentales de exponente observados (como puede verse en la Figura 6.46). Esto hace que sea de gran importancia para los investigadores teóricos descartar la presencia de anisotropía en el exponente antes de incluir un dato en las estadísticas de resultados experimentales que usan para fundar sus teorías. Así mismo, los experimentadores que no puedan descartar la anisotropía de antemano en sus materiales, deberían seguir las recomendaciones dadas en la sección 6.2.4 sobre la caracterización de estos materiales.

v **Caracterización de sistemas con efectos de medio finito relevantes**

Como se ha concluido en la subsección correspondiente (6.2.5) los efectos de medio finito no afectan a la práctica totalidad de resultados experimentales. No obstante, se mencionan en dicha sección un par de tipos de nanocompuestos donde sí es posible que estos efectos sean relevantes y algunas situaciones en que el experimentador debe estar especialmente vigilante para prevenir efectos de medio finito.

Con todo, no se considera una fuente de error relevante a nivel experimental porque su incidencia puede considerarse despreciable.

Finalmente, e incluso cuando su incidencia es muy baja, resulta conveniente que el teórico se asegure de trabajar con datos provenientes de fuentes donde se hayan manejado de forma adecuada los efectos de medio finito, especialmente si provienen de modelos numéricos, cuyos resultados —como hemos visto—, aunque en general robustos, son más susceptibles de problemas con los efectos de medio finito que los resultados experimentales.

vi **Efecto de la variabilidad experimental no reflejada en los datos**

En los nanocompuestos a estudio existen **causas intrínsecas** (son medios desordenados finitos) y **extrínsecas** (asociadas a la materia prima, los procesos de fabricación y caracterización) que pueden producir una importante variabilidad de los valores de conductividad a una determinada concentración.

¹⁹⁶ Entendiendo por material a una determinada combinación de nanopartícula y matriz polimérica.

Pese a que tanto la experiencia del investigador, como los datos propios y de la literatura invitan a pensar que efectivamente los niveles de variabilidad son altos, en la mayoría de artículos no se aporta suficiente **información y datos de la caracterización** como para poder estar razonablemente seguros de que los datos experimentales aportados reflejan la dispersión real del proceso.

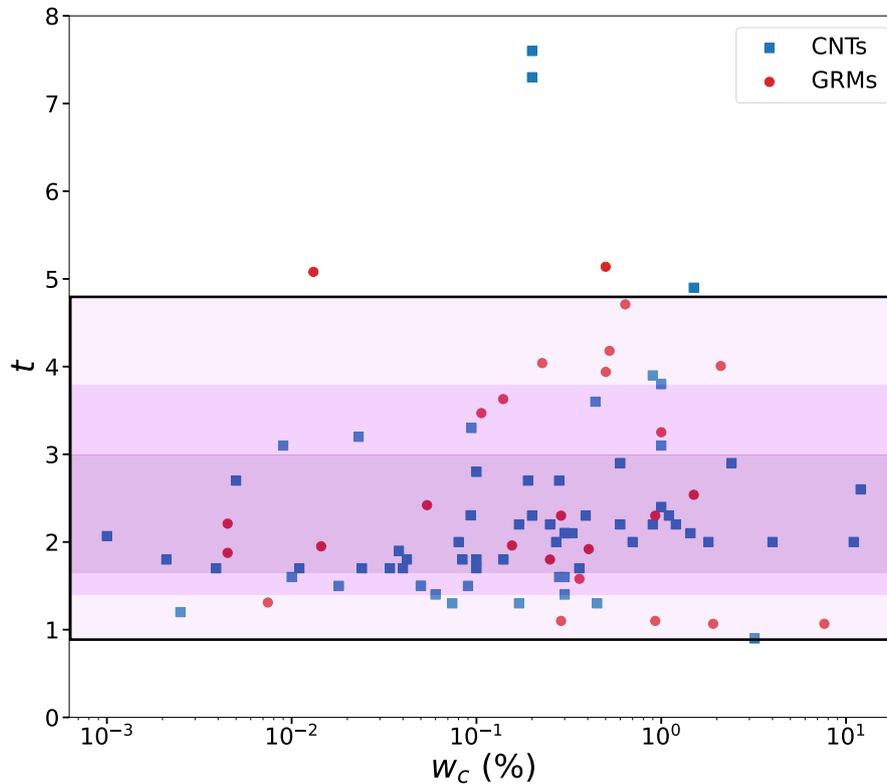


Figura 6.47. Valores experimentales del exponente de transporte y estimación de desviaciones potenciales asociadas al efecto de una variabilidad experimental no adecuadamente reflejada en los datos.

Esto se ha visto, en base a un análisis de los resultados propios (véase sección 6.2.6.ii), que puede conducir a estimaciones del exponente de transporte poco robustas. Concretamente, se ha analizado cómo la variabilidad interlote e intralote presente en los datos propios puede traducirse en dispersión de los valores del exponente de transporte obtenido en tres casos, con número de puntos empleados en el ajuste y extensión del intervalo crecientes. Para el caso **intralote** los resultados no resultaban demasiado preocupantes. Sin embargo, en el caso **interlote** los niveles de dispersión del exponente de transporte son relevantes, alejándose considerablemente del valor de referencia (el que se obtendría si no consideramos de forma explícita la variabilidad existente).

Si a modo de estimación tentativa¹⁹⁷ consideramos que el nivel de dispersión en el exponente obtenido en el análisis de nuestros datos se diera en un material con exponente universal, los valores de exponente que permitirían abarcar el 90% de la distribución (en un intervalo centrado) vienen dados por los percentiles mostrados la **Tabla 6.7**. Son estos intervalos precisamente los que se muestran en la **Figura 6.47**, pues se consideran adecuados de cara a mostrar el efecto que la variabilidad experimental no reflejada en los datos puede llegar a tener. El color de la región es más oscuro cuanto menor sea la estimación del efecto del exponente. No debe olvidarse que ajustes con 3 y 4 puntos son relativamente habituales en la literatura, como ya hemos comentado (véase, por ejemplo, [23,175,194] donde se usan tres puntos en los ajustes).

La región representada en la Figura 6.47 como área donde podrían residir los exponentes experimentales de una material universal con niveles de variabilidad interlote como los observados en nuestros datos experimentales comprende una gran parte del actual paisaje de exponentes.

Cabe reiterar que estos resultados no pueden extrapolarse directamente a la población completa de resultados experimentales, pues la variabilidad experimental de partida es de esperar que varía mucho dependiendo del nanocompuesto, y su efecto en el posterior exponente de transporte dependerá notablemente de las características de los datos a ajustar (rango de concentraciones y de conductividad, número de puntos, etc.). Pero en todo caso, **los resultados obtenidos en la sección 6.2.6** dejan claro que es muy probable que en un buen número de datos experimentales no esté bien reflejada la variabilidad experimental real, y que esto puede conducir a exponentes de transporte poco robustos, que podrían verse modificados de forma notable si se incorporara toda la variabilidad a los datos experimentales. Por tanto esta fuente de error, de ser correctamente tratada, tiene potencial para alterar de forma relevante el actual paisaje de exponentes.

En la subsección 6.2.6 se pueden encontrar **directrices** sobre cómo manejar la variabilidad experimental, tanto desde el punto de vista del experimentador como del teórico.

Tabla 6.7. Percentil 5 y 95 de la distribución de exponentes de transporte obtenida si en un caso con valor de referencia (el que se obtendría si no consideramos de forma explícita la variabilidad existente) universal se diese la misma dispersión que la observada en nuestros datos experimentales.

	$w = [0,4; 0,5; 0,6]$	$w = [0,4; 0,5; 0,6; 0,7]$	$w = [0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8]$
P_5 (si $t_{ref} = \mu = 2$)	0,88	1,39	1,67
P_{95} (si $t_{ref} = \mu = 2$)	4,82	3,82	3,06

¹⁹⁷ Resulta evidente que cada conjunto de materiales y procesos tiene sus particularidades y no podemos hacer una extrapolación directa rigurosa de la variabilidad y los efectos en el exponente observados en nuestros datos a otros casos. Es de esperar que en la literatura haya casos con un menor impacto de esta variabilidad y otros con un mayor impacto.

vii Conclusiones

Entre la lista de factores que inicialmente se consideró que tenían potencial para introducir un error relevante en la determinación del exponente de transporte, podemos distinguir:

- **Cuatro relevantes:**
 - Tres donde tanto la severidad de la fuente de error se estima alta y su incidencia se media o alta:
 - Efecto de los electrodos o sondas de medida.
 - Efecto de la anisotropía en la orientación de la nanocarga.
 - Efecto de la variabilidad experimental no reflejada en los datos.
 - Una donde la severidad es alta, pero la incidencia se espera baja, aunque no depreciable:
 - Efectos de fijar erróneamente el umbral de percolación antes del ajuste.
- **Dos poco relevantes:**
 - Una con una incidencia despreciable:
 - Caracterización de sistemas con efectos de medio finito relevantes.
 - Una con una severidad muy baja en cualquier casuística esperable:
 - Errores asociados al uso de una variable independiente errónea en el ajuste de la curva percolativa.

Los cuatro factores con un impacto significativo **podrían explicar, actuando por separado, una buena parte de la desviación de la universalidad observada en los exponentes de transporte experimentales**. Es decir, que una buena parte de esos resultados podrían corresponderse con materiales que, si se trataran correctamente todas las fuentes de error aquí analizadas, se observara que presentan exponentes universales.

Pero además, es probable que algunos resultados experimentales estén afectados por más de una fuente de error, que en caso de tener **contribuciones alineadas o incluso sinérgicas** podrían generar desviaciones aún mayores.

Estos resultados ponen de manifiesto la **necesidad de un cambio metodológico** a dos niveles:

- En lo que respecta a los **experimentadores**: Aquellos investigadores que, en vistas del análisis de factores de error realizado, ya realicen los experimentos de forma adecuada, deberían mejorar la forma en que se documentan los experimentos, pues a partir de información presentada en los artículos no se consigue, en la inmensa mayoría de casos, seguridad sobre la adecuada realización del trabajo experimental. El resto, que es de esperar que sea un número importante del total, deberían modificar la metodología experimental para cerciorarse de que mitigan el efecto de las fuentes de error analizadas en este capítulo.

- En lo que respecta a los **teóricos**: Deberían de poner en cuestión un buen número de los resultados experimentales disponibles. Por tanto, antes de proponer teorías inspiradas en resultados experimentales, o de usar dichos resultados para confirmar sus teorías, debería asegurarse de que éstos no están afectados por las fuentes de error más relevantes expuestas en este capítulo.

Capítulo 7

CONCLUSIONES GENERALES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

A continuación se expondrán las principales **conclusiones** que puede extraerse de este trabajo. Se estructurarán en torno a los cuatro objetivos definidos al inicio de esta Memoria (sección 1.2), desglosando para cada uno las conclusiones extraídas.

1. Investigar, asimilar y estructurar el estado del arte actual en Teoría de la Percolación aplicada al transporte eléctrico en nanocompuestos conductores de matriz aislante:

- 1) El estudio de las principales monografías y artículos de revisión en Teoría de la Percolación permite concluir que, si bien existen referencias de excelente calidad en la materia, el autor no ha encontrado ninguna que, por contenido y estructura, permita al lector no iniciado en la materia el conseguir una adecuada comprensión de los conceptos fundamentales y el estado del arte en Teoría de Percolación en su aplicación al modelado del transporte en nanocompuestos desordenados. Los principales obstáculos encontrados en las obras existentes son:
 - a. Enfoque muy general y extenso que dificulta a un lector novel, que no cuente con un mentor que lo guíe, el discriminar qué partes le serán más útiles para sus objetivos.
 - b. Las principales monografías en la materia datan de los años 90 y no incluyen los desarrollos de los últimos años que configura el actual estado del arte.
 - c. Las obras que mejor describen el actual estado del arte presuponen un buen conocimiento de los fundamentos de la Teoría de la Percolación, dificultando mucho el seguimiento por lectores no iniciados¹⁹⁸.

¹⁹⁸ Otra dificultad reside en que, como es bastante habitual en general, no solo en esta disciplina, existen variaciones de notación entre obras que pueden dificultar el uso combinado de referencias cuando el lector se acerca por primera vez a la materia.

- 2) Se aprecia en la literatura en nanocompuestos desordenados de corte experimental donde se aplican ideas o leyes provenientes de la Teoría de la Percolación, con bastante frecuencia, un aparente desconocimiento de los fundamentos de esta que lleva a usos e interpretaciones dudosas. En la literatura numérica se aprecia mejor dominio de la teoría. Pero incluso en esta, se percibe de forma bastante frecuente un desconocimiento de los últimos resultados (publicados hace más de una década) sobre el efecto túnel y sus posibles implicaciones en cuanto a no universalidad del exponente de transporte.

- 3) Se ha elaborado un documento (Capítulo 3) que introduce, en primer lugar, y sin asumir ningún conocimiento previo en el tema, los **fundamentos de la Teoría de la Percolación**, para después profundizar en aquellos aspectos de la Teoría más relevantes para entender el **actual estado del arte**. Se presenta dicho estado del arte prestando una especial atención a al comportamiento del exponente de transporte. Una conclusión fundamental de esta parte es que, al contrario de lo que se creyó durante bastante tiempo¹⁹⁹, no hay razones teóricas para pensar que el efecto túnel pueda conducir a no universalidades del exponente de transporte en un entorno suficientemente próximo al umbral de percolación en sistemas 2D o 3D.

Este capítulo, además de ser útil para comprender las secciones posteriores de la Memoria, pretende ser un **material didáctico** que permita a investigadores experimentales en nanocompuestos desordenados alcanzar una buena comprensión de la teoría, y a investigadores con una mayor inclinación a la teoría iniciarse en el estudio de las propiedades percolativas de nanocompuestos desordenados.

La selección de contenidos, la forma en que se organizan, el tono de la redacción y los materiales gráficos elaborados, se guían todos por ese fin didáctico.

2. Desarrollo de un modelo numérico para los medios de interés que permita el estudio de la influencia en el comportamiento eléctrico de los parámetros claves que definen estos nanocompuestos. En particular, las cuestiones geométricas y dinámicas más dependientes de la procesabilidad de los mismos, que son las de mayor interés práctico.

- 1) Se discuten y establecen en base a las características de los medios a modelar y las evidencias presentes en la literatura unas **hipótesis básicas para el modelado numérico**:
 - a. Como un modelo adecuado para capturar los rasgos geométricos fundamentales de materiales grafénicos y nanotubos (incluidas nanofibras) se opta por partículas elípticas.

¹⁹⁹ Como se comentaba anteriormente, es muy habitual encontrar artículos recientes que aún achacan al efecto túnel las no universalidades observadas en sus resultados experimentales o numéricos, prueba del desconocimiento del actual estado del arte.

- b. El transporte se considera dominado por los contactos entre partículas, cuya resistencia en los medios que nos ocupan es, de forma general, mucho más alta que la resistencia eléctrica de la conducción a través de las partículas.
 - c. Se opta por un medio 2D por su adecuación para representar nanocompuestos *thin films*, permitiendo obtener además conclusiones cualitativas que muy probablemente puedan extenderse a 3D (pues esto es un patrón bastante robusto en teoría de la percolación), al mismo tiempo que reduce las exigencias de cómputo²⁰⁰.
- 2) Las *condiciones de frontera libre* empleadas se prueban adecuadas para medios con las dimensiones empleadas en esta Tesis y con números de realizaciones en el orden de lo aquí expuesto.
 - 3) El empleo de una **estrategia escalonada de condiciones necesarias** de intersección entre partículas con orden creciente de restricción y coste computacional hasta llegar a la condición exacta (necesaria y suficiente) permite optimizar de forma importante el coste computacional. Concretamente, permite reducir, en medios densamente poblados, en dos órdenes de magnitud el número de ejecuciones de la condición exacta de intersección entre elipses (la operación repetitiva más costosa de todo el código).
 - 4) En lo que respecta al cálculo de la **distancia mínima entre elipses** (necesaria para la asignación de resistencias entre partículas en base al efecto túnel), el **método de Rimón y Boyd** que convierte el problema en uno de autovalores es aproximadamente 30 veces más rápido que emplear métodos iterativos publicados en la literatura (que, además, por su naturaleza iterativa presentan otros problemas). Esto representa una reducción del tiempo de cómputo del código encargado de la generación y caracterización geométrica del medio de alrededor de un 75%.
 - 5) Se ha podido constatar que en este tipo de simulaciones el coste computacional recae prácticamente en su totalidad en la generación de la geometría. La resolución del problema de transporte, con la obtención de la distribución de tensiones y corrientes tiene un coste de alrededor de dos órdenes de magnitud menor que la parte geométrica.
 - 6) La estrategia de generación geométrica y resolución del problema dinámico empleada permite realizar las simulaciones asociadas a las realizaciones más costosas llevadas a cabo en esta Tesis (con hasta 110.000 partículas involucradas) en **tiempos de cómputo** que rondan los 5

²⁰⁰ No obstante, como se explica en la memoria, la extensión del actual código numérico a 3D debería resultar bastante sencilla, pues toda la parte geométrica se puede extender de forma bastante natural a 3D y la parte de resolución del problema dinámico es independiente de la dimensionalidad del medio. Esta extensión a 3D solo implicaría un mayor coste computacional mayor.

minutos y medio²⁰¹. Esto implica que, gracias al diseño del código, pueden realizarse estudios como el presentado en el Capítulo 5, que responden a preguntas abiertas en Teoría de la Percolación, con un PC convencional.

- 7) Puede obtenerse un beneficio notable de la **computación en paralelo** en este tipo de problemas de simulación, incluso si se realiza la paralelización al nivel más alto. Según se disponga de un mayor número de núcleos empezará a ser pertinente hacer una paralelización a un nivel más bajo.
- 8) Con ligeras modificaciones del código de generación de geometrías con hipótesis de **contacto de núcleo blando** (SC), ha podido realizarse una versión del código que emplea la hipótesis de contacto de **núcleo duro con envoltente blanda** (HCSS)²⁰².
- 9) La **representación gráfica**, tanto de la geometría y conectividad del medio, como de las variables de transporte eléctrico, resulta muy útil ya en la fase de desarrollo del código numérico y, sobre todo, facilita el análisis e interpretación de los resultados. Es por ello que el programa de simulación creado incorpora varias opciones de visualización de los medios simulados y sus propiedades.
- 10) El código numérico desarrollado se ha dotado de la capacidad de introducir diferentes **distribuciones de geometría** de las partículas y diferentes distribuciones espaciales y de orientación. Además, se proporciona la posibilidad de trabajar tanto con el caso **SC** como el **HCSS**. Finalmente, el usuario puede introducir la **ley de asignación de resistencia** entre partículas que desee; en el caso HCSS se calcula la distancia mínima entre partículas por si el usuario deseara usar leyes que dependan de esa distancia, como la conducción por efecto túnel (la implementada por defecto en el caso HCSS). Todo esto persigue dar al usuario la suficiente flexibilidad como para representar las características de sus medios reales que, por sus materias primas y métodos de fabricación, pueden tener propiedades muy diversas.

²⁰¹ Por supuesto, los tiempos de cómputo totales dependen del problema simulado. En consecuencia, variando el tamaño del medio, la concentración final objetivo y la distribución de tamaños de partículas podría llegarse a simulaciones con un coste computacional arbitrariamente altos o bajos, sin que eso contradiga lo aquí expuesto.

²⁰² Como se ha explicado en el Capítulo 4, existen metodologías directamente enfocadas al caso HCSS que aportan ciertas ventajas (particularmente para casos con muy alta densidad de partículas), sin embargo aquí se pretendía encontrar una metodología de simulación de ese HCSS partiendo del modelo SC, que era el fundamental para nuestros estudios, y se pudo realizar.

3. Aplicación del modelo numérico a un problema de relevancia en Teoría de la Percolación e interés práctico en el modelado de nanocompuestos: El estudio de la influencia de la relación de aspecto de las partículas (modelado como la excentricidad de partículas elípticas) en la conductividad, el exponente de transporte y en otras propiedades geométrico-dinámicas.

- 1) El código desarrollado permite obtener **umbrales de percolación** en muy buen acuerdo con las estimaciones disponibles en la literatura.
- 2) En el problema analizado se confirma la **universalidad del exponente de transporte**²⁰³.
- 3) El exponente de transporte sufre una evolución, hacia valores mayores del universal, según nos alejamos del umbral de percolación cuando empleamos una definición de concentración basada en el volumen neto normalizado, $(\phi - \phi_c)/\phi_c$. Esta evolución es más rápida cuanto menor sea la excentricidad (o equivalentemente, la relación de aspecto).
- 4) Cuando se emplea una definición de concentración basada en el volumen total de partículas normalizado por el valor umbral, $(\eta - \eta_c)/\eta_c$, el **exponente de transporte** también evoluciona (hacia valores mayores que el universal) con la concentración, pero muestra una **evolución que es invariante con la excentricidad**.
- 5) Bajo esa misma definición de concentración el **prefactor** también evoluciona mostrando invarianza con la excentricidad. En consecuencia, la evolución de la **conductividad efectiva** frente a la concentración se muestra invariante con la excentricidad.
- 6) Esta **invarianza**, también ha sido observada en el caso de los alambres cuasi-unidimensionales, como se reporta en la literatura. Esta geometría se relaciona con la de las elipses pues comparten el caso límite de alta relación de aspecto ($r \rightarrow \infty$), el alambra o aguja sin grosor. Por tanto, la invarianza de la curva $(\eta - \eta_c)/\eta_c$ parece representar un **principio general fundamental** según el cual existen unas propiedades de conectividad universales en estos sistemas percolativos que son independientes de los detalles microscópicos de cada medio.
- 7) La invarianza observada permite que la $\sigma(\eta)$ pueda ser calculada a cualquier excentricidad a partir del conocimiento, por medios experimentales o numéricos, de $\sigma(\eta)$ para una única excentricidad, siempre que se conozcan los umbrales percolación²⁰⁴ del sistema que se usa como referencia y de aquel para el que se desea calcular su $\sigma(\eta)$. Esto implica que se podría evitar la realización de simulaciones numéricas (con costes de computación relevantes) o largas

²⁰³ Este resultado, aunque esperado pues de acuerdo con la Teoría no habría razón para que se violase la universalidad, al no ser un hecho probado formalmente para todas las casuísticas, siempre tiene valor probar que en un problema no estudiado hasta la fecha se verifica la universalidad.

²⁰⁴ La existencia de datos exhaustivos sobre umbrales de percolación en la literatura hace que este último requisito no sea, en general, problemático.

y costosas campañas experimentales en sistemas que contenga nanocargas elípticas o asimilables a esta geometría.

8) Se ha mostrado que además de la invarianza "absoluta" mostrada por las propiedades eléctricas, existen ciertas propiedades geométrico-dinámicas que, cuando se normalizan de forma adecuada, presentan también invarianza con la excentricidad. Esto sugiere, si bien no supone una confirmación rigurosa, que existe una relación causal entre esta **invarianza normalizada** y la "absoluta" observada en las variables eléctricas.

9) Se ha encontrado una relación sencilla de tipo parabólico entre el parámetro topológico fundamental en teoría de la percolación continua, $\langle B_c \rangle$, y la **desviación típica relativa** o **coeficiente de variación de $A_{ex_{rel}}$** ($RSD[A_{ex_{rel}}]$), que depende exclusivamente de los momentos de primer y segundo orden de $A_{ex}(\theta)$.

Esta relación, no reportada hasta este trabajo, probablemente sea consecuencia de propiedades subyacentes de carácter estadístico y/o geométrico, que pueden por tanto ser de interés desde el punto de vista teórico. Esta relación también permite calcular el umbral de percolación a cualquier excentricidad de una forma rápida, sin falta de recurrir a simulaciones de MC, únicamente conociendo $\langle B_c \rangle$ para otras tres excentricidades (resultados que ya están disponibles en la literatura).

4. Realización de una evaluación de los errores que pueden producirse en la obtención experimental del exponente de transporte, una revisión de cómo estos errores pueden modificar el actual paisaje de exponentes de transporte que se emplean para formular teorías, y elaboración de unas directrices para experimentadores y teóricos de cara a mejorar globalmente la metodología.

1) La revisión detallada de la literatura realizada en el marco de esta Tesis pone de manifiesto que, de forma bastante generalizada, se presta una escasa atención al gran número de detalles que permiten la correcta determinación experimental del exponente de transporte. Al mismo tiempo, los investigadores teóricos no parecen discriminar entre trabajos que dan pruebas del uso de una adecuada metodología experimental y aquellos que no las dan.

2) Fruto del análisis de factores con potencial de introducir un error relevante en la determinación del exponente de transporte, existen **4 con un impacto relevante** y **2 con uno poco relevante**.

3) Los cuatro factores con un impacto significativo podrían explicar, actuando por separado, una buena parte de la desviación de la universalidad observada en los exponentes de transporte experimentales. Es decir, que una buena parte de esos resultados podrían corresponderse con materiales que, si se eliminases todas las fuentes de error aquí analizadas, se observara que presentan exponentes universales.

- 4) Como consecuencia de lo anterior, queda clara la necesidad de un **cambio metodológico**:
 - a. En lo que respecta a los **experimentadores**: Aquellos investigadores que, en vistas del análisis de factores de error aquí presentado, ya realicen los experimentos de forma adecuada, deberían mejorar la forma en que documentan los experimentos, pues a partir de información presentada en los artículos no se consigue, en la inmensa mayoría de casos, seguridad sobre la adecuada realización del trabajo experimental. El resto, que es de esperar que sea un número importante del total, deberían modificar la metodología experimental para cerciorarse de que eliminan el efecto de las fuentes de error analizadas en esta Tesis.
 - b. En lo que respecta a los **teóricos**: Deberían de poner en cuestión un buen número de los resultados experimentales disponibles. Por tanto, antes de proponer teorías inspiradas en resultados experimentales, o de usar dichos resultados para confirmar sus teorías, debería verificar que estos no están afectados por las fuentes de error más relevantes expuestas en este capítulo.

Finalmente, en lo que se refiere a **futuros esfuerzos investigadores** sugeridos por la realización de este trabajo, podrían mencionarse los siguientes:

- 1) El estudio realizado sobre nanocargas elípticas ha demostrado la existencia de una invarianza frente a la excentricidad de las propiedades eléctricas. Como ya se sugiere en el artículo que hemos publicado al respecto [10], sería de gran interés el **estudio de otras geometrías que tienen como límite el caso de la aguja sin grosor** para estudiar si la invarianza de la excentricidad se verifica también en estas. Esto podría realizarse de forma relativamente sencilla extendiendo el código numérico aquí desarrollado.
Conviene mencionar, así mismo, que a raíz de la publicación de [10], otros autores han publicado un artículo²⁰⁵, [128], que precisamente estudia una nueva geometría que tiene también como límite de alta relación de aspecto el de la aguja sin grosor, verificándose también en ese caso la invarianza con la relación de aspecto.
- 2) También sería relevante el **estudio de la invarianza observada en sistemas 3D**. Aunque en teoría de la percolación la mayoría de las propiedades observadas en 2D se mantienen en 3D, la confirmación de la conservación de dichas invarianzas en 3D sigue siendo una pregunta abierta de importancia teórica y práctica (no en vano, existen medios de interés práctico que difícilmente pueden ser asimilables a sistemas 2D).
Como se ha explicado en esta Memoria, la extensión del código aquí desarrollado a problemas 3D debería resultar relativamente directa. Habría que lidiar, eso sí, con unas exigencias

²⁰⁵ Este artículo y su versión previa en arXiv, arXiv:2206.02482, citan los resultados de nuestro trabajo como lo que les ha animado a estudiar las mismas propiedades en esta nueva geometría.

computaciones considerablemente mayores, pero que debería de poder solventarse si se dispone de una buena capacidad de computación paralela.

- 3) Además de la invarianza de las propiedades eléctricas o dinámicas, se ha observado una invarianza de ciertas propiedades geométrico-dinámicas, cuando se normalizan convenientemente, que parece razonable que estén detrás de la invarianza dinámica. Sin embargo, **esta relación causal no deja de ser una conjetura que sería pertinente estudiar** en más detalle y, de ser posible, probar rigurosamente.
- 4) Con el código numérico desarrollado en esta Tesis pueden **estudiarse otras físicas** además del transporte eléctrico (como el flujo en medio poroso o el transporte de calor). Existe por tanto una buena oportunidad de aprovechar lo aquí desarrollado para abordar otros problemas de interés práctico tanto en nanocompuestos (por ejemplo, su disipación de calor) como en otros compuestos desordenados (por ejemplo, espumas poliméricas o suelos).
- 5) La relación parabólica detectada en este trabajo entre $\langle B_c \rangle$ y la desviación típica relativa o coeficiente de variación de A_{exrel} ($RSD[A_{exrel}]$), convida a pensar, por su sencillez, en que no es un suceso accidental sino consecuencia de propiedades subyacentes de carácter geométrico y/o estadístico. Por tanto, sería pertinente **un estudio específico de esta cuestión con objeto de entender mejor las causas y hasta qué punto este comportamiento, o similares, se observan en otro tipo de geometrías de inclusión diferentes a la elíptica.**
- 6) Si bien consideramos que el análisis del Capítulo 6 es prueba suficiente de la necesidad de una revisión metodológica por parte de investigadores experimentales y teóricos, también pensamos que el estudio y revisión de errores en la metodología no es algo cerrado. Lo realizado aquí es una primera revisión en detalle que, además de las conclusiones que ya se han podido extraer, busca poner de manifiesto la necesidad de esta **reflexión metodológica**. Por ello, **sería deseable que investigadores experimentales que disponen de la posibilidad de fabricar un gran número de nanocompuestos trataran de extender este análisis**. Sería particularmente interesante en lo tocante al punto de la variabilidad no expresada en los datos (sección 6.2.6 de esta Memoria) y a las características del electrodo (sección 6.2.1 de esta Memoria). Así mismo, también sería deseable esta reflexión porque otros investigadores, en base a su propia experiencia con la fabricación y caracterización de nanocompuestos, podrían identificar fuentes de error no señaladas en este trabajo.

ANEXOS

A. CÁLCULOS ASOCIADOS A LA APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE LOS VOLÚMENES DE EXCLUSIÓN AL CASO DE INCLUSIONES ELÍPTICAS

A.1 Obtención del área de exclusión promedio para las tres excentricidades simuladas numéricamente

A partir de los valores $\langle B \rangle$ obtenidos en las simulaciones de Monte Carlo resulta sencillo estimar el área de exclusión promedio, $\langle A_{ex} \rangle$, aprovechando la bien conocida relación:

$$\langle B \rangle = n \langle A_{ex} \rangle. \quad (\text{A.1})$$

Por tanto, basta representar $\langle B \rangle$ frente a n y los puntos deberían disponerse sobre una recta, cuya pendiente es $\langle A_{ex} \rangle$.

Cuando se ajustan linealmente los pares $(n, \langle B \rangle)$ para las tres excentricidades estudiadas en más detalle en esta Tesis, en los tres casos se obtiene un $r^2 \approx 1$ y una ordenada en el origen prácticamente nula. Los valores de $\langle A_{ex} \rangle$ obtenidos del ajuste normalizados por A_{ellip} , junto con sus intervalos de confianza, se muestran en Tabla A.1.

$\langle A_{ex} \rangle$ depende del tamaño de las elipses empleadas en el cálculo. Dado que nosotros estamos interesados en comparar resultados provenientes de simulaciones que emplean diferentes tamaños de elipse, emplearemos la versión normalizada $\langle A_{ex} \rangle / A_{ellip}$ a efectos de comparación, que solo depende de la excentricidad de las elipses.

Como se recoge en la Tabla A.1, estos resultados están en buen acuerdo con los que se obtienen cuando para calcular $\langle A_{ex} \rangle$ se emplea la expresión analítica válida para dos cuerpos convexos cualesquiera [210]:

$$\langle A_{ex} \rangle = (A_1 + A_2) + \frac{s_1 s_2}{2\pi}, \quad (\text{A.2})$$

donde s_1 y s_2 representan la longitud de los contornos de ambas partículas.

Tabla A.1. Valores de $\langle A_{ex} \rangle / A_{ellip}$ obtenidos a partir de las simulaciones de MC para elipses (primera fila) comparados con los valores procedentes de dos cálculos puramente geométricos: la relación analítica dada por la Ec. A.2 (segunda fila) y la integración numérica de la expresión dada en la Ec. A.14.

Excentricidad (Relación de Aspecto)	0 (1)	0,99 (~7)	0,99875 (~20)
$\langle A_{ex} \rangle / A_{ellip}$	3,989	8,139	18,31
[a;b] 95% I.C.	[3.978; 4,001]	[8,129; 8,148]	[18,29; 18,32]
$\langle A_{ex} \rangle_{analítica} / A_{ellip}$	4	8,078	18,37
$\langle A_{ex} \rangle / A_{ellip}$ a partir de la Ec. A.14	4,000	8,078	18,37

A.2 Obtención de una expresión explícita para el área de exclusión

$A_{ex}(\theta)$ ha sido obtenido para geometrías 2D como rectángulos y rectángulos con tapas en forma de circunferencia (normalmente llamados *capped cylinders* en inglés) [115]. En el caso de elipses, sin embargo, no se ha encontrado ningún trabajo que proporcione una expresión explícita para $A_{ex}(\theta)$. En [133] se ha proporcionado una expresión para el caso de volúmenes de exclusión en esferoides (3D), pero donde las dependencias entre $\langle V_{ex} \rangle$ y θ se hayan encapsuladas en expresiones bastante complejas que dificultan la interpretabilidad.

Dado que la estrategia más evidente de extender el procedimiento de Balberg et al. [1] no es fácilmente aplicable al caso de inclusiones elípticas por la complejidad de la curva descrita por el centro de la segunda partícula (véase Figura 5.8), se optó por otra alternativa.

Partiendo del trabajo de Mack [172,210], quien encontró una expresión para el área de exclusión entre dos cuerpos convexos cualesquiera, se desarrolló y particularizó dicha expresión para el caso de inclusiones elípticas²⁰⁶.

Tal y como se desarrolla en [210], el área de exclusión entre dos inclusiones convexas, puede expresarse como:

$$A_{ex}(\theta) = A_1 + A_2 + \int p'_2 ds_1, \quad (A.3)$$

²⁰⁶ Nótese que Mack estaba interesado en obtener una expresión para $\langle A_{ex} \rangle$ y consiguió demostrar que en casos isotrópicos el resultado de promediar para las diferentes orientaciones la integral presente en la Ec. A.3 no depende de los detalles particulares de p'_2 , permitiendo obtener la relación sencilla y general —válida para dos cuerpos convexos cualesquiera—mostrada en la Ec. A.2.

donde p'_2 representa la distancia entre el centro de la segunda inclusión y la recta tangente común a ambas inclusiones, y ds_1 representa un elemento diferencial de longitud del contorno de la primera inclusión (véase Figura A.1).

La situación representada en [210] particularizada para el caso de dos elipses idénticas se muestra en la Figura A.1, donde una de las dos elipses se orienta paralela al eje horizontal (lo que no supone pérdida de generalidad), y la segunda se encuentra girada un ángulo θ respecto a la primera. Esta representación se inspira también en la empleada para esferoides en [133]²⁰⁷.

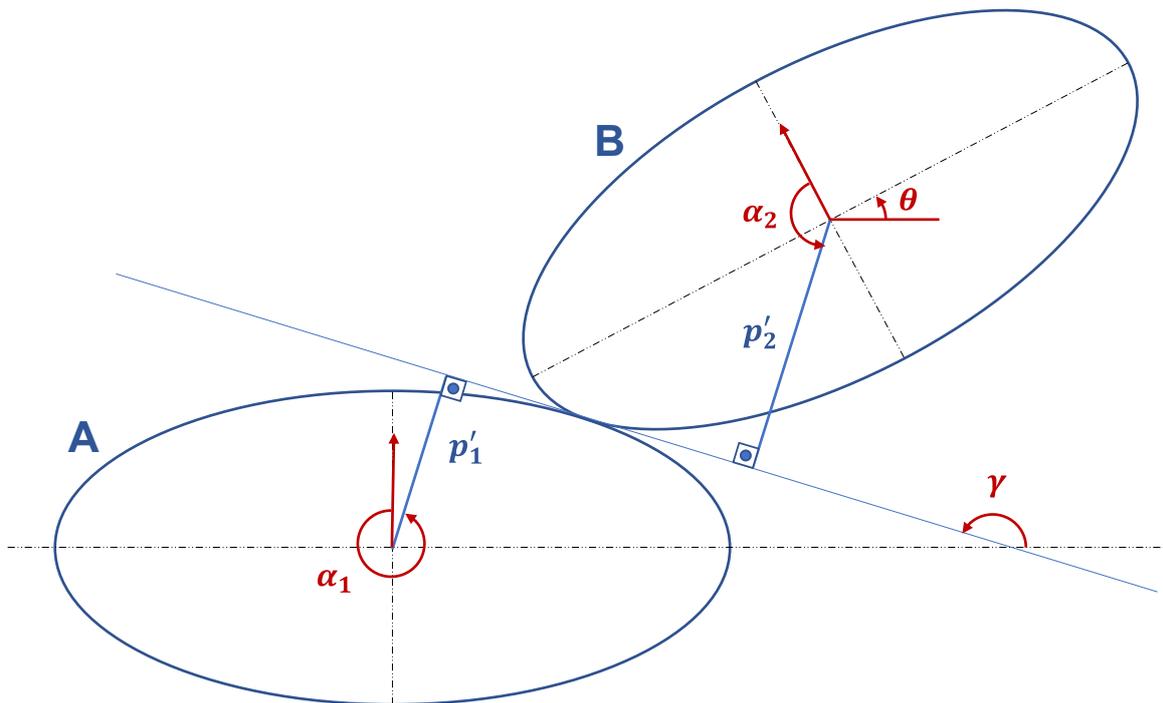


Figura A.1. Representación de dos inclusiones elípticas idénticas tangentes, donde se muestran las relaciones geométricas necesarias para particularizar la Ec. A.3 al caso bajo estudio.

Se tratará a continuación de obtener una expresión para $A_{ex}(\theta)$ donde se explicita la dependencia entre A_{ex} y θ para el caso de inclusiones elípticas idénticas. A partir de la Figura A.1, aplicando simples relaciones geométricas puede obtenerse que:

$$p'_1 = a \sqrt{1 - e^2 \cos^2 \alpha_1} \quad (\text{A.4})$$

²⁰⁷ En [133], Ambrosetti et al. persiguen obtener el volumen de exclusión promedio en esferoides, no el valor de $A_{ex}(\theta)$ en sí mismo. Por otro lado, la metodología que ellos emplean, aunque similar a la aquí presentada, es diferente. La suya se basa en los trabajos de Isihara [220,221] que tienen un enfoque más abstracto que el empleado por Mack.

$$p'_2 = a \sqrt{1 - e^2 \cos^2 \alpha_2}, \quad (\text{A.5})$$

donde a es el semieje mayor de la elipse.

Por otro lado, también fruto de relaciones geométricas básicas:

$$\theta + \alpha_2 + \pi = \alpha_1 \quad \Rightarrow \quad \cos^2 \alpha_2 = \cos^2(\alpha_1 - \theta) \quad (\text{A.6})$$

Por tanto, volviendo a Ec. A.3 y substituyendo Ec. A.4, Ec. A.5 y Ec. A.6, se obtiene:

$$\begin{aligned} A_{ex}(\theta) &= 2A + \int p'_2 ds_1 = 2A + \int a \sqrt{1 - e^2 \cos^2(\alpha_2)} ds_1 \\ &= 2A + \int a \sqrt{1 - e^2 \cos^2(\alpha_1 - \theta)} ds_1 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Ahora, se tratará de expresar todos los elementos del integrando como una función de α_1 , la variable de integración, y θ y e , parámetros de la integral.

Para empezar, el elemento infinitesimal de longitud sobre el contorno puede expresarse como:

$$ds_1 = \sqrt{1 + \tan^2(\gamma)} dx = \frac{dx}{\cos \gamma} \quad (\text{A.8})$$

Se necesita ahora una forma de relacionar las variables x e γ .

La pendiente de la recta tangente a una elipse con centro en el origen, orientación horizontal, semieje mayor, a , y semieje menor, b , en un punto (x, y) viene dada por: $y' = \frac{b^2 x}{a^2 y}$.

Por otro lado, combinando la anterior expresión con la bien conocida relación $\tan \gamma = y'$, se obtiene:

$$\tan^2 \gamma = (y')^2 = \frac{b^4 x^2}{a^4 y^2} = \frac{x^2/a^4}{(1 - x^2/a^2) 1/b^2} = \frac{b^2}{a^2} \frac{1}{\frac{a^2}{x^2} - 1} \quad (\text{A.9})$$

Tras algunas manipulaciones algebraicas, puede obtenerse:

$$x^2 = \frac{a^2}{1 + \frac{b^2}{a^2 \tan^2 \gamma}} \quad \Rightarrow \quad x = \pm \sqrt{\frac{a^2}{1 + \frac{b^2}{a^2 \tan^2 \gamma}}} \quad (\text{A.10})$$

Tomando derivadas a ambos lados en la Ec. A.10, se tiene:

$$dx = \frac{d}{d\gamma} \left(\pm \sqrt{\frac{a^2}{1 + \frac{b^2}{a^2 \tan^2 \gamma}}} \right) d\gamma \quad (\text{A.11})$$

De nuevo, operando sobre la Ec. A.11 y aprovechando relaciones trigonométricas básicas, se obtiene:

$$dx = \frac{b^2 \cos \gamma}{a(1 - e^2 \cos^2 \gamma)^{3/2}} d\gamma \quad (\text{A.12})$$

Finalmente, substituyendo la Ec. A.12 en Ec. A.8, se consigue:

$$ds_1 = \sqrt{1 + \tan^2(\gamma)} dx = \frac{dx}{\cos \gamma} = \frac{b^2}{a(1 - e^2 \cos^2 \gamma)^{3/2}} d\gamma \quad (\text{A.13})$$

Substituyendo la Ec. A.13 en la Ec. A.7, se obtiene la expresión final para $A_{ex}(\theta)$, aprovechando que $\gamma = \pi + \alpha_1$:

$$A_{ex}(\theta) = 2A + b^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\alpha_1 - \theta)}}{(1 - e^2 \cos^2 \alpha_1)^{3/2}} d\alpha_1 = 2A + \int_0^{2\pi} \frac{\rho(\alpha_1)^3}{\rho(\alpha_1 - \theta)} d\alpha_1 \quad (\text{A.14})$$

donde $\rho(x) = \frac{b}{\sqrt{1 - e^2 \cos^2(x)}}$, es decir, la ecuación en coordenadas polares de una elipse con centro en el origen y orientación horizontal.

Se trató de resolver la integral que aparece en la Ec. A.14 **analíticamente**, por medio de diferentes cambios de variable y revisando tablas integrales, sin éxito. También se probaron herramientas de integración simbólica como *WolgramAlpha* y *SymPy* sin obtener resultados satisfactorios. Es posible que esta integral no admita una solución en términos de funciones elementales de los parámetros e y θ .

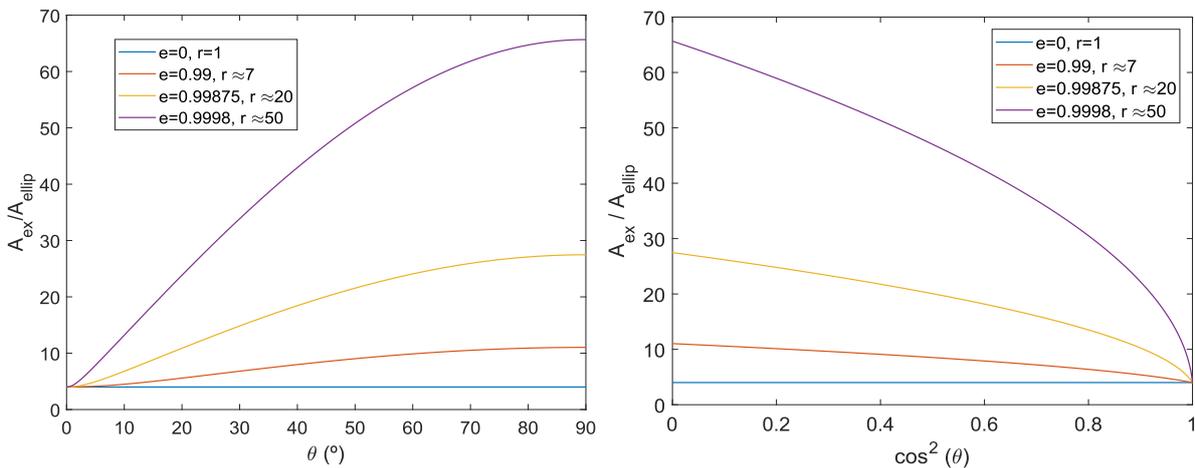


Figura A.2 (Izquierda) $\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}$ como función de θ para diferentes excentricidades. (Derecha) $\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}$ como función de $\cos^2(\theta)$.

Dado que no fue posible resolverla analíticamente, se **resolvió numéricamente** con **dos objetivos**: en primer lugar, tratar de comprobar si Ec. A.14 era correcta y, en segundo, ver si se podían observar dependencias interpretables entre A_{ex} y θ analizando la curva $A_{ex}(\theta)$ resultante de la integración

numérica. Los resultados obtenidos pueden verse en la Figura A.2 (Izquierda); se ha normalizado por el área de la elipse en cada caso, porque de lo contrario la representación conjunta sería poco informativa.

Para el **primer objetivo** mencionado, el comprobar si la Ec. A.14 era correcta, dado que en la literatura no se dispone de valores de $A_{ex}(\theta)$ para elipses, se decidió optar por una comprobación indirecta: se obtuvieron los valores de $\langle A_{ex} \rangle$ a partir de la solución numérica de la Ec. A.14 y se compararon con los proporcionados por Ec. A.2. Como puede verse en la Tabla A.1, los resultados obtenidos por ambos métodos son concordantes. Esta concordancia, evidentemente, es una condición necesaria para que la Ec. A.14 sea correcta, pero no suficiente; no obstante, sí parece un indicio razonablemente fuerte de que la expresión obtenida para $A_{ex}(\theta)$ es correcta.

Un comentario importante en lo tocante a la integración numérica de la Ec. A.14 es que cuando $\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$ y $e \rightarrow 1$ la forma del integrando tiende a una función prácticamente constante en todo el dominio salvo en el entorno de los puntos $\alpha_1 = 2\pi k, k \in \mathbb{Z}$, donde se generan unos montículos o picos, montículos que además son más pronunciados cuanto más nos acercamos a los límites mencionados anteriormente²⁰⁸ (aunque siempre acotados si $e < 1$; algo siempre cierto para elipses). Como consecuencia de esto, es importante concentrar un número alto de puntos en torno a esos picos en la discretización empleada para la integración numérica. Esto implica, si se toman puntos equiespaciados en el intervalo de integración, que será necesario un número alto de puntos y asegurar que se ha alcanzado la convergencia en el proceso de integración. En nuestros cálculos concretos se comprobó que con 500 puntos en el intervalo de integración era posible conseguir la convergencia hasta en el caso más desfavorable calculado²⁰⁹ ($e = 0,999$; $r = 100$). Otra opción, dada la forma de la función integrando, es realizar un muestreo no equiespaciado, concentrando una mayor densidad de puntos en el intervalo de α_1 donde la función varía más rápidamente, es decir, la zona en torno a los picos.

En esta línea, merece la pena comentar también que es posible derivar una expresión alternativa²¹⁰ para $A_{ex}(\theta)$ que termina dependiendo nuevamente de una integral que no hemos sido capaces de resolver analíticamente y que conduce a los mismos resultados que la Ec. A.14²¹¹, pero que para

²⁰⁸ Es decir, según $\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$ y $e \rightarrow 1$.

²⁰⁹ Si se hiciesen cálculos para excentricidades mayores, podría ser necesario un mayor número de puntos. Como ya se ha indicado, es importante comprobar siempre la convergencia de la integración numérica.

²¹⁰ Esta expresión alternativa para $A_{ex}(\theta)$ fue obtenida por Pablo García Alonso (en la actualidad miembro del equipo de Inteligencia Artificial de ArcelorMittal Global R&D) tras una discusión que iniciamos sobre la integrabilidad analítica y simbólica de la Ec. A.14. Su método, de notable elegancia, se basa en dos ideas: la transformación, por medio de un escalado direccional, de una de las elipses en una circunferencia, y el cálculo posterior del área de exclusión haciendo uso de un resultado en geometría diferencial publicado por Peano a finales del siglo XIX que permite calcular el área barrida por un segmento tendido entre dos curvas que comparten parametrización siempre que se cumplan ciertas condiciones [222,223].

²¹¹ Obviamente cuando se realiza correctamente la integración numérica de ambas. Es decir, cuando se consigue la convergencia.

conseguir la convergencia de la integración numérica cuando $\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$ y $e \rightarrow 1$, requiere un número mucho menor de puntos que la primera:

$$\begin{aligned}
 A_{ex}(\theta) &= \\
 &= 2A + ab \int_0^{2\pi} \sqrt{r^2 + \cos^2\theta(1 - r^2) + \sin^2\theta \left(\frac{1}{r^2} - r^2\right) \cos^2\alpha + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r} - r\right) \sin 2\theta \sin 2\alpha} \, d\alpha = \\
 &= 2A + ab \int_0^{2\pi} \sqrt{\cos^2\theta + \frac{\sin^2\theta}{2} \left[\left(r^2 + \frac{1}{r^2}\right) + \left(r^2 - \frac{1}{r^2}\right) \cos 2\alpha \right] - \frac{1}{2}\left(r - \frac{1}{r}\right) \sin 2\theta \sin 2\alpha} \, d\alpha
 \end{aligned} \tag{A.15}$$

En términos prácticos, en casos con relaciones de aspecto muy altas (por dar un rango aproximado: $r > 5.000$) donde la Ec. A.14 requiere un número muy alto de puntos para converger (superior a 10.000 puntos), la integración numérica de Ec. A.15 es mucho más rápida, y puede ser ventajosa, especialmente en aquellos casos en que sea necesario calcular un gran número de $A_{ex}(\theta)$, como por ejemplo para realizar gráficas como las de la Figura A.2 (Izquierda). No obstante, en casos con $r > 5.000$ se puede emplear la expresión para el caso límite del volumen de exclusión de un segmento ($4a^2 \sin \theta$) con un error despreciable, y por tanto esa sería probablemente la opción más eficiente en términos de tiempo de cómputo.

En segundo lugar, con el objeto de encontrar relaciones interpretables para $A_{ex}(\theta)$, se analizan los resultados de la Figura A.2 (Izquierda). El resultado para discos ($e = 0$) es 4,000 e independiente de la orientación, lo que coincide con el comportamiento esperado. Las curvas son monótonas y sus valores se ven incrementados con la excentricidad, de nuevo en línea con el comportamiento esperado.

Al intentar ajustar las curvas mostradas en la Figura A.2 (Izquierda) por diferentes leyes simples, se observó que podían ser ajustadas razonablemente bien por un polinomio de segundo orden en θ , excepto en los límites del intervalo, es decir, cerca de 0 y cerca de $\pi/2$. Dado que no se encontró un ajuste que fuera bueno en todo el intervalo, se optó por aplicar transformaciones al eje horizontal, con el objeto de revelar alguna relación simple con $A_{ex}(\theta)$.

Al probar con $\cos^2(\theta)$ se obtuvieron las curvas mostradas en Figura A.2 (Derecha), que claramente se asemejan a la curva trazada por funciones del tipo raíz cuadrada.

Entonces, inspirados por el integrando de la Ec. A.14, se aplicó la siguiente transformación de la variable independiente: $u = \sqrt{1 - e^2 \cos^2(\theta)}$. Esta transformación conduce a la relación funcional mostrada en la Figura A.3 (Izquierda) que es una recta casi perfecta; solo alejándose del comportamiento lineal ligeramente en el extremo inferior del intervalo de la variable independiente.

Para asegurar que incluir dentro de la transformación la excentricidad tenía un efecto relevante, se probó también la transformación: $u = \sqrt{1 - \cos^2(\theta)}$, que resulta en una pérdida significativa de

linealidad como puede observarse en la Figura A.3 (Derecha). Esto prueba que es relevante incluir la excentricidad, incluso cuando en todos los casos representados, la excentricidad es muy próxima a 1.

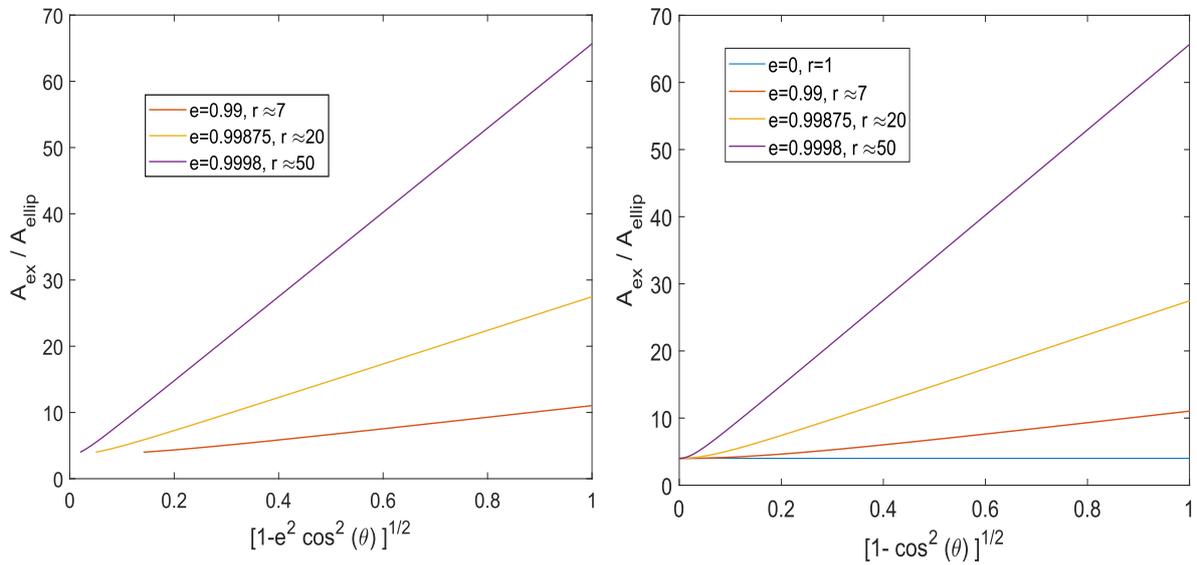


Figura A.3. (Izquierda) $\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}$ como función de $\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\theta)}$ para diferentes excentricidades. El caso $e = 0$ correspondería con un único punto, por lo que no ha sido representado. (Derecha) $\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}$ como función de $\sqrt{1 - \cos^2(\theta)}$.

Cuando las curvas mostradas en la Figura A.3 (Izquierda) son ajustadas por rectas, en todos los casos $r^2 \geq 0,997$, incluso mayor de 0,999 en varios de los casos calculados.

Es decir, que A_{ex} puede ser expresado como

$$\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}(\theta) \approx a(r)\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\theta)} + b(r), \tag{A.16}$$

donde tanto la pendiente de la recta, $a(r)$, y la ordenada en el origen, $b(r)$, serán funciones de la relación de aspecto (o alternativamente, de la excentricidad).

A continuación, empleando Ec. A.14 se calculó $A_{ex}(\theta)$ para un buen número de excentricidades diferentes se ajustó el comportamiento de $A_{ex}(\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\theta)})$ por sendas rectas, y se obtuvo los correspondientes valores de $a(r)$ y $b(r)$. En todos los casos el ajuste lineal fue muy bueno. Los valores de $a(r)$ y $b(r)$ obtenidos pueden verse en la Figura A.4.

En el caso de $a(r)$, sigue de forma prácticamente perfecta una relación lineal con r ($R^2 \approx 1$; véase Figura A.4. Izquierda). Por otro lado, $b(r)$ guarda una relación potencial con la relación de aspecto (véase Figura A.4. Derecha).

Teniendo en cuenta los mejores ajustes para $a(r)$ y $b(r)$, puede expresarse entonces $\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}$ como:

$$\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}(\theta) \approx (1,982 r^{-0,6347} + 2,003) + (1,282 r - 0,8479)\sqrt{1 - (1 - r^{-2}) \cos^2(\theta)} \quad (A.17)$$

que aprovechando la definición de longitud del contorno de una elipse (s_{ellip}), puede expresarse también como:

$$\begin{aligned} \frac{A_{ex}}{A_{ellip}}(\theta) \approx & (1,982 r^{-0,6347} + 2,003) \\ & + (1,282 r - 0,8479) \frac{ds_{ellip}}{d\theta} \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right). \end{aligned} \quad (A.18)$$

Otra forma de expresar la Ec. A.17, sería:

$$\begin{aligned} \frac{A_{ex}}{A_{ellip}}(\theta) \approx & (1,982 r^{-0,6347} + 2,003) \\ & + (1,282 r - 0,8479) \frac{b}{\rho(\theta)} \end{aligned} \quad (A.19)$$

donde, como ya se ha introducido anteriormente, $\rho(\theta) = \frac{b}{\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\theta)}}$, es la ecuación en coordenadas polares de una elipse con centro en el origen y orientación horizontal.

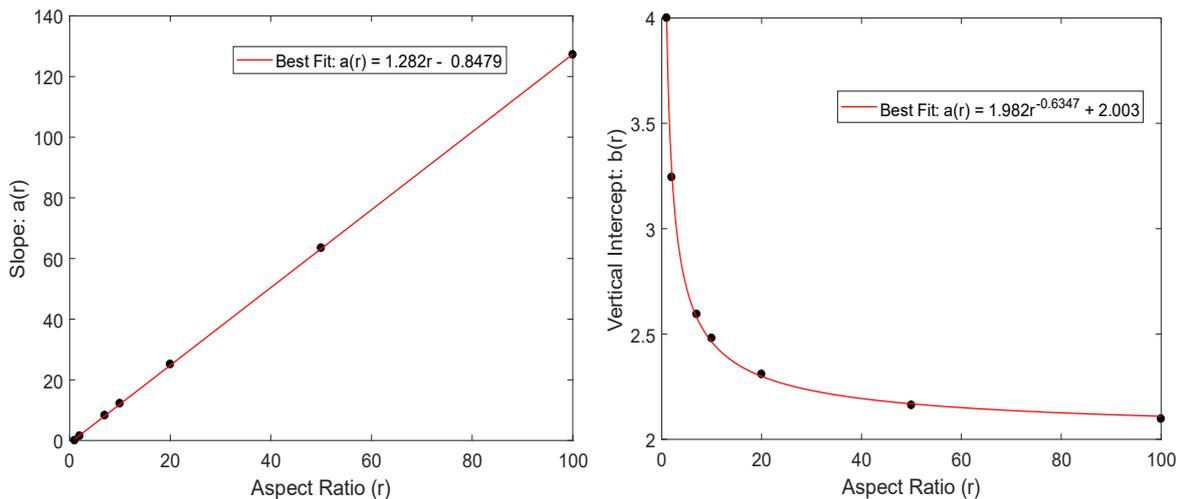


Figura A.4. (Izquierda) Pendiente de la recta obtenida en el ajuste lineal de $\frac{A_{ex}}{A_{ellip}} \left(\sqrt{1 - e^2 \cos^2(\theta)}\right)$, como función de la relación de aspecto. (Derecha) Ordenada en el origen para el mismo ajuste, también como función de la relación de aspecto.

Las Ec. A.16-A.18 proporcionan expresiones relativamente sencillas para estudiar la relación entre $\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}$ y θ y, por tanto, se espera que puedan ser empleadas en el futuro para discutir y explicar el comportamiento de sistemas percolativos con inclusiones elípticas.

A.3 Obtención de la varianza y el coeficiente de variación del área de exclusión relativa y su relación con $\langle B_c \rangle$

El área de exclusión relativa puede definirse como: $A_{ex_{rel}} = \frac{A_{ex}}{A_{ellip}}$. Donde $A_{ex_{rel}}$ puede ser interpretada como una función de una variable aleatoria, θ , y por tanto, como una variable aleatoria en sí misma.

Recordar que todo el análisis planteado en este anexo se circunscribe al caso isotrópico de elipses idénticas con solapamiento.

Partiendo de esto, es posible definir la varianza de dicha variable aleatoria:

$$\begin{aligned} Var[A_{ex_{rel}}] &= E[(A_{ex_{rel}})^2] - \langle A_{ex_{rel}} \rangle^2 = \\ &= \int_0^{\pi/2} \left(\frac{A_{ex}}{A_{ellip}} \right)^2 f_{\theta}(\theta) d\theta - \left(\int_0^{\pi/2} \frac{A_{ex}}{A_{ellip}} f_{\theta}(\theta) d\theta \right)^2, \end{aligned} \quad (A.20)$$

donde si el sistema es isotrópico, $f_{\theta}(\theta) = 1/(\pi/2)$.

En la Ec. A.19 simplemente es necesario introducir la función $\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}(\theta)$ y calcular la integral definida presente en la misma. Una expresión exacta para $\frac{A_{ex}}{A_{ellip}}(\theta)$ es proporcionada en Ec. A.14, sin embargo, la substitución de la misma en Ec. A.19, conduce a una expresión muy compleja con integrales que difícilmente tendrán solución analítica (particularmente la que depende de $(A_{ex}/A_{ellip})^2$). Por ello, las integrales obtenidas a partir de dicha substitución son resueltas numéricamente.

A partir de los valores de la $Var[A_{ex_{rel}}]$, es sencillo obtener la desviación estándar relativa o coeficiente de variación de $A_{ex_{rel}}$, definido como:

$$RSD[A_{ex_{rel}}] = \frac{\sqrt{Var[A_{ex_{rel}}]}}{\langle A_{ex_{rel}} \rangle}. \quad (A.21)$$

En la Figura A.5 se muestra la evolución de $Var[A_{ex_{rel}}]$ y $RSD[A_{ex_{rel}}]$ con la relación de aspecto. Como puede observarse, la RSD muestra una saturación con la relación de aspecto, que recuerda a la estabilización que experimenta la tendencia de reducción de $\langle B_c \rangle$ a relaciones de aspecto altas.

Las comentadas similitudes llevaron a pensar que quizá existiese una relación entre $RSD[A_{ex_{rel}}]$ y $\langle B_c \rangle$, algo que se explorará en más detalle a continuación.

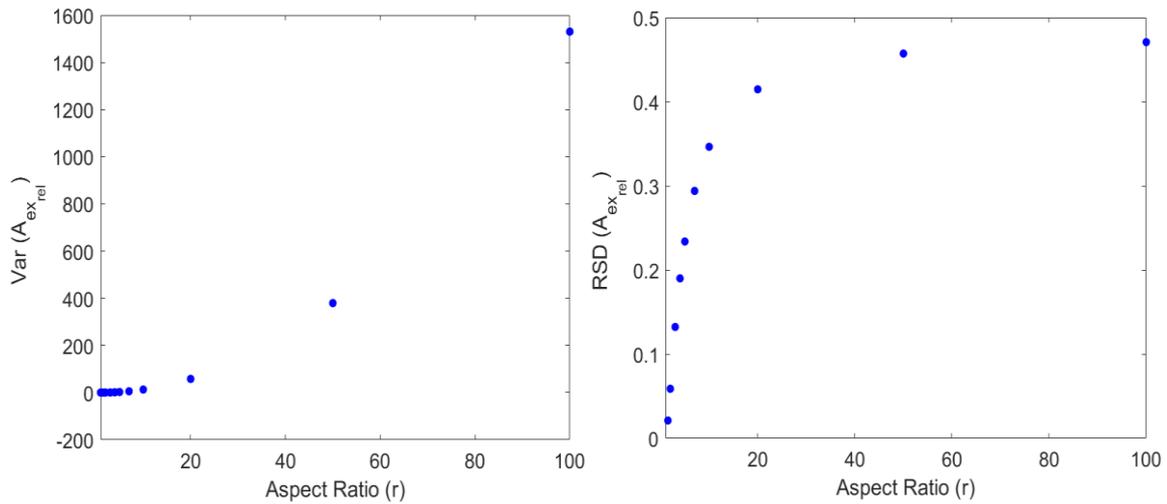


Figura A.5. (Izquierda) $Var[A_{ex_{rel}}]$ para elipses de diferentes relaciones de aspecto. (Derecha) $RSD[A_{ex_{rel}}]$ para elipses de diferentes relaciones de aspecto.

En la Figura A.6 se representan los valores de $RSD[A_{ex_{rel}}]$ frente a los correspondientes $\langle B_c \rangle$ para varias relaciones de aspecto en el intervalo $[1; 500]$.

Los valores de $RSD[A_{ex_{rel}}]$ se obtuvieron siguiendo la metodología ya explicada consistente en la integración numérica de la Ec. A.19.

Por otro lado, los valores de $\langle B_c \rangle$ se obtuvieron de [106], donde una lista muy amplia de casos fueron estudiados. Las simulaciones de MC realizadas en esta Tesis para las excentricidades estudiadas en detalle en el Capítulo 5 ($e = 0$, $e = 0,99$ and $e = 0,99875$) proporcionaron todas ellas valores en perfecto acuerdo con los de [106], lo que permitió considerar fiable dicha fuente, y razonable aprovechar los valores de $\langle B_c \rangle$ para otras relaciones de aspecto, que habían sido calculados en ese trabajo.

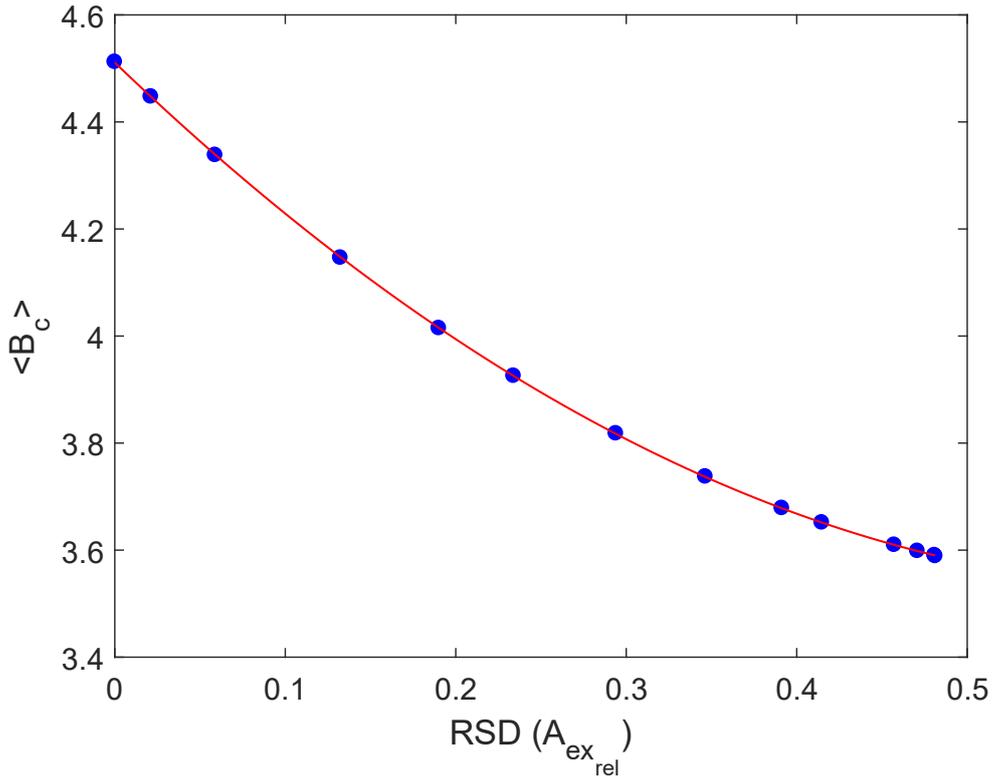


Figura A.6. Relación entre $\langle B_c \rangle$ y $RSD[A_{exrel}]$ para elipses isótropas con solapamiento para un buen número de relaciones de aspecto en el intervalo $[1; 500]$. La línea sólida representa el mejor ajuste parabólico a los datos, que proporciona un RMSE de 0,0008021.

En la Figura A.6 se muestra, así mismo, el ajuste de los datos a través de una ley parabólica, que es casi perfecto ($RMSE = 0,0008$, $R^2 \approx 1$). Por tanto:

$$\langle B_c \rangle = 2,384 \cdot RSD[A_{exrel}]^2 - 3,061 \cdot RSD[A_{exrel}] + 4,511 . \quad (A.22)$$

Esto implica que puede definirse un nuevo parámetro, $\langle \widetilde{B}_c \rangle$, que sería *universal* dentro de las elipses con independencia de su relación de aspecto:

$$\langle \widetilde{B}_c \rangle = \langle B_c \rangle - 2.384 \cdot RSD[A_{exrel}]^2 + 3,061 \cdot RSD[A_{exrel}] = 4,511 = \langle B_c \rangle_{discos} . \quad (A.23)$$

Algunas consecuencias de la existencia de esta relación, nunca reportada hasta la fecha —al menos de acuerdo con el conocimiento del autor y su director—, se discuten en la sección 5.3.4 de esta Memoria.

B. DATOS EXPERIMENTALES DE LA GRÁFICA DE EXPONENTES DE TRANSPORTE

Tabla B.1. Datos empleados para construir la gráfica de evidencias experimentales de exponente de transporte. Cuando no estaba disponible la concentración másica en el artículo, ésta se calculó a partir de la concentración volumétrica recogida en esta tabla (nótese que esto no afecta al valor del exponente). El resto de evidencias experimentales de la gráfica provienen de la referencia [211].

x_c o v_c (%)	w_c (%)	t	Familia Nanopartícula	Fuente
	1,00E-03	2,07	CNTs	[14]
	9,30E-02	2,30	CNTs	[14]
	2,50E-01	1,80	GRMs	[176]
	4,50E-03	1,88	GRMs	[23]
	4,50E-03	2,21	GRMs	[23]
	1,50E+00	2,54	GRMs	[177]
	1,00E+00	3,25	GRMs	[177]
	5,00E-01	5,14	GRMs	[177]
	2,10E+00	4,01	GRMs	[177]
1,40E-01	2,27E-01	4,04	GRMs	[20]
3,80E-01	5,25E-01	4,18	GRMs	[20]
6,00E-02	1,06E-01	3,47	GRMs	[19]
3,50E-01	5,01E-01	3,94	GRMs	[19]
	5,40E-02	2,42	GRMs	[22]
9,00E-02	1,56E-01	1,96	GRMs	[178]
4,60E-01	6,39E-01	4,71	GRMs	[126]
1,50E-01	2,87E-01	2,30	GRMs	[175]
8,50E-01	9,28E-01	1,10	GRMs	[175]
	1,91E+00	1,07	GRMs	[179]
	7,63E+00	1,07	GRMs	[179]
2,45E-01	4,05E-01	1,92	GRMs	[180]
2,20E-01	3,61E-01	1,58	GRMs	[154]
7,50E-02	1,40E-01	3,63	GRMs	[154]
6,60E-03	1,31E-02	5,08	GRMs	[154]
7,80E-03	1,44E-02	1,95	GRMs	[192]
4,00E-03	7,43E-03	1,31	GRMs	[192]

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. P. Feynman, in *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology: Third Edition* (CRC Press, 2012), pp. 3–12.
- [2] S. Temizel-Sekeryan, F. Wu, and A. L. Hicks, *Int. J. Life Cycle Assess.* **26**, 656 (2021).
- [3] Idt. Research, *Graphene Market & 2D Materials Assessment 2024-2034: Technologies, Markets, Players*, 2023.
- [4] S. Duan, K. Yang, Z. Wang, M. Chen, L. Zhang, H. Zhang, and C. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 2187 (2016).
- [5] D. Niu, W. Jiang, G. Ye, K. Wang, L. Yin, Y. Shi, B. Chen, F. Luo, and H. Liu, *Mater. Res. Bull.* **102**, 92 (2018).
- [6] J. Du, S. Pei, L. Ma, and H.-M. Cheng, *Adv. Mater.* **26**, 1958 (2014).
- [7] Y. Liu and S. Wang, in *Polymer-Engineered Nanostructures for Advanced Energy Applications*, edited by Z. Lin, Y. Yang, and A. Zhang (Springer International Publishing, 2017), pp. 337–364.
- [8] A. J. Marsden, D. G. Papageorgiou, C. Vallés, A. Liscio, V. Palermo, M. A. Bissett, R. J. Young, and I. A. Kinloch, *2D Mater.* **5**, 032003 (2018).
- [9] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1486 (2009).
- [10] A. Álvarez-Álvarez, I. Balberg, and J. P. Fernández-Álvarez, *Phys. Rev. B* **104**, 184205 (2021).
- [11] D. G. R. William D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 4th ed. (Wiley, 2012).
- [12] S. Sharma, P. Sudhakara, A. A. B. Omran, J. Singh, and R. A. Ilyas, *Polymers (Basel)*. **13**, 2898 (2021).
- [13] H. Kim, S. Kobayashi, M. A. Abdurrahim, M. J. Zhang, A. Khusainova, M. A. Hillmyer, A. A. Abdala, and C. W. MacOsco, *Polymer (Guildf)*. **52**, 1837 (2011).
- [14] A. J. Wang, K. S. Liao, S. Maharjan, Z. Zhu, B. McElhenny, J. Bao, and S. A. Curran, *Nanoscale* **11**, 8565 (2019).
- [15] P. Liu, Z. Jin, G. Katsukis, L. W. Draushuk, S. Shimizu, C.-J. Shih, E. D. Wetzel, J. K. Taggart-Scarff, B. Qing, K. J. Van Vliet, R. Li, B. L. Wardle, and M. S. Strano, *Science (80-.)*. **353**, 364 (2016).
- [16] T. Ackermann, R. Neuhaus, and S. Roth, *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016).

- [17] I. Balberg, D. Azulay, Y. Goldstein, and J. Jedrzejewski, *Phys. Rev. E* **93**, 1 (2016).
- [18] I. Balberg, *Carbon N. Y.* **40**, 139 (2002).
- [19] N. H. Vo, T. D. Dao, and H. M. Jeong, *Macromol. Chem. Phys.* **216**, 770 (2015).
- [20] M. Yoonessi and J. R. Gaier, *ACS Nano* **4**, 7211 (2010).
- [21] P. Slobodian, P. Riha, and P. Saha, *Carbon N. Y.* **50**, 3446 (2012).
- [22] Y. Lan, H. Liu, X. Cao, S. Zhao, K. Dai, X. Yan, G. Zheng, C. Liu, C. Shen, and Z. Guo, *Polymer (Guildf)*. **97**, 11 (2016).
- [23] H. W. Ha, A. Choudhury, T. Kamal, D. H. Kim, and S. Y. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 4623 (2012).
- [24] S. Vadukumpully, J. Paul, N. Mahanta, and S. Valiyaveetil, *Carbon N. Y.* **49**, 198 (2011).
- [25] A. Plyushch, D. Lyakhov, M. Šimenas, D. Bychanok, J. Macutkevič, D. Michels, J. Banys, P. Lamberti, and P. Kuzhir, *Appl. Sci.* **10**, 1315 (2020).
- [26] S. Zhao, H. Chang, S. Chen, J. Cui, and Y. Yan, *Eur. Polym. J.* **84**, 300 (2016).
- [27] H. Alhumade, A. Yu, A. Elkamel, L. Simon, and A. Abdala, *Express Polym. Lett.* **10**, 1034 (2016).
- [28] N. Yousefi, M. M. Gudarzi, Q. Zheng, S. H. Aboutalebi, F. Sharif, and J.-K. Kim, *J. Mater. Chem.* **22**, 12709 (2012).
- [29] H. Kim and C. W. Macosko, *Polymer (Guildf)*. **50**, 3797 (2009).
- [30] M. Sabzi, L. Jiang, F. Liu, I. Ghasemi, and M. Atai, *J. Mater. Chem. A* **1**, 8253 (2013).
- [31] H. Aldosari, *Graphene Reinforced Polymer Matrix Nanocomposites: Fabrication Method, Properties and Applications* (IntechOpen, Rijeka, 2022).
- [32] S. N. Tripathi, G. S. S. Rao, A. B. Mathur, and R. Jasra, *RSC Adv.* **7**, 23615 (2017).
- [33] C. Zhan, G. Yu, Y. Lu, L. Wang, E. Wujcik, and S. Wei, *J. Mater. Chem. C* **5**, 1569 (2017).
- [34] P. K. Rastogi, V. Ganesan, and S. Krishnamoorthi, *J. Mater. Chem. A* **2**, 933 (2014).
- [35] I. Balberg, *Phys. Rev. B* **33**, 3618 (1986).
- [36] V. B. Mohan, K.-T. Lau, D. Hui, and D. Bhattacharyya, *Compos. Part B Eng.* **142**, 200 (2018).
- [37] Z. Yu, L. Li, Q. Zhang, W. Hu, and Q. Pei, *Adv. Mater.* **23**, 4453 (2011).
- [38] M. B. Jakubinek, B. Ashrafi, Y. Zhang, Y. Martinez-Rubi, C. T. Kingston, A. Johnston, and B. Simard, *Compos. Part B Eng.* **69**, 87 (2015).
- [39] H. Hu, G. Zhang, L. Xiao, H. Wang, Q. Zhang, and Z. Zhao, *Carbon N. Y.* **50**, 4596 (2012).

- [40] M. B. Bryning, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, and A. G. Yodh, *Adv. Mater.* **17**, 1186 (2005).
- [41] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer, M.-K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, *Compos. Sci. Technol.* **64**, 2309 (2004).
- [42] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci.* **36**, 638 (2011).
- [43] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* **35**, 1350 (2010).
- [44] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 491 (2008).
- [45] C. S. Boland, U. Khan, C. Backes, A. O'Neill, J. McCauley, S. Duane, R. Shanker, Y. Liu, I. Jurewicz, A. B. Dalton, and J. N. Coleman, *ACS Nano* **8**, 8819 (2014).
- [46] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 563 (2008).
- [47] S. K. Tiwari, S. Sahoo, N. Wang, and A. Huczko, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **5**, 10 (2020).
- [48] W. S. J. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
- [49] R. Shoukat and M. I. Khan, *Microsyst. Technol.* **27**, 4183 (2021).
- [50] E. Bekyarova, M. E. Itkis, N. Cabrera, B. Zhao, A. Yu, J. Gao, and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5990 (2005).
- [51] P. Won, J. J. Park, T. Lee, I. Ha, S. Han, M. Choi, J. Lee, S. Hong, K.-J. Cho, and S. H. Ko, *Nano Lett.* **19**, 6087 (2019).
- [52] Y. Zhang, H. Li, P. Liu, and Z. Peng, in *2016 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)* (2016), pp. 1–4.
- [53] R. M. Mutiso and K. I. Winey, *Phys. Rev. E* **88**, 032134 (2013).
- [54] S. G. Prolongo, A. Jimenez-Suarez, R. Moriche, and A. Ureña, *Compos. Sci. Technol.* **86**, 185 (2013).
- [55] Y. Wang, J. W. Shan, and G. J. Weng, *J. Appl. Phys.* **118**, 065101 (2015).
- [56] S. Gong, Z. H. Zhu, and S. A. Meguid, *Polymer (Guildf)*. **56**, 498 (2015).
- [57] Y. Wang and G. J. Weng, in *Micromechanics and Nanomechanics of Composite Solids*, edited by S. A. Meguid and G. J. Weng (Springer International Publishing, 2018), pp. 123–156.
- [58] D. Joung and S. I. Khondaker, *Phys. Rev. B* **86**, 235423 (2012).

- [59] S. Gong, Z. H. Zhu, and Z. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 5113 (2017).
- [60] R. M. Mutiso, M. C. Sherrott, A. R. Rathmell, B. J. Wiley, and K. I. Winey, *ACS Nano* **7**, 7654 (2013).
- [61] J. Li and S.-L. Zhang, *Phys. Rev. E* **81**, 1 (2010).
- [62] A. P. Chatterjee, *Phys. Rev. E* **98**, 62102 (2018).
- [63] A. Atashpendar, S. Arora, A. D. Rahm, and T. Schilling, *Phys. Rev. E* **98**, 62611 (2018).
- [64] A. P. Chatterjee and C. Grimaldi, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 145302 (2015).
- [65] M. Zezelj and I. Stanković, *Phys. Rev. B* **86**, 134202 (2012).
- [66] Y. Y. Tarasevich, I. V. Vodolazskaya, A. V. Eserkepov, V. A. Goltseva, P. G. Selin, and N. I. Lebovka, *J. Appl. Phys.* **124**, 145106 (2018).
- [67] N. Johner, C. Grimaldi, I. Balberg, and P. Ryser, *Phys. Rev. B* **77**, 174204 (2008).
- [68] S. Kale, F. A. Sabet, I. Jasiuk, and M. Ostoja-Starzewski, *J. Appl. Phys.* **118**, 154306 (2015).
- [69] I. Taylor-Harrod and A. Nogaret, *Phys. Rev. B* **96**, 024205 (2017).
- [70] I. Balberg, *J. Appl. Phys.* **112**, 066104 (2012).
- [71] T. N. Tallman and H. Hassan, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **31**, 756 (2020).
- [72] A. Sanli and O. Kanoun, *J. Compos. Mater.* **54**, 845 (2019).
- [73] C. O. Callaghan, C. G. Rocha, F. Niosi, H. G. Manning, J. J. Boland, and M. S. Ferreira, *J. Appl. Phys.* **124**, 152118 (2018).
- [74] H. G. Manning, F. Niosi, C. G. da Rocha, A. T. Bellew, C. O'Callaghan, S. Biswas, P. F. Flowers, B. J. Wiley, J. D. Holmes, M. S. Ferreira, and J. J. Boland, *Nat. Commun.* **9**, 3219 (2018).
- [75] C. Gau, C.-Y. Kuo, and H. S. Ko, *Nanotechnology* **20**, 395705 (2009).
- [76] A. Celzard, E. McRae, J. F. Marêché, G. Furdin, and B. Sundqvist, *J. Appl. Phys.* **83**, 1410 (1998).
- [77] S. Paschen, M. N. Bussac, L. Zuppiroli, E. Minder, and B. Hilti, *J. Appl. Phys.* **78**, 3230 (1995).
- [78] T. A. Ezquerra, M. Kulescza, C. S. Cruz, and F. J. Baltá-Calleja, *Adv. Mater.* **2**, 597 (1990).
- [79] D. J. Griffiths and D. F. Schroeter, *Introduction to Quantum Mechanics*, 3rd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 2018).
- [80] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (2004).
- [81] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).

- [82] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [83] G. Ambrosetti, *On the Insulator-Conductor Transition in Polymer Nanocomposites*, EPFL, 2010.
- [84] I. Balberg, D. Azulay, D. Toker, and O. Millo, *Int. J. Mod. Phys. B* **18**, 2091 (2004).
- [85] N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda, and H. Fukunaga, *Acta Mater.* **56**, 2929 (2008).
- [86] B. Nigro and C. Grimaldi, *Phys. Rev. B* **90**, 094202 (2014).
- [87] W. S. Bao, S. A. Meguid, Z. H. Zhu, and G. J. Weng, *J. Appl. Phys.* **111**, 093726 (2012).
- [88] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Sov. Phys. JETP* **33**, 867 (1971).
- [89] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, and J. S. Langer, *Phys. Rev. B* **4**, 2612 (1971).
- [90] I. Balberg, in *Encyclopedia of Complexity and Systems Science*, edited by R. A. Meyers (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016), pp. 1–43.
- [91] I. Balberg, *J. Appl. Phys.* **128**, 204304 (2020).
- [92] M. Sahimi, *Heterogeneous Materials I: Linear Transport and Optical Properties* (Springer-Verlag, New York, 2003).
- [93] M. Sahimi, *Applications of Percolation Theory* (Taylor and Francis, London, 1995).
- [94] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, London, 2003).
- [95] In *Fractal Geometry* (2003), pp. i–xxvii.
- [96] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3083 (1941).
- [97] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **11**, 45 (1943).
- [98] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **53**, 629 (1957).
- [99] I. Balberg, in *Encyclopedia of Complexity and Systems Science*, edited by R. A. Meyers (Springer, Berlin, Heidelberg, 2020).
- [100] A. G. Hunt and M. Sahimi, *Rev. Geophys.* **55**, 993 (2017).
- [101] F. M. Neri, F. J. Pérez-Reche, S. N. Taraskin, and C. A. Gilligan, *J. R. Soc. Interface* **8**, 201 (2011).
- [102] A. Bunde, W. Dieterich, and E. Roman, *Solid State Ionics* **18–19**, 147 (1986).
- [103] J. Ren, L. Zhang, and S. Siegmund, *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016).
- [104] C. D. Mitescu, M. Allain, E. Guyon, and J. P. Clerc, *J. Phys. A Gen. Phys.* **15**, 2523 (1982).
- [105] M. Sahimi, B. D. Hughes, L. E. Scriven, and H. T. Davis, *J. Phys. C Solid State Phys.* **16**, L521

- (1983).
- [106] J. Li and M. Östling, *Physica A* **462**, 940 (2016).
- [107] M. D. Rintoul and S. Torquato, *J. Phys. A: Math. Gen.* **30**, L585 (1997).
- [108] A R Kerstein, *J. Phys. A: Math. Gen.* **16**, 3071 (1983).
- [109] S.-H. Park, J. Hwang, G.-S. Park, J.-H. Ha, M. Zhang, D. Kim, D.-J. Yun, S. Lee, and S. H. Lee, *Nat. Commun.* **10**, 2537 (2019).
- [110] G R Jerauld, L E Scriven, and H T Davis, *J. Phys. C Solid State Phys.* **17**, 3429 (1984).
- [111] B. I. Halperin, S. Feng, and P. N. Sen, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2391 (1985).
- [112] S. Feng, B. I. Halperin, and P. N. Sen, *Phys. Rev. B* **35**, 197 (1987).
- [113] V. K. S. Shante and S. Kirkpatrick, *Adv. Phys.* **20**, 325 (1971).
- [114] N W Dalton, C Domb, and M F Sykes, *Proc. Phys. Soc.* **83**, 496 (1964).
- [115] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, and N. Wagner, *Phys. Rev. B* **30**, 3933 (1984).
- [116] A. Drory, I. Balberg, U. Alon, and B. Berkowitz, *Phys. Rev. A* **43**, 6604 (1991).
- [117] B I Shklovskii and A L Éfros, *Sov. Phys. Uspekhi* **18**, 845 (1975).
- [118] P.-G. De Gennes, *Recherche* **72**, 919 (1976).
- [119] H E Stanley, *J. Phys. A: Math. Gen.* **10**, L211 (1977).
- [120] P M Kogut and J P Straley, *J. Phys. C Solid State Phys.* **12**, 2151 (1979).
- [121] O. Stenull and H. K. Janssen, *Phys. Rev. E* **64**, 056105 (2001).
- [122] S. Torquato, B. Lu, and J. Rubinstein, *Phys. Rev. A* **41**, 2059 (1990).
- [123] I. Balberg, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1305 (1987).
- [124] C. Grimaldi, T. Maeder, P. Ryser, and S. Strässler, *Phys. Rev. B* **68**, 24207 (2003).
- [125] I. Balberg, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 080601 (2017).
- [126] Y. C. Chiu, C. L. Huang, and C. Wang, *Compos. Sci. Technol.* **134**, 153 (2016).
- [127] N. Hu, Z. Masuda, C. Yan, G. Yamamoto, H. Fukunaga, and T. Hashida, *Nanotechnology* **19**, 215701 (2008).
- [128] Y. Y. Tarasevich and A. V Eserkepov, *Phys. Status Solidi* **260**, 2300082 (2023).
- [129] J. Lin, H. Chen, L. Liu, and R. Zhang, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* **544**, (2020).

- [130] Y. Y. Tarasevich and A. V. Eserkepov, *Phys. Rev. E* **101**, 022108 (2020).
- [131] B. M. Lee and K. J. Loh, *J. Mater. Sci.* **50**, 2973 (2015).
- [132] A. Aryanfar, S. Medlej, A. Tarhini, and A. R. Tehrani B, *Soft Matter* **17**, 2081 (2021).
- [133] G. Ambrosetti, N. Johner, C. Grimaldi, A. Danani, and P. Ryser, *Phys. Rev. E* **78**, 061126 (2008).
- [134] C. Vilaverde, R. M. Santos, M. C. Paiva, and J. A. Covas, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **78**, 143 (2015).
- [135] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, *Prog. Mater. Sci.* **90**, 75 (2017).
- [136] N. S. Singh, F. Mayanglambam, H. B. Nemade, and P. K. Giri, *RSC Adv.* **11**, 9488 (2021).
- [137] M. Monti, M. Rallini, D. Puglia, L. Peponi, L. Torre, and J. M. Kenny, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **46**, 166 (2013).
- [138] G. Ambrosetti, C. Grimaldi, I. Balberg, T. Maeder, A. Danani, and P. Ryser, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 155434 (2010).
- [139] G. Yuan and Z. Cui, in *Polyimides*, edited by B. P. Nandeshwarappa and S. Chandrashekarappa (IntechOpen, Rijeka, 2021).
- [140] I.-S. Kim, *Commun. Korean Math. Soc.* **21**, 559 (2010).
- [141] E. Rimon and S. P. Boyd, *Efficient Distance Computation Using Best Ellipsoidal Fit*, 1992.
- [142] E. Rimon and S. P. Boyd, *J. Intell. Robot. Syst.* **18**, 105 (1997).
- [143] C. A. Miller and S. Torquato, *J. Appl. Phys.* **68**, 5486 (1990).
- [144] M. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **131**, 66101 (2009).
- [145] N. I. Lebovka, Y. Y. Tarasevich, N. V. Vygornitskii, A. V. Eserkepov, and R. K. Akhunzhanov, *Phys. Rev. E* **98**, 012104 (2018).
- [146] J. Li and S.-L. Zhang, *Phys. Rev. E* **80**, 40104 (2009).
- [147] G. Ambrosetti, I. Balberg, and C. Grimaldi, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 134201 (2010).
- [148] R. M. Mutiso and K. I. Winey, *Prog. Polym. Sci.* **40**, 63 (2015).
- [149] J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, and W. Bauhofer, *Compos. Sci. Technol.* **67**, 922 (2007).
- [150] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, *Polymer (Guildf)*. **44**, 8061 (2003).
- [151] A. Trionfi, D. A. Scrymgeour, J. W. P. Hsu, M. J. Arlen, D. Tomlin, J. D. Jacobs, D. H. Wang, L. S. Tan, and R. A. Vaia, *J. Appl. Phys.* **104**, 083708 (2008).

- [152] Ö. B. Mergen, E. Arda, and G. A. Evingür, *J. Compos. Mater.* **54**, 31 (2020).
- [153] H. B. Zhang, W. G. Zheng, Q. Yan, Z. G. Jiang, and Z. Z. Yu, *Carbon N. Y.* **50**, 5117 (2012).
- [154] S. Wu, R. B. Ladani, J. Zhang, E. Bafekrpour, K. Ghorbani, A. P. Mouritz, A. J. Kinloch, and C. H. Wang, *Carbon N. Y.* **94**, 607 (2015).
- [155] M. Majidian, C. Grimaldi, L. Forró, and A. Magrez, *Sci. Rep.* **7**, 12553 (2017).
- [156] A. P. Chatterjee and C. Grimaldi, *Phys. Rev. E* **98**, 062125 (2018).
- [157] W. Xia and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. A* **38**, 2650 (1988).
- [158] E. J. Garboczi, K. A. Snyder, J. F. Douglas, and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. E* **52**, 819 (1995).
- [159] Y.-B. Yi and A. M. Sastry, *Phys. Rev. E* **66**, 066130 (2002).
- [160] J. Li and S.-L. Zhang, *Phys. Rev. E* **81**, 021120 (2010).
- [161] I. Balberg, N. Binenbaum, and C. H. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1605 (1983).
- [162] M. Sahimi, *Heterogeneous Materials II: Nonlinear and Breakdown Properties and Atomistic Modeling* (Springer-Verlag, New York, 2003).
- [163] S. Mertens and C. Moore, *Phys. Rev. E* **86**, 061109 (2012).
- [164] C. Scholz, F. Wirner, J. Götz, U. Rude, G. E. Schröder-Turk, K. Mecke, and C. Bechinger, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 264504 (2012).
- [165] L. F. Fonseca and I. Balberg, *Phys. Rev. B* **48**, 14915 (1993).
- [166] S. Matsutani, Y. Shimosako, and Y. Wang, *Int. J. Mod. Phys. C* **21**, 709 (2010).
- [167] P. Keblinski and F. Cleri, *Phys. Rev. B* **69**, 184201 (2004).
- [168] I. Balberg, *Phys. Rev. E* **103**, 063005 (2021).
- [169] T. Kalisky and R. Cohen, *Phys. Rev. E* **73**, 035101 (2006).
- [170] I. Balberg, *Phys. Rev. B* **31**, 4053 (1985).
- [171] W. Xia and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. A* **38**, 2650 (1988).
- [172] C. Mack and M. S. Bartlett, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **52**, 246 (1956).
- [173] I. Balberg, D. Azulay, Y. Goldstein, J. Jedrzejewski, G. Ravid, and E. Savir, *Eur. Phys. J. B* **86**, 428 (2013).
- [174] L. Lin, H. Peng, and Z. Liu, *Nat. Mater.* **18**, 520 (2019).
- [175] S. Dong, S. Chen, B. Li, and X. Wang, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **32**, 1377 (2021).

- [176] R. Rafiei Hashjin, Z. Ranjbar, and H. Yari, *Prog. Org. Coatings* **125**, 411 (2018).
- [177] G. Cao, *Multi - Functional Epoxy / Graphene Nanoplatelet Composites*, University of Manchester, 2016.
- [178] P. Zhao, Y. Luo, J. Yang, D. He, L. Kong, P. Zheng, and Q. Yang, *Mater. Lett.* **121**, 74 (2014).
- [179] R. Moriche, *Desarrollo de Sensores Estructurales de Resinas Epoxi Basados En Nanopartículas de Grafeno*, Universidad Rey Juan Carlos, 2015.
- [180] J. Hu, *Transport Studies in Graphene-Based Materials and Structures*, Purdue University, 2015.
- [181] O.-K. Park, S.-G. Kim, N.-H. You, B.-C. Ku, D. Hui, and J. H. Lee, *Compos. Part B Eng.* **56**, 365 (2014).
- [182] M. Cámara-Torres, R. Sinha, S. Eqtesadi, R. Wendelbo, M. Scatto, P. Scopece, A. Sanchez, S. Villanueva, A. Egizabal, N. Álvarez, A. Patelli, C. Mota, and L. Moroni, *Nanoscale* **13**, 14382 (2021).
- [183] H. M. Kim, M. S. Choi, J. Joo, S. J. Cho, and H. S. Yoon, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 054202 (2006).
- [184] J. Li and J. K. Kim, *Compos. Sci. Technol.* **67**, 2114 (2007).
- [185] L. Flandin, G. Bidan, Y. Brechet, and J. Y. Cavallé, *Polym. Compos.* **21**, 165 (2000).
- [186] W. Park, J. Hu, L. A. Jauregui, X. Ruan, and Y. P. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 113101 (2014).
- [187] B. Kim, S. Pfeifer, S.-H. Park, and R. B. Prabhakar, *MRS Online Proc. Libr.* **1312**, 706 (2011).
- [188] Y. S. Perets, O. A. Lazarenko, O. A. Sivoloshsky, L. L. Vovchenko, and L. Y. Matzui, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **699**, 97 (2020).
- [189] S. Ansari, A. Kellarakis, L. Estevez, and E. P. Giannelis, *Small* **6**, 205 (2010).
- [190] S. I. White, B. A. DiDonna, M. Mu, T. C. Lubensky, and K. I. Winey, *Phys. Rev. B* **79**, 024301 (2009).
- [191] A. Chanda, S. K. Sinha, and N. V. Datla, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **149**, 106543 (2021).
- [192] X. Luo, G. Yang, and D. W. Schubert, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **5**, 250 (2022).
- [193] M. M. Larijani, E. J. Khamse, Z. Asadollahi, and M. Asadi, *Bull. Mater. Sci.* **35**, 305 (2012).
- [194] Y. Çelik, A. Çelik, E. Flahaut, and E. Suvacı, *J. Eur. Ceram. Soc.* **36**, 2075 (2016).
- [195] N. Yousefi, X. Sun, X. Lin, X. Shen, J. Jia, B. Zhang, B. Tang, M. Chan, and J. K. Kim, *Adv. Mater.* **26**, 5480 (2014).
- [196] A. Celzard and J. F. Marêché, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* **317**, 305 (2003).

- [197] L. N. Smith and C. J. Lobb, *Phys. Rev. B* **20**, 3653 (1979).
- [198] C. J. Lobb, D. J. Frank, and M. Tinkham, *Phys. Rev. B* **23**, 2262 (1981).
- [199] K. S. Mendelson and F. G. Karioris, *J. Phys. C Solid State Phys.* **13**, 6197 (1980).
- [200] S. Yoon and S. I. Lee, *Phys. B Phys. Condens. Matter* **167**, 133 (1990).
- [201] K. H. Han, J. O. Lee, and S. I. Lee, *Phys. Rev. B* **44**, 6791 (1991).
- [202] F. Carmona and A. El Amarti, *Phys. Rev. B* **35**, 3284 (1987).
- [203] M. A. Klatt, G. E. Schröder-Turk, and K. Mecke, *J. Stat. Mech. Theory Exp.* **2017**, 023302 (2017).
- [204] O. K. Park, J. Y. Hwang, M. Goh, J. H. Lee, B. C. Ku, and N. H. You, *Macromolecules* **46**, 3505 (2013).
- [205] W. S. Bao, S. A. Meguid, Z. H. Zhu, and M. J. Meguid, *Nanotechnology* **22**, 485704 (2011).
- [206] X. F. Sánchez-Romate, J. Artigas, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, A. Güemes, and A. Ureña, *Compos. Sci. Technol.* **171**, 44 (2019).
- [207] K. Müller, E. Bugnicourt, M. Latorre, M. Jorda, Y. Echegoyen Sanz, J. M. Lagaron, O. Miesbauer, A. Bianchin, S. Hankin, U. Bölz, G. Pérez, M. Jesdinszki, M. Lindner, Z. Scheuerer, S. Castelló, and M. Schmid, *Nanomater. (Basel, Switzerland)* **7**, 74 (2017).
- [208] J. Sanes, C. Sánchez, R. Pamies, M.-D. Avilés, and M.-D. Bermúdez, *Mater. (Basel, Switzerland)* **13**, 549 (2020).
- [209] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature* **442**, 282 (2006).
- [210] C. Mack, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **50**, 581 (1954).
- [211] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1486 (2009).
- [212] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 487 (2010).
- [213] J. M. Vázquez-Moreno, R. Sánchez-Hidalgo, E. Sanz-Horcajo, J. Viña, R. Verdejo, and M. A. López-Manchado, *J. Compos. Sci.* **3**, 30 (2019).
- [214] S. Vionnet-Menot, C. Grimaldi, T. Maeder, S. Strässler, and P. Ryser, *Phys. Rev. B* **71**, 064201 (2005).
- [215] T. Gkourmpis, K. Gaska, D. Tranchida, A. Gitsas, C. Müller, A. Matic, and R. Kádár, *Nanomaterials* **9**, 1766 (2019).
- [216] T.-E. Chang, A. Kisliuk, S. M. Rhodes, W. J. Brittain, and A. P. Sokolov, *Polymer (Guildf)*. **47**, 7740 (2006).

- [217] P. N. Sen, J. N. Roberts, and B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **32**, 3306 (1985).
- [218] T. Tao, *Daedalus* **141**, 23 (2012).
- [219] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* (80-.). **306**, 666 (2004).
- [220] A. Isihara, *J. Chem. Phys.* **18**, 1446 (1950).
- [221] A. Isihara, *J. Chem. Phys.* **19**, 1142 (1951).
- [222] G. Peano, *Applicazioni Geometriche Del Calcolo Infinitesimale* (Fratelli Bocca Editori, 1887).
- [223] G. Peano, *Lezioni Di Analisi Infinitesimale Vol. 2* (Candeletti, 1893).