



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

DINÁMICA MOLECULAR PARA EL CÁLCULO DE
PROPIEDADES ELÁSTICAS EN NANOCOMPUESTOS
POLIMÉRICOS

POR:

LUCERO ROSALES MARINES

TESIS

PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

DIRIGIDA POR:

DR. JUAN FRANCISCO JAVIER ALVARADO

DR. JORGE CASTILLO TEJAS

CELAYA, GTO., AGOSTO DE 2013

Dinámica Molecular para el Cálculo de Propiedades Elásticas en Nanocompuestos Poliméricos

Por: Lucero Rosales Marines

Resumen

Los nanocompuestos poliméricos son materiales ampliamente estudiados y que tienen aplicación en áreas como la medicina, la industria automotriz o de la aviación, por mencionar algunas. Actualmente la simulación molecular es una técnica empleada para determinar algunas propiedades macroscópicas, así como para investigar la influencia que ciertos factores como el tipo y cantidad de nanopartículas tienen sobre dichas propiedades.

En este trabajo se empleó la técnica de dinámica molecular (DM) para simular diversos sistemas que representan polímeros y nanocompuestos poliméricos. Estos sistemas fueron representados por cadenas de unidades repetitivas de C_2H_4 y nanoplacas de grafeno. En algunos casos se adicionaron una o dos placas de carbono grafeno, variando su forma y tamaño; en otros casos se adicionó únicamente una placa de carbono, de la cual se varió su tamaño. El software empleado para llevar a cabo las simulaciones fue DL_POLY. Cada uno de los sistemas fue sometido a una deformación longitudinal del tipo: a) tensión unidireccional y b) tensión hidrostática (en las tres direcciones). En cada caso la deformación aplicada varió del 0.5 % al 5 %. Las propiedades elásticas analizadas en este trabajo fueron el módulo de Young y el módulo de volumen, las cuales se obtuvieron empleando el valor de la deformación y el tensor de esfuerzos de los sistemas.

Los resultados obtenidos mostraron que los sistemas adicionados con solamente una placa de carbono presentaron un mayor incremento tanto en el módulo de volumen como en el módulo de Young conforme se aumentó el tamaño de la placa. Asimismo, se pudo observar que tanto la orientación como la geometría de las placas influyen en el reforzamiento del material. Finalmente se observa que el porcentaje de placas agregadas no tiene una influencia significativa sobre las propiedades elásticas de los nanocompuestos.

Dirigida por:

Dr. Juan Francisco Javier Alvarado

Dr. Jorge Castillo Tejas

Dedicatorias

A Dios por ser la luz en mi camino, por darme salud, fuerza y fe para vivir cada día de esta maravillosa vida. Gracias Dios mío por ayudarme a superar todas las pruebas a las que me he enfrentado y haberme permitido concluir esta etapa de mi vida.

A mis padres María del Socorro y Jaime. No tengo palabras para agradecerles todo lo que han hecho por mí a lo largo de toda mi vida. Porque con su amor, comprensión, confianza, apoyo incondicional, ejemplo y valores han hecho de mí la mujer que ahora soy. Agradezco todos y cada uno de los momentos que he pasado a su lado. Los amo con todo mi corazón.

A Juan Luis, por todo su amor, apoyo, paciencia y confianza; por impulsarme a seguir mis sueños y motivarme a ser mejor cada día. Gracias corazón por todos estos años juntos, por permitirme ser parte de tu vida, por compartir conmigo los momentos de dicha y alegría, y por sostener mi mano en los momentos difíciles. Te amo.

A mis hermanos Lucía y Ricardo, por ser parte fundamental de mi vida, porque con su amor y sus palabras de aliento motivan y alegran mi vida. Porque sin ellos, jamás habría sido tan feliz. Los amo.

A mi pequeño y hermoso sobrino Daniel. Porque con sus risas y ocurrencias ha hecho que mis días sean más hermosos, por permitirme amarlo y por enseñarme tantas y tantas cosas.

A este pequeño regalo de vida que Dios me ha dado. Gracias por llegar en el momento indicado para darme la fuerza y motivación para concluir este proyecto, por darme esa felicidad que me impulsa a seguir adelante. Aún no te conozco y ya te amo con todo mi corazón.

Agradecimientos

Al Instituto Tecnológico de Celaya por brindarme la oportunidad de continuar con mi formación académica. A la Universidad Autónoma de Coahuila y a la Facultad de Ciencias Químicas por el permiso otorgado para poder continuar con mis estudios. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Programa para el Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) por el apoyo económico otorgado.

Al Dr. Juan Francisco Javier Alvarado, por la oportunidad de trabajar con él, por haber confiado en mí, por sus enseñanzas y su apoyo en todo momento, por ser un excelente ser humano. Al Dr. Jorge Castillo Tejas por su valiosa co-dirección, por sus invaluable sugerencias y comentarios para el fortalecimiento de mi trabajo. Al Dr. Armando Al-mendárez por sus acertados comentarios. Al Dr. Gustavo Iglesias, no solo por sus valiosos comentarios, sino también por su apoyo, sus consejos y sus palabras de aliento.

A todo el personal docente, a las secretarias y personal de apoyo del Departamento de Química, en especial a Claudia y Judith.

A mis amigos y compañeros del grupo de trabajo. A Omar y su esposa Gaby, por su amistad y orientación al inicio de este proyecto. A Bety, por ser mi amiga y compañera de aprendizajes. A Gaby, por su apoyo y amistad. A Ancelmo y Marilú.

A mis amigos del posgrado, Erika y Christian por siempre brindarme su amistad; a Miguel, Horacio, Ely, Micael, Nalle, Gus, Chuy, y en general a todos los compañeros del posgrado. Gracias por su amistad y los gratos momentos.

A Cristy, el doctor Luis y su hermosa hija Rosita, mi eterno agradecimiento por su apoyo y amistad durante mi estancia en Celaya.

A mis amigas de antaño, en especial a Finita, Maricela, Mayra y Fátima. Gracias su amistad y motivación. Las quiero. A mi suegra y mi cuñada Ana por todo su apoyo.

A todos los que de alguna forma fueron parte importante en esta etapa de mi vida. A quienes me brindaron una palabra de aliento en los momentos difíciles. A los que por algún motivo olvidé mencionar.

MUCHAS GRACIAS!

Índice General

1. Introducción	1
1.1. Materiales Compuestos. Nanocompuestos	1
1.2. Nanocompuestos Polímero-Carbono	3
1.2.1. Fullerenos	4
1.2.2. Nanoplacas: Carbono Grafito	6
1.2.3. Métodos de Producción	7
1.2.4. Dispersión de la Nanopartícula	8
1.2.5. Aplicaciones	8
1.3. Antecedentes	10
1.4. Motivación de la Investigación	13
1.5. Objetivos	13
2. Dinámica Molecular	15
2.1. Introducción	15
2.2. Modelos	18
2.2.1. Configuraciones	18
2.3. Interacciones Moleculares	24
2.3.1. Potenciales	25
2.4. Ensamblés	27
2.4.1. Termostatos	28
2.4.2. Barostatos	29
2.5. Propiedades	31
2.5.1. Función de Distribución Radial	32
2.5.2. Propiedades de Conformación	32
2.6. Módulos Elásticos	34
2.6.1. Módulo Volumétrico	35
2.6.2. Módulo de Young	35

2.6.3. Módulo de Corte	37
3. Metodología	39
3.1. Simulaciones	39
3.2. Cálculo de Propiedades	42
3.2.1. Propiedades Elásticas	42
4. Resultados. Sistemas PE500 y 2PE500	47
4.1. Equilibración	47
4.1.1. Configuraciones Finales	47
4.1.2. Energía del Sistema	49
4.1.3. Funciones de Distribución Radial	50
4.1.4. Cálculo de Densidades	52
4.2. Constantes Elásticas	54
4.2.1. Compresión Hidrostática	54
4.2.2. Tensión Hidrostática	57
4.2.3. Compresión en X	60
4.2.4. Tensión en X	65
4.2.5. Compresión en Y	70
4.2.6. Tensión en Y	73
4.2.7. Compresión en Z	78
4.2.8. Tensión en Z	82
4.3. Conclusiones	86
5. Resultados. Sistemas 2PE375 y 4PE375	88
5.1. Equilibración	88
5.1.1. Configuraciones Finales	89
5.1.2. Densidades	89
5.2. Constantes Elásticas	90
5.2.1. Tensión Hidrostática	90
5.2.2. Tensión en X	94
5.2.3. Tensión en Y	96
5.2.4. Tensión en Z	98
5.3. Conclusiones	100

6. Conclusiones	102
6.1. Sistemas PE500	103
6.1.1. Propiedades Elásticas	103
6.1.2. Efecto del tamaño y la cantidad de grafeno sobre las propiedades elásticas	104
6.1.3. Relación entre el grado de dispersión de la placa y las propiedades elásticas	104
6.2. Sistemas PE375	105
6.2.1. Propiedades Elásticas	105
6.2.2. Efecto del tamaño y la cantidad de grafeno sobre las propiedades elásticas	106
6.3. Trabajo Futuro	108
A. Termostatos y Barostatos	110
A.1. Termostato Nosé-Hoover	110
A.1.1. Algoritmo Leap-Frog	110
A.1.2. Algoritmo Velocity-Verlet	111
A.2. Termostato Berendsen	112
A.2.1. Algoritmo Leap-Frog	112
A.2.2. Algoritmo Velocity-Verlet	112
A.3. Barostato Nosé-Hoover	113
A.3.1. Algoritmo Leap-Frog	113
A.3.2. Algoritmo Velocity-Verlet	114
A.3.3. Algoritmo Leap-Frog	116
A.3.4. Algoritmo Velocity-Verlet	117
A.4. Barostato Berendsen	118
B. Campos de Fuerzas. Dreiding	119
B.1. Introducción	119
B.2. Campo de Fuerzas Dreiding	120
C. Módulos Elásticos	121
C.1. Medio Continuo Deformable	122
C.1.1. Campo de desplazamientos	123
C.1.2. Tensor de Rotación	123
C.1.3. Tensor de Deformación	123

C.1.4. Tensor de Esfuerzos	124
C.2. Elasticidad Lineal	126
C.2.1. Coeficientes de Elasticidad	126
C.2.2. Medio elástico lineal, homogéneo e isótropo	127
C.2.3. Módulos elásticos	127
D. DL_Poly	134
D.1. Archivos de Entrada	134
D.2. Archivos de Salida	138
D.3. Interfaz Gráfica	143
E. Algoritmos de Integración	144
E.1. Verlet	144
E.2. Leap-Frog	145
E.3. Velocity Verlet	145
E.4. Beeman	145
E.5. Gear (predictor-corrector)	146
Bibliografía	148

Índice de Figuras

1.1. Alótropos del Carbono	3
1.2. Nanoesferas de Carbono (Fullerenos)	4
1.3. Nanotubos de Carbono	5
1.4. Nanoplacas de Grafito	6
1.5. Métodos de Producción de Nanocompuestos Poliméricos	7
1.6. Grados de Dispersión de la arcilla en la matriz polimérica	9
2.1. Etapas de la Dinámica Molecular	16
2.2. Sistema Coordinado Utilizado en las Simulaciones	20
2.3. Configuración de las Placas de Grafeno para los sistemas PE500	20
2.4. Configuración de las Placas de Grafito para los sistemas PE500	21
2.5. Configuración inicial del PE500 y el nanocompuesto PE500-1G90	21
2.6. Configuración inicial de los nanocompuestos 2PE500-2G45-3.4 Y 2PE500-2G45-7.5	22
2.7. Configuración de las Placas de Grafeno para los sistemas PE375	23
2.8. Configuración inicial del polímero 2PE375 y sus nanocompuestos	23
2.9. Funciones de Distribución Radial	33
2.10. Compresión de un sólido	35
2.11. Deformación Longitudinal	36
2.12. Esfuerzo de Corte	37
3.1. Deformación de la caja de simulación	41
3.2. Diagrama tensión-deformación	45
4.1. Configuración de PE500 al finalizar la etapa de equilibración	48
4.2. Configuración de PE500-1G90 al finalizar la etapa de equilibración	48
4.3. Configuración de PE500-1G91 al finalizar la etapa de equilibración	48
4.4. Configuración de PE500-2G45-3.4 al finalizar la etapa de equilibración	49

4.5. Configuración de PE500-2G45-7.5 al finalizar la etapa de equilibración . . .	49
4.6. Configuración de 2PE500-1G91 al finalizar la etapa de equilibración	50
4.7. Configuración de 2PE500-2G45-3.4 al finalizar la etapa de equilibración . .	50
4.8. Energía Total del Sistema PE500 al terminar la etapa de equilibración . . .	51
4.9. Energía Total del Sistema PE500-1G90 al terminar la etapa de equilibración	51
4.10. Energía Total del Sistema PE500-2G45-3.4 al terminar la etapa de equili- bración	51
4.11. Distribución radial entre los segmento CH_2-CH_2 del sistema PE500-1G90 .	52
4.12. Distribución radial entre los segmento CH_2-CR del sistema PE500-1G90 .	52
4.13. Distribución radial entre los segmento $CR-CH_2$ del sistema PE500-1G90 .	53
4.14. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión Hidrostática. Sistemas PE500 .	55
4.15. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión Hidrostática Sistemas 2PE500 .	56
4.16. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Hidrostática Sistemas PE500	58
4.17. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Hidrostática Sistemas 2PE500 . . .	59
4.18. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión en X. Sistemas PE500	61
4.19. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión en X. Sistemas PE500	62
4.20. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión Unidireccional en X Región Li- neal. Sistemas PE500	63
4.21. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión Unidireccional en X Región Li- neal. Sistemas 2PE500	64
4.22. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en X. Sistemas PE500	66
4.23. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en X. Sistemas 2PE500	67
4.24. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Unidireccional en X Región Lineal. Sistemas PE500	68
4.25. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Unidireccional en X Región Lineal. Sistemas 2PE500	69
4.26. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión en Y. Sistemas PE500	70
4.27. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión en Y. Sistemas 2PE500	71
4.28. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión Unidireccional en Y Región Li- neal. Sistemas PE500	72
4.29. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Y. Sistemas PE500	74
4.30. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Y. Sistemas 2PE500	75
4.31. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Unidireccional en Y Región Lineal. Sistemas PE500	76

4.32. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Unidireccional en Y Región Lineal. Sistemas 2PE500	77
4.33. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión en Z. Sistemas PE500	78
4.34. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión en Z. Sistemas 2PE500	80
4.35. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Compresión Unidireccional en Z Región Lineal. Sistemas 2PE500	81
4.36. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Z. Sistemas PE500	82
4.37. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Z. Sistemas 2PE500	83
4.38. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Unidireccional en Z Región Lineal. Sistemas PE500	84
4.39. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Unidireccional en Z Región Lineal. Sistemas 2PE500	85
5.1. Configuración Final. Sistema 3PE375	89
5.2. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Hidrostática. Sistema 2PE375	91
5.3. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Hidrostática. Sistema 4PE375	91
5.4. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en X. Sistema 2PE375	94
5.5. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en X. Sistema 4PE375	95
5.6. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Y. Sistema 2PE375	97
5.7. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Y. Sistema 4PE375	97
5.8. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Z. Sistema 2PE375	99
5.9. Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Z. Sistema 4PE375	99
6.1. Placas empleadas en los sistemas PE375	107
C.1. Punto material en el medio continuo deformable	122
C.2. Efecto de una deformación sobre un punto en un eje principal	124
C.3. Tensión uniaxial de un material elástico	129
C.4. Esfuerzo de corte sobre un material elástico	131
C.5. Compresión hidrostática de un material elástico	132
D.1. Ejemplo del archivo CONFIG	135
D.2. Ejemplo del archivo CONTROL	136
D.3. Ejemplo del archivo FIELD	137
D.4. Ejemplo del archivo History	139
D.5. Ejemplo del encabezado del archivo OUTPUT	140
D.6. Ejemplo del contenido del archivo OUTPUT	141

D.7. Ejemplo del archivo STATIS	142
D.8. Interfaz gráfica del DL_POLY: (a) modo VIEW, (b) modo EDIT.	143

Índice de Tablas

2.1. Características de los sistemas de PE simulados	19
2.2. Características de los sistemas formados por cadenas de 500 segmentos . .	19
2.3. Características de los sistemas formados por cadenas de 375 segmentos . .	22
2.4. Forma funcional y parámetros de los potenciales de enlace para el PE . . .	25
2.5. Forma funcional y parámetros de los potenciales de no enlace	27
2.6. Forma funcional y parámetros de los potenciales de enlace para el Grafeno	27
4.1. Longitud Final y Densidad del PE y los nanocompuestos	53
4.2. Resultados. Módulo de Volumen, Compresión Hidrostática	57
4.3. Resultados. Módulo de Volumen, Tensión Hidrostática	60
4.4. Resultados. Módulo de Young, Compresión Unidireccional en X	65
4.5. Resultados. Módulo de Young, Tensión Unidireccional en X	70
4.6. Resultados. Módulo de Young, Compresión Unidireccional en Y	73
4.7. Resultados. Módulo de Young, Tensión Unidireccional en Y	78
4.8. Resultados. Módulo de Young, Compresión Unidireccional en Z	82
4.9. Resultados. Módulo de Young, Tensión Unidireccional en Z	86
5.1. Longitud Final y Densidad de los Sistemas PE375	90
5.2. Resultados Tensión Hidrostática. Hoover	93
5.3. Resultados Tensión Unidireccional en X. Hoover	96
5.4. Resultados Tensión Unidireccional en Y. Hoover	98
5.5. Resultados Tensión Unidireccional en Z. Hoover	100

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas los crecientes avances científicos y tecnológicos en diversas áreas como la física, la química, la informática o la medicina, por mencionar algunas, han motivado el estudio y desarrollo de nuevos materiales capaces de satisfacer las demandas de los diversos sectores de la sociedad. Estos materiales deben tener características y propiedades mejoradas en relación a los materiales ya conocidos. La creación de estos materiales compuestos ha tenido un fuerte crecimiento en los últimos años, dando lugar con ello al desarrollo de la nanotecnología.

La nanotecnología puede describirse como una rama de las ciencias aplicadas que se enfoca en el estudio, el control y la manipulación de la materia a nivel de átomos y moléculas, es decir, a escala nanométrica. Esta manipulación generalmente se lleva a cabo en un rango de entre uno y cien nanómetros, permitiendo que surjan fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por tal motivo, la nanotecnología permite crear materiales y sistemas sofisticados y con propiedades únicas. Asimismo, el uso conjunto de la ciencia y la tecnología de la nano-escala conducen a un mejor conocimiento de la naturaleza, a cambios significativos en la industria manufacturera, la economía, la atención a la salud, el control al medio ambiental y el desarrollo sustentable, entre otros.

1.1. Materiales Compuestos. Nanocompuestos

Los materiales compuestos o compositos son materiales formados por dos o más constituyentes con propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, de transporte, entre otras, que no pueden ser alcanzadas por sus individuales. El componente que se encuentra en mayor proporción es denominado matriz, mientras que el componente de menor proporción se conoce como carga, la cual puede ser de tamaño micrométrico o bien, nanométrico. Cuando

la carga es de tamaño nanométrico, el material se conoce como nanocompuesto.

Tanto la matriz como la carga de los materiales compuestos pueden ser de diversos materiales, pudiéndose obtener así, materiales compuestos de matriz-carga metal-metal, inorgánico-metal, orgánico-inorgánico, metal-inorgánico, orgánico-metal, por mencionar algunas. Sin embargo, los materiales compuestos con matriz polimérica han sido ampliamente estudiados durante las últimas décadas, tanto en el sector académico, como en el industrial. Esto, debido principalmente, al mejoramiento de sus propiedades mecánicas, en especial cuando la carga es del tamaño nanométrico. Dentro de los polímeros más empleados se encuentran el nylon-6, el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), la poliamida (PA), o el polimetilmetacrilato (PMMA), por mencionar algunos. Por otro lado, las partículas nanométricas agregadas a una matriz polimérica pueden ser básicamente de tres tipos:

1. **Esféricas:** sílica, metal, nanoesferas de carbono.
2. **Fibras:** nanotubos de carbono, nanofibras.
3. **Láminas:** arcillas (silicatos y aluminosilicatos), carbono grafito.

Estas partículas nanométricas permiten que se mejoren ciertas propiedades como por ejemplo, las mecánicas (rigidez, resistencia a la rotura), térmicas (mayor estabilidad térmica) o de barrera, entre otras [1–7]. Una de las variables que afecta el mejoramiento de estas propiedades es el incremento en el área interfacial, lo cual permite que con menos adición se logren mejores resultados [8]. Por lo tanto, pequeñas modificaciones en el diámetro de la esfera, el diámetro del tubo o el espesor de la lámina pueden llevar a drásticas modificaciones en las propiedades finales del material. Otra de las ventajas de utilizar nanopartículas es que no es necesario agregar grandes cantidades a la matriz (material base), pues generalmente con una adición del 1% - 10% en peso es suficiente para lograr mejoras significativas.

Dentro de este tipo de materiales, algunos de los más estudiados son los formados por un polímero (matriz) y la adición de nanoarcillas (carga), las cuales, en la mayoría de los casos, están constituidas por agregados de silicatos de aluminio hidratados [9]. Estas partículas tienen importantes aplicaciones a nivel industrial debido a sus propiedades físico-químicas, sin embargo, por su naturaleza son altamente hidrofílicas. Este comportamiento hidrofílico impide que se lleve a cabo el acoplamiento de la arcilla dentro del polímero de manera natural, por lo que es necesario modificarla a través de un intercambio iónico, el cual se logra con la adición de surfactantes. Dicho intercambio iónico suele representar

un problema durante el procesamiento del material, debido a la variación de las cargas eléctricas de las arcillas.

Otras cargas ampliamente usadas en la formación de nanocompuestos poliméricos son las nanopartículas de carbono. Estas partículas presentan estructuras relativamente simples, pero con propiedades sobresalientes como altos módulos de Young, o altas conductividades térmicas o eléctricas. Las nanopartículas de carbono empleadas pueden ser: nanoláminas, nanoesferas o nanotubos, las cuales junto con el diamante representan formas alotrópicas del carbono, las cuales se muestran en la Figura 1.1.

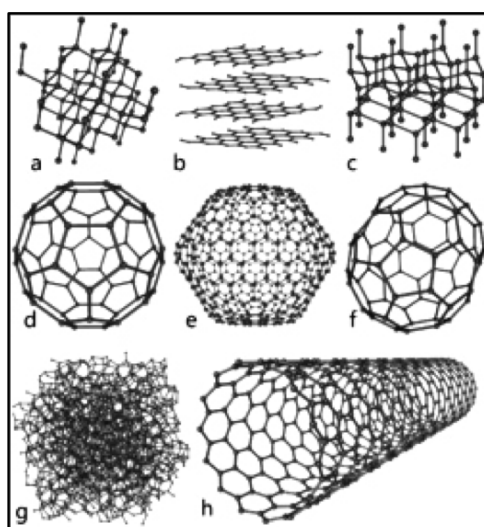


Figura 1.1: Alótropos del Carbono: a) Diamante, b) Grafito, c) Lonsdaleíta, d) C_{60} (nanoesfera), e) C_{540} , f) C_{70} , g) Carbono amorfo, y h) Nanotubo de carbono de pared simple, [10]

1.2. Nanocompuestos Polímero-Carbono

Debido a que los polímeros son uno de los principales materiales empleados en aplicaciones científicas, industriales y/o tecnológicas, el estudio de los nanocompuestos poliméricos ha crecido ampliamente en los últimos años. Como ya se mencionó en la sección 1.1, las cargas utilizadas para la formación de nanocompuestos poliméricos pueden ser muy variadas, sin embargo, una de las más utilizadas son las nanopartículas de carbono. Estas nanopartículas pueden ser: nanoláminas, nanoesferas o nanotubos, las cuales se detallan a continuación.

1.2.1. Fullerenos

Los fullerenos son otra forma alotrópica del carbono, sin embargo, son menos estables que el diamante y el grafito. Estas estructuras presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y sp^3 . Los fullerenos fueron descubiertos pocos años atrás [11] y pueden presentarse en forma de esferas, elipsoides o cilindros. Las estructuras esféricas generalmente reciben el nombre de buckyesferas, mientras que los cilíndricos son conocidos como buckytubos o simplemente nanotubos.

Nanoesferas

Algunas de las nanoesferas más conocidas se muestran en la Figura 1.2. La nanoesfera más pequeña y más conocida es el C60. Esta esfera está formada por 60 átomos de carbono y su estructura parece una especie de balón de fútbol constituido por 20 hexágonos y 12 pentágonos. Existen otras nanoesferas como la C70 que al igual que la nanoesfera C60, tiene 12 pentágonos pero un mayor número de hexágonos. Para este tipo de partículas, algunas de las propiedades más estudiadas son la resistencia térmica y la conductividad.

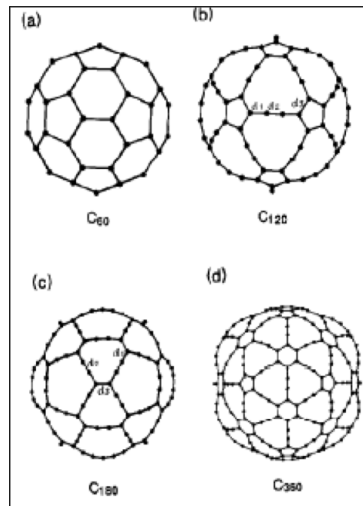


Figura 1.2: Nanoesferas de Carbono: a) Fullerenos C_{60} , b) Fullerenos C_{120} , c) Fullerenos C_{180} , d) Fullerenos C_{360} . [12]

Nanotubos

La estructura de los nanotubos de carbono puede considerarse procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma, o bien de una lámina de grafino (varias láminas de grafeno). Dependiendo del número de capas, los nanotubos se pueden clasificar en:

1. **Nanotubos de capa única:** se pueden describir como una sola capa bidimensional de grafeno enrollada que forma un cilindro, con un diámetro del orden de magnitud de los nanómetros.
2. **Nanotubos de capa múltiple:** son aquellos formados por capas concéntricas de forma cilíndrica. Dichas capas se encuentran separadas a una distancia similar a la que existe entre las placas de grafito.

En la Figura 1.3 se muestra un nanotubo de carbono de capa única. En ella se aprecian las diversas morfologías de los nanotubos según el ángulo de enrollamiento de la lámina de grafeno. Estas partículas son ampliamente estudiadas debido, principalmente, a sus aplicaciones tecnológicas y químicas.

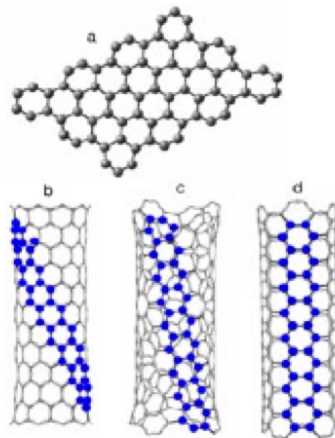


Figura 1.3: Morfología de los nanotubos de carbono según el ángulo de enrollamiento de la lámina de grafeno: a) estructura de la lámina de grafeno, nanotubo de capa sencilla con morfología del tipo b) zigzag, c) chiral, y d) armchair [13].

Algunas de las propiedades de los nanotubos son las siguientes:

1. Conductores de la electricidad.
2. El módulo de Young de los nanotubos puede oscilar entre 1.3 y 1.8 terapascales.
3. Capaces de deformarse notablemente y de mantenerse en un régimen elástico.
4. Presentan altas conductividades térmicas.

1.2.2. Nanoplacas: Carbono Grafito

El grafeno es una estructura laminar plana, de un átomo de grosor, formada por átomos de carbono con hibridación sp^2 , lo que permite formar tres enlaces covalentes con un ángulo de 120° , que dan origen a una estructura hexagonal. En el grafeno, la longitud de los enlaces carbono-carbono es de aproximadamente 1.42 \AA . El grafeno es el componente estructural básico de todos los demás elementos grafiticos incluyendo el grafito, los nanotubos de carbono y los fullerenos.

El grafito, al igual que el diamante y los fullerenos es una de las formas alotrópicas del carbono. La estructura del grafito puede considerarse como una pila de láminas de grafeno superpuestas. Las placas de grafito se unen por medio de fuerzas de van der Waals, logrando una separación entre ellas del orden nanométrico. En la Figura 1.4 se observa la estructura atómica del grafito, la cual, al ser laminar hace que éste sea un material anisotrópico. Entre las propiedades del grafito se pueden mencionar las siguientes:

1. Color negro con brillo metálico.
2. Facilidad de ser exfoliado.
3. Conductividad eléctrica baja en la dirección perpendicular a las capas.
4. Conductividad eléctrica alta a lo largo de las capas.

Al presentar una fácil exfoliación, el carbono grafito puede ser considerado una buena alternativa para la producción de nanocompuestos poliméricos.

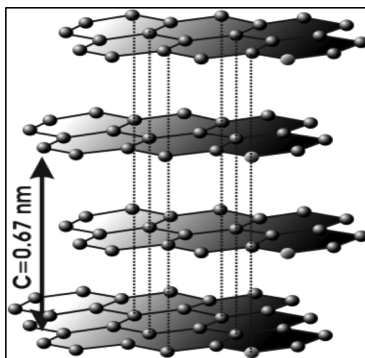


Figura 1.4: Nanoplacas de Grafito [14]

1.2.3. Métodos de Producción

Existen básicamente tres métodos desarrollados para la producción de nanocompuestos que utilizan como carga nanopartículas, los cuales se muestran en la Figura 1.5. Estos métodos se emplean dependiendo del tipo de matriz polimérica: mezclado en solución [15], polimerización in situ [16] y mezclado en fundido [17].

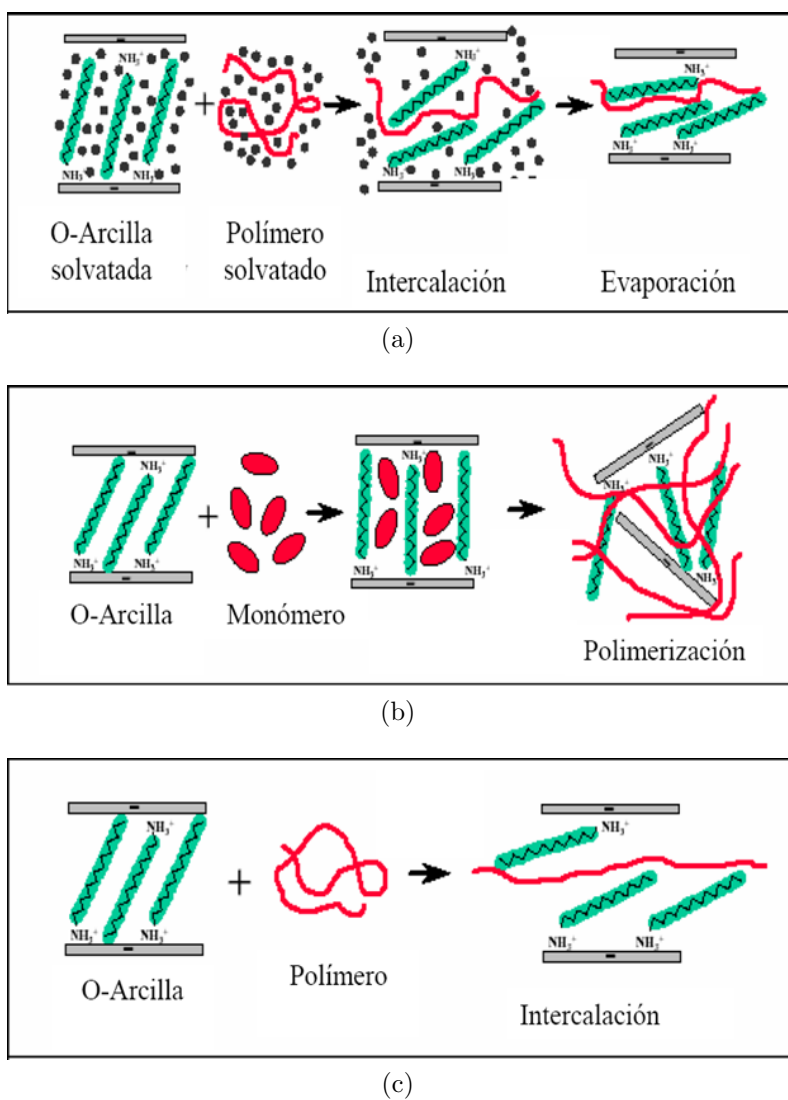


Figura 1.5: Métodos de Producción de Nanocompuestos Poliméricos: a) Mezclado en Disolución, b) Polimerización in Situ, c) Mezclado en Estado Fundido.

1. **Mezclado en Disolución.** En este método, esquematizado en la Figura 1.5a, tanto la carga como la matriz polimérica son disueltos en un solvente apropiado. Posteriormente, el sistema es sometido a una agitación con el fin de que el polímero pueda

introducirse entre las láminas de la arcilla. Una vez hecho lo anterior el solvente es evaporado hasta obtener el nanocompuesto.

2. **Polimerización in-situ.** Esta técnica consiste en intercalar unidades de monómero junto con un catalizador en la región interlaminar de las arcillas, como se muestra en la Figura 1.5b. Posteriormente, el sistema se introduce en un reactor en el cual se lleva a cabo la polimerización y conforme va creciendo la cadena de polímero, ésta va separando las láminas de la arcilla hasta lograr su dispersión.
3. **Mezclado en estado fundido.** Éste es, probablemente, el método más empleado a nivel industrial. El procedimiento consiste en utilizar un mezclador mecánico que calienta el polímero hasta que alcanza su punto de fundido. Una vez alcanzado este punto las láminas de arcilla son introducidas, y aplicando un torque se permite que el polímero se introduzca en los espacios interlaminares. Este proceso se muestra en la Figura 1.5c.

1.2.4. Dispersión de la Nanopartícula

Una vez formado el nanocompuesto, es importante determinar el grado de dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, ya que es precisamente esta dispersión uno de los factores que influye en el mejoramiento de las propiedades. Básicamente existen tres tipos de dispersión, los cuales se pueden observar en la Figura 1.6 y se describen a continuación:

1. **Tactoide.** El polímero rodea la estructura de la arcilla sin que ésta se disperse.
2. **Intercalado.** El polímero se introduce entre las láminas de la arcilla dando como resultado un estado ordenado.
3. **Exfoliado.** Las láminas logran dispersarse completamente en la matriz polimérica generando una distribución completamente aleatoria.

El exfoliado es el estado de dispersión más deseado, debido a que al lograr una mayor dispersión de las nanopartículas es probable que las propiedades del nanocompuesto se mejoren aún más.

1.2.5. Aplicaciones

En la actualidad, el campo de estudio de los nanocompuestos es muy amplio, abarcando desde los estudios teóricos y experimentales hasta el modelamiento y la simulación,

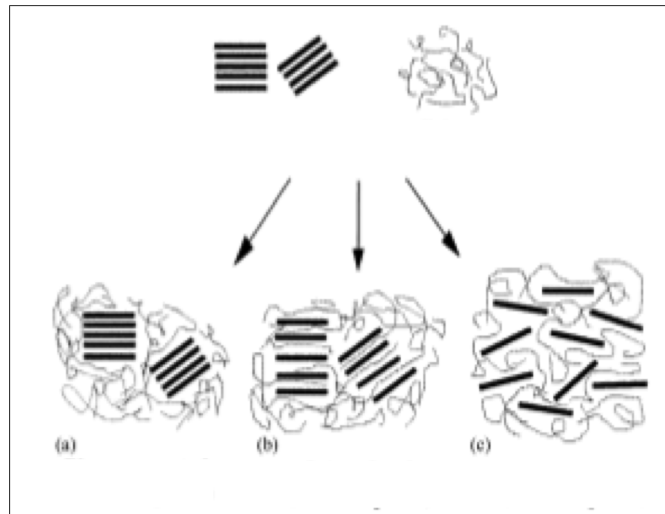


Figura 1.6: Grados de Dispersión de la arcilla en la matriz polimérica: a) Tactoide, b) Intercalado, c) Exfoliado, [3]

permitiendo con ello, el desarrollo de nuevos materiales y el mejoramiento de los ya existentes. Las propiedades de estos compuestos están fuertemente determinadas por diversos factores como pueden ser el tamaño, la cantidad, la forma y la distribución de las nanopartículas agregadas, el peso molecular del polímero y las interacciones entre el polímero y la nanopartícula. En general, los nanocompuestos tienen aplicación en muchas áreas, por ejemplo, los nanocompuestos poliméricos resistentes al calor se utilizan en la elaboración de trajes especiales. Algunos otros compuestos se utilizan para reemplazar pesadas y costosas aleaciones de metales, como sucede en la industria automotriz o en la industria de la aviación. En el caso de la industria automotriz, el desarrollo y uso de nanocompuestos comenzó con los trabajos desarrollados en la compañía Toyota a principios de 1990 [18]. Otra de las aplicaciones de los nanocompuestos poliméricos se da en la industria alimenticia, donde se busca desarrollar materiales con buenas propiedades de barrera que permitan un mejor envasado y conservación de los alimentos [19]. El desarrollo de nuevos polímeros biodegradables [20–26] también ha tenido un fuerte impacto en la industria de la agricultura o la higiene, por mencionar algunas. Asimismo, los nanocompuestos poliméricos se han estudiado recientemente en diversas aplicaciones médicas como lo es la liberación controlada de fármacos [27–32], o bien, algunas otras como el mejoramiento de respuestas térmicas [33]. Otros estudios se han enfocado a estudiar los comportamientos de inflamación y desinflamación [34, 35], los cuales son de gran utilidad en el uso de algunos tipos de prótesis.

Los anteriores son solo algunos casos en los cuales pueden utilizarse los materiales compuestos, materiales con propiedades mejoradas que permiten, además de las aplicaciones, millonarios ahorros de dinero. Es por ello que el estudio de los nanocompuestos sigue siendo un tema interesante y hacia el cual muchos investigadores han dirigido su interés, como es el caso de quienes utilizan la simulación molecular como su herramienta de trabajo.

1.3. Antecedentes

Los materiales compuestos tradicionales han tenido aplicación en diversas áreas, como la aeronáutica o la industria automotriz, debido a sus excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, en los últimos años, el interés se ha centrado en la producción de nanocompuestos. Al manejar partículas de tamaño nanométrico se tiene una mayor área superficial por unidad de volumen [8], por lo que resultan una excelente carga en la formación de nanocompuestos.

Desde que la compañía Toyota empezó a utilizar las nanoarcillas como carga en la formación de nanocompuestos poliméricos, a principios de 1990 [18], muchas han sido las investigaciones enfocadas a determinar las posibles causas del notable mejoramiento de las propiedades de los polímeros, en particular, las propiedades mecánicas. El mejoramiento de estas propiedades depende en gran medida de la arcilla que se utilice y el acoplamiento que ésta tenga dentro de la matriz polimérica. Es por eso, que algunos autores han dirigido su interés al estudio de las nanoarcillas, en particular las esmectitas, empleando técnicas de dinámica molecular para determinar el comportamiento y la estructura interlaminar de arcillas modificadas [36]. Los resultados obtenidos demuestran que el espacio interlaminar aumenta con el incremento en la longitud de la cadena del surfactante empleado para modificar la arcilla, los cuales generalmente se tratan de cadenas de alquil amonio. Otro de los factores que influye en el espaciado interlaminar es la relación másica entre el surfactante y la arcilla, observándose una dependencia lineal [37]. Si la separación entre las placas de la arcilla aumenta, es más probable que al formar el nanocompuesto se obtenga una dispersión de la arcilla en forma de exfoliación. Uno de los surfactantes estudiados mediante dinámica molecular es el di-octadecil-dimetil-amonio (DODDMA) [38]. Dicho estudio analiza las propiedades dinámicas y estructurales de la molécula, y muestra que los resultados obtenidos se ajustan a los experimentales, por lo que los autores concluyen que la dinámica molecular es un método efectivo para investigar el comportamiento de cadenas alquil amonio en arcillas modificadas.

Para poder lograr mejores diseños y manufactura de los nanocompuestos poliméricos es

necesario conocer y entender la estructura y las interacciones que ocurren entre las partes que forman el nanocompuesto. Por ejemplo, en un sistema polímero-arcilla modificada no se observa una separación de fases, el cual es un comportamiento común del polímero solo. Esto se debe, probablemente, a las interacciones competitivas que existen entre el polímero, la arcilla, y el surfactante [39], las cuales explicarán el gran reforzamiento que logran las placas de arcilla en el polímero.

Otro aspecto que se ha estudiado ampliamente es la energía de asociación que existe entre el polímero y la arcilla modificada [40–42]. Se ha observado que cadenas de surfactantes cortas logran energías de asociación más efectivas que las que se obtienen con cadenas largas [40]. También se ha observado que cuando el volumen molecular de las cadenas de surfactantes aumenta, el espacio interlamilar de la arcilla aumenta, favoreciendo el proceso de exfoliación [42].

Dentro de los nanocompuestos más estudiados están los formados por polímero y nanopartículas de carbono, ya sean fullerenos o grafito. En estos estudios se ha podido analizar, entre otras, propiedades viscoelásticas, encontrando una dependencia de la viscosidad con respecto a: la fracción de volumen de la nanopartícula (nanoesfera), el área interfacial del polímero-nanopartícula y a la naturaleza de la interacción polímero-nanopartícula [43].

En otros casos, la dinámica molecular permite generar curvas de esfuerzo - deformación para nanocompuestos poliméricos [44–46]. En estos sistemas (polímero-nanotubo, polímero-esfera) se observa que el módulo de Young está fuertemente afectado por el tamaño de la nanopartícula y por la fuerza de la interacción entre las cadenas poliméricas y las nanopartículas. En términos generales, el módulo de Young se mejora cuando se disminuye el tamaño de la nanopartícula, por lo que para obtener un reforzamiento del material es necesario que las interacciones polímero-nanopartícula sean mayores, o al menos iguales a las interacciones polímero-polímero.

En este tipo de trabajos, en los cuales se estudian las propiedades elásticas de los nanocompuestos en función del tamaño de la nanopartícula agregada, las escalas de simulación son relativamente pequeñas. Por ejemplo, en el trabajo realizado por Adnan y col. [45] se estudia el efecto que tiene el tamaño de la nanopartícula agregada (en este caso nanoesferas) sobre las propiedades elásticas. Ellos realizan el estudio en tres sistemas formados por 1, 3 y 6 cadenas de polímero con un promedio de 500 unidades repetitivas cada una. En este caso, ellos varían el tamaño de la nanoesfera, pero manteniendo constante el porcentaje de inclusión de la misma, el cual es de aproximadamente 4.5 % en volumen. Ellos observan que el mayor incremento en las propiedades elásticas de sus sistemas se obtiene en los sistemas formados por la partícula más pequeña. Por su parte, Cho y col. [46] también

estudian el efecto del tamaño de la partícula sobre las propiedades de los nanocompuestos. Ellos utilizan la modelos de grano grueso para la simulación de sus sistemas. En este caso, las cadenas simuladas constan de 100 granos, en donde cada uno de ellos representa un monómero. El número de cadenas se controla a fin de mantener la densidad del sistema relativamente constante. Las cadenas son relajadas para posteriormente llevarlas hasta un estado cristalino y poder someter la caja de simulación a un esfuerzo de deformación. En este trabajo, los sistemas a simular son formados por las cadenas poliméricas y la inclusión de nanoesferas de diversos tamaños, pero manteniendo una fracción volumen de aproximadamente 0.18. Ellos, al igual que Adnan y col. [45] observaron que a menor tamaño de partícula, mayor incremento en el módulo de Young.

Adicionalmente se han realizado trabajos de investigación donde se estudia el efecto que tienen otro tipo de nanopartículas sobre ciertas propiedades del material. Okabe y col. [47], por ejemplo, llevan a cabo simulaciones de nanocompuestos poliméricos reforzados con nanotubos de carbono. Ellos estudian la influencia de la densidad de la matriz polimérica, el entrecruzamiento en la interface y los defectos geométricos de los nanotubos sobre las propiedades del material. En dicho trabajo se simula un sistema formado por un nanotubo de carbono que consta de 250 átomos de carbono adicionado a una matriz polimérica constituida por 36 cadenas de 25 unidades repetitivas. Los resultados muestran que el esfuerzo de corte interfacial se incrementa conforme se incrementa la densidad de la matriz polimérica. Asimismo, se observa que el entrecruzamiento interfacial también afecta dicho esfuerzo de corte. En otro trabajo realizado, Odegard y col. estudian el efecto de la funcionalización de los nanotubos sobre las propiedades elásticas de los nanocompuestos [48]. Ellos simulan nanocompuestos formados por 176 cadenas de 42 unidades repetitivas cada una y un nanotubo con un radio de 6.78 \AA . Los resultados de este estudio muestran que para los sistemas analizados, las constantes de rigidez elástica de los nanocompuestos con nanotubos funcionalizados son iguales o menores que aquellas de los nanocompuestos con nanotubos sin funcionalizar.

En otro tipo de estudios, las simulaciones con dinámica molecular han permitido determinar otras propiedades, como el potencial de fuerza media (PFM) y la entropía como una función de la separación de las partículas en un polímero fundido [49]. El PFM es un potencial que permite conocer la fuerza promedio sobre todas las configuraciones de las moléculas que actúan en una partícula. Este PFM puede ser empleado para conocer los cambios de la energía libre como una función de las coordenadas del sistema. También se ha observado que el PFM es una función del peso molecular del polímero y la fuerza de las interacciones polímero-nanopartícula, determinando que la atracción de las nanopartícu-

las se incrementa con el peso molecular para interacciones débiles polímero-nanopartícula, mientras que esta atracción es independiente en el caso de interacciones fuertes [50].

1.4. Motivación de la Investigación

La simulación molecular, y en particular la dinámica molecular es una útil herramienta computacional que permite estudiar las propiedades de sistemas tanto en equilibrio como fuera del equilibrio; analizando y entendiendo el comportamiento microscópico de los materiales. Esta técnica además de estudiar el comportamiento dinámico de los sistemas permite predecir las propiedades macroscópicas de un sistema conociendo la posición y la velocidad de cada partícula en cada instante de tiempo, resolviendo para ello sus ecuaciones de movimiento. Esto resulta ser de gran utilidad cuando se estudian sistemas complejos.

Experimentalmente ha sido posible lograr un mejoramiento de las propiedades de los compuestos, sin embargo, a nivel molecular aún es muy difícil poder determinar cómo es la conformación de dichos materiales, por ejemplo, la determinación de la orientación de las nanopartículas. Es por ello que la motivación del presente trabajo se basa en el deseo de estudiar, mediante el empleo de la dinámica molecular, nanocompuestos poliméricos utilizando como carga placas de carbono grafeno. Esto permitirá tener un mejor entendimiento de lo que ocurre a nivel molecular y lograr así un avance en la generación del conocimiento.

1.5. Objetivos

Muchos sistemas (polímero-nanoarcilla, polímero-nanotubos, polímero-nanoesferas) han sido estudiados utilizando dinámica molecular y se han obtenido resultados que indican que la adición de partículas tiene una gran influencia en el mejoramiento de las propiedades elásticas, en particular para los sistemas con carga de carbono. En el caso de los sistemas reforzados con nanoarcillas se ha estudiado la relación que existe entre el polímero, la partícula adicionada y el surfactante. Sin embargo, ha sido difícil establecer una relación entre la partícula adicionada y las propiedades elásticas del material, ya que la simulación de partículas con carga eléctrica es muy complicada. Sin embargo, en el caso de los nanocompuestos formados con nanoplacas de grafito pocos han sido los trabajos enfocados a estudiar la relación que existe entre las propiedades elásticas del material y la partícula.

Considerando los aspectos antes mencionados, los objetivos generales del presente trabajo son los siguientes:

1. Determinar las propiedades elásticas (módulo de Young y módulo de volumen) de dichos nanocompuestos.
2. Establecer la relación que existe entre el tamaño y la cantidad de grafito agregado al polímero y los módulos de Young y de volumen del nanocompuesto polimérico.
3. Establecer la relación entre el grado de dispersión de la placa en el polímero y la propiedades del nanocompuesto obtenido.

Capítulo 2

Dinámica Molecular

2.1. Introducción

El creciente desarrollo tecnológico, científico y computacional ha permitido que el uso de las computadoras enfocadas a la solución de problemas sea considerado como un método de investigación científica, surgiendo de esta forma la llamada simulación computacional [51]. Esta técnica resulta ser un complemento y en ocasiones una alternativa de los métodos tradicionales de hacer investigación. La simulación computacional fue introducida a comienzos de los años 50 como una herramienta para tratar sistemas de muchos cuerpos mediante el trabajo realizado por Metropolis y col. [52]. Posteriormente, los primeros resultados obtenidos en mecánica estadística clásica permitieron que la simulación computacional cobrara credibilidad, extendiendo su uso como una herramienta tanto para experimentalistas como para teóricos. Esta técnica permite no solamente reproducir experimentos de laboratorio, sino también variar parámetros o condiciones con la finalidad de probar modelos teóricos, o bien, darle una explicación sustentada a los resultados observados de manera experimental.

Actualmente, los dos métodos de simulación computacional más empleados son el de Dinámica Molecular (DM) [53–56], el cual es un método de carácter determinista, y el de Monte Carlo [52], de carácter probabilístico. Ambos métodos se han empleado en la simulación de gases, líquidos y sólidos [57]. En el caso de la DM, una simulación genera información acerca de las posiciones y velocidades de cada partícula que forma el sistema en cada instante de tiempo. Por otro lado, en la técnica de Monte Carlo (MC) lo que se obtiene son las posiciones de las partículas en cada paso de la simulación; posteriormente, empleando técnicas de Mecánica Estadística (ME) es posible obtener propiedades macroscópicas a partir de la información microscópica.

La DM es una técnica de simulación que permite seguir la evolución de un sistema formado por átomos y moléculas que interactúan entre sí durante un determinado período de tiempo. Esto brinda la posibilidad de analizar los materiales que forman estas moléculas, como un conjunto de cuerpos en movimiento. En mecánica clásica, cuando se tiene un sistema aislado de N partículas que interactúan entre sí por medio de una función de potencial, tanto el vector de posición (\mathbf{r}^N) como la velocidad (\mathbf{v}^N) o momentum de las partículas sufren un cambio en el tiempo de acuerdo a la Segunda ley de Newton, dando origen a trayectorias determinadas. El propósito de la DM consiste en conocer la evolución en el tiempo de (\mathbf{r}^N) y (\mathbf{v}^N) a partir del modelo molecular que representa el sistema. Esto implica tener que resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento que lo definen. Esta técnica (DM) puede dividirse básicamente en dos etapas, las cuales se muestran en la Figura 2.1. La primer etapa consiste en el desarrollo del modelo que representa el sistema que se quiere simular. Es decir, se plantean las ecuaciones de movimiento y la forma del potencial. La segunda etapa, consiste propiamente de la simulación del sistema. En esta etapa se resuelven las ecuaciones que definen el sistema y se generan las trayectorias que posteriormente se analizarán para obtener resultados. Esta segunda etapa consta de una etapa de equilibración, en la que el sistema alcanza un estado estable, y una etapa de producción [54].

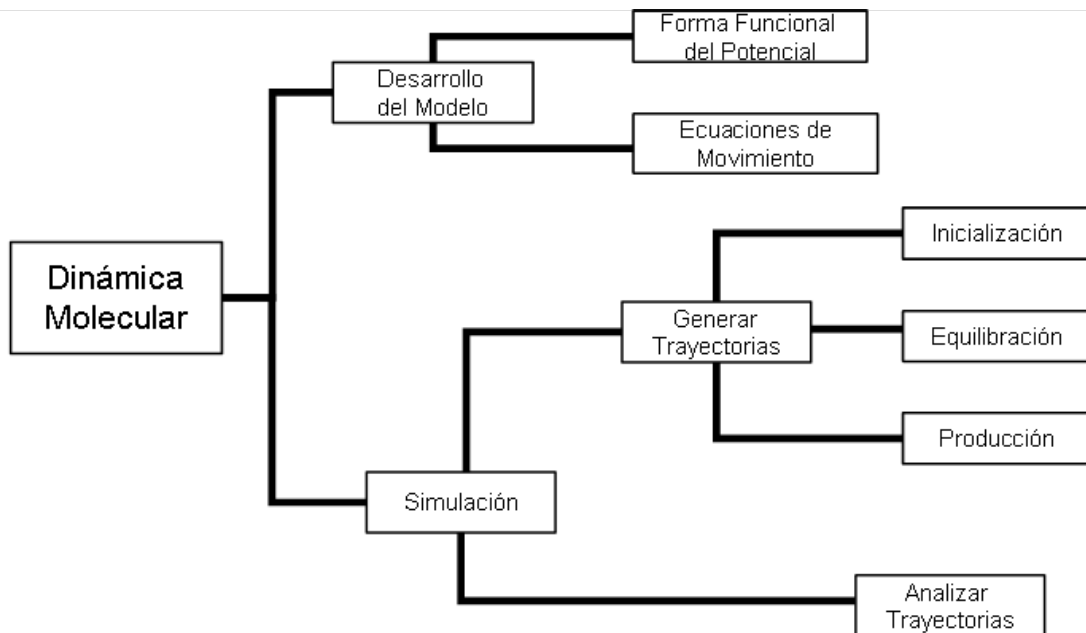


Figura 2.1: Etapas de la Dinámica Molecular

En términos generales, el procedimiento anterior puede ser resumido en los siguientes pasos:

■ Desarrollo del modelo

Para poder llevar a cabo el modelamiento del sistema a simular es necesario establecer previamente el número de partículas que lo formarán, así como las posiciones (coordenadas) de cada una de dichas partículas. Estas posiciones iniciales, no necesariamente tienen que estar optimizadas. Una vez que se tienen las posiciones de las partículas se modela el sistema, el cual consiste en:

1. **Establecer la forma funcional del potencial del sistema (campos de fuerzas).** En este punto se incluyen los términos de interacciones van der Waals, interacciones coulómbicas, energía de enlace, etc.
2. **Establecer las ecuaciones de movimiento.**

■ Simulación

3. **Inicialización.** Escoger un conjunto de velocidades atómicas iniciales. Estas velocidades obedecen la ley de distribución de Boltzman.
4. **Calcular el momento lineal de cada átomo** a partir de sus masas y sus velocidades.
5. **Calcular las fuerzas ejercidas sobre cada átomo.** Este cálculo se realiza utilizando las expresiones de los campos de fuerza que definen el sistema a simular.
6. **Calcular nuevas posiciones para los átomos** a partir de las ecuaciones de movimiento de Newton.
7. **Calcular nuevas velocidades y aceleraciones para cada uno de los átomos.**
8. **Repetir los pasos 4 al 7 hasta alcanzar el equilibrio.**
9. **Almacenamiento de Datos.** Una vez alcanzado el equilibrio se almacenan los datos de coordenadas atómicas, velocidades y fuerzas de cada partícula cada cierto número de iteraciones. A partir de estos datos se obtendrán las propiedades del sistema.

10. **Producción. Análisis de Trayectorias.** A partir de los datos almacenados se calculan las propiedades del sistema: temperatura, presión, energía, funciones de distribución radial, movimientos vibracionales, etc.

La técnica de DM puede clasificarse en Dinámica Molecular de Equilibrio y Dinámica Molecular fuera del Equilibrio. En el caso de la Dinámica Molecular de Equilibrio los movimientos atómicos se rigen por las ecuaciones diferenciales de movimiento basadas en las leyes de Newton. Es decir, solucionando las ecuaciones diferenciales se obtiene su trayectoria a través del tiempo, la cual permite calcular las propiedades del sistema. Por su parte, en la Dinámica Molecular fuera del Equilibrio los sistemas simulados pueden ser acoplados a perturbaciones o fuentes externas de trabajo y calor para simular el equilibrio de sistemas isotérmicos e isobáricos. En este caso, mediante la incorporación de dos o más fuentes externas se puede realizar la simulación de sistemas fuera del equilibrio [58–60].

En el presente trabajo, todas las simulaciones se realizan utilizando Dinámica Molecular de Equilibrio.

2.2. Modelos

Para poder llevar a cabo las simulaciones que permitan calcular las propiedades deseadas, tanto del polímero como del nanocompuesto, es necesario determinar el modelo que representará el sistema que se desea analizar. En este trabajo se estudiaron diversos sistemas, con diferentes tamaños de cadena polimérica y de nanopartícula.

Previo a la simulación del nanocompuesto, es necesario simular el polímero y determinar sus propiedades. Esto se realiza con la finalidad de tener una referencia con la cual comparar las propiedades de los nanocompuestos, y poder establecer con ello si existen variaciones en las mismas.

2.2.1. Configuraciones

Las simulaciones del polímero y los nanocompuestos se llevan a cabo considerando cadenas de polietileno (PE) y placas de grafeno. Los sistemas simulados consisten en cadenas poliméricas de 500 y 375 segmentos repetitivos, con nanoplacas de grafeno de diferente tamaño. El tamaño de las placas de grafeno es de 45, 90 y 91 átomos de carbono en cada placa para el caso de cadenas de 500 unidades repetitivas, y 60, 91 y 120 átomos para las cadenas de 375 unidades. Cabe mencionar que estas escalas de simulación están

dentro del rango de las escalas utilizadas en trabajos previos, en donde el número total de partículas simuladas está en el rango de 500-7000 [45–48].

En la Tabla 2.1 se muestran las características de cada uno de los sistemas empleados para la simulación del PE. En la Tabla se puede observar el número de cadenas empleadas en el sistema, el número de segmentos repetitivos que contiene la cadena polimérica, así como el peso molecular de la misma. En el caso de los sistemas formados por cadenas poliméricas de 500 unidades repetitivas se utilizan 1 y 2 cadenas, mientras que para los sistemas de 375 unidades se emplean 2 y 4 cadenas.

Tabla 2.1: Características de los sistemas de PE simulados

Sistema	# cadenas	# segmentos repetitivos	PM (<i>gr/mol</i>)
1PE500	1	500	7015.516
2PE500	2	500	7015.516
2PE375	2	375	5262.141
3PE375	3	375	5262.141
4PE375	4	375	5262.141

Tabla 2.2: Características de los sistemas formados por cadenas de 500 segmentos

Sistema	# cadenas	# placas	# C en la placa
PE500	1		
PE500-1G90	1	1	90
PE500-1G91	1	1	91
PE500-2G45-3.4	1	2	45
PE500-2G45-7.5	1	2	45
2PE500	2		
2PE500-1G90	2	1	90
2PE500-1G91	2	1	91
2PE500-2G45-3.4	2	2	45
2PE500-2G45-7.5	2	2	45

Los primeros sistemas simulados fueron los formados por cadenas de 500 segmentos (498 CH_2 y 2 extremos CH_3). En la Tabla 2.2 se reportan las características de dichos sistemas. En el caso de los sistemas formados por una sola cadena de polímero, el porcentaje

en peso de placas agregadas es de aproximadamente 18%, mientras que en el caso de los sistemas de dos cadenas este porcentaje se acerca a un 9%. Las placas agregadas a los sistemas varían en su forma, pero se mantiene el mismo porcentaje en peso en cada sistema. Las placas identificadas como G90 corresponden a una placa rectangular de grafeno de 90 carbonos, mientras que las G91 representan una placa cuadrada de grafeno de 91 carbonos. Por otro lado las placas 2G45-3.4 y 2G45-7.5 representan grafito, es decir, dos placas de grafeno. En este caso 3.4 y 7.5 indican la separación existente entre ambas placas (3.4 Å y 7.5 Å). Esta separación podría representar una dispersión de las placas del tipo tactoide e intercalada, respectivamente, tal como se indican en la Sección 1.2.4. En la Figura 2.2 se muestra el sistema coordenado empleado en todas las simulaciones. Cabe mencionar que este sistema coordenado no es diestro, sin embargo, es el sistema que maneja el programa en el cual se llevaron a cabo las simulaciones.

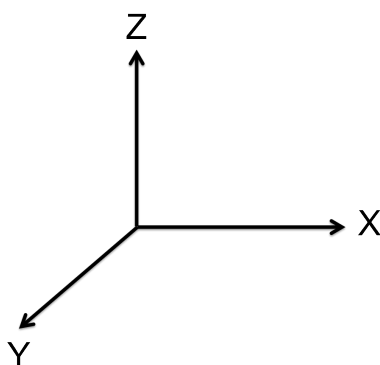


Figura 2.2: Sistema Coordenado Utilizado en las Simulaciones

En las Figuras 2.3 y 2.4 se muestran las configuraciones de dichas placas. En todos los sistemas, las placas son orientadas de manera horizontal, tal como se muestra en la Figura 2.4. Es decir, las placas de grafeno están orientadas sobre el plano XY, de manera perpendicular al eje Z.

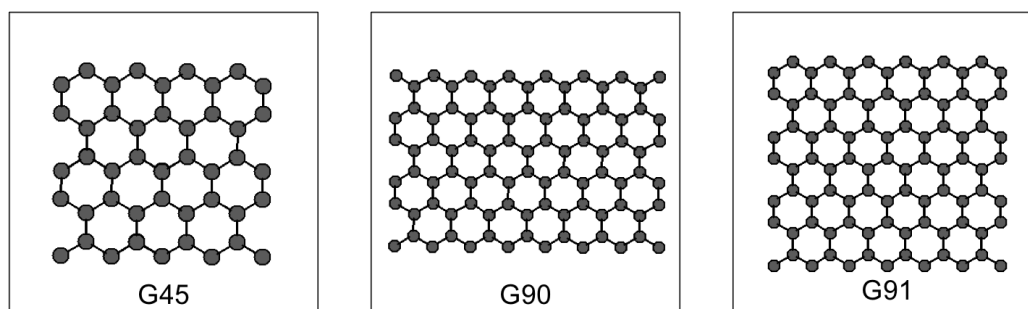


Figura 2.3: Configuración de las Placas de Grafeno para los sistemas PE500

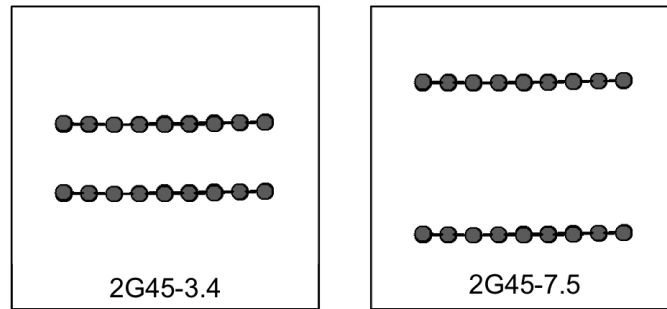


Figura 2.4: Configuración de las Placas de Grafito para los sistemas PE500

En la Figura 2.3 se muestran las placas de grafeno utilizadas. En ella se observa que la placa de grafeno de 90 carbonos tiene una estructura rectangular, mientras que las placas de grafeno de 45 y 91 carbonos tienen una estructura más cuadrada. Asimismo, en la Figura 2.4 se tiene una vista lateral de las placas de grafeno que formaran el grafito empleado en las simulaciones. Se observa que la separación de 3.4 Å corresponde a la separación interlaminar que existe entre las placas que forman el grafito. Esta separación representa una distribución del tipo tactoide. La separación de 7.5 Å representa una distribución del tipo intercalada, la cual permite que las cadenas del polímero se introduzcan entre las placas.

En la Figura 2.5 se muestra la configuración inicial del polímero formado por una cadena de 500 segmentos repetitivos, así como el nanocompuesto formado por dicha cadena y una placa de grafeno de 90 carbonos.

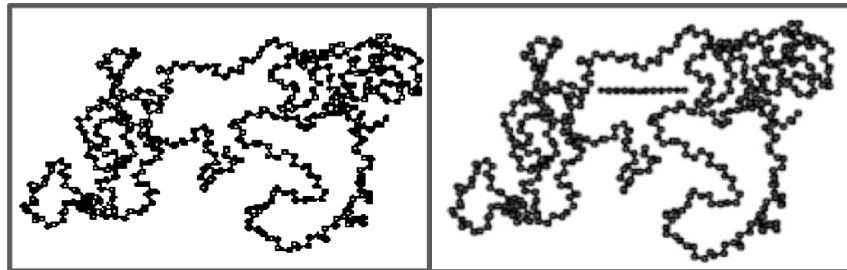


Figura 2.5: Configuración inicial del PE500 y el nanocompuesto PE500-1G90

Por otra parte, en la Figura 2.6 se muestra la configuración inicial de los nanocompuestos formados por dos cadenas de 500 segmentos repetitivos y dos placas de grafeno. En este caso, las dos placas de grafeno simulan placas de grafito. En la primera configuración las placas están separadas 3.4 Å, que corresponde a la separación interlaminar en las placas de grafito; mientras que en la segunda configuración las placas están separadas 7.5 Å, representando una distribución intercalada.

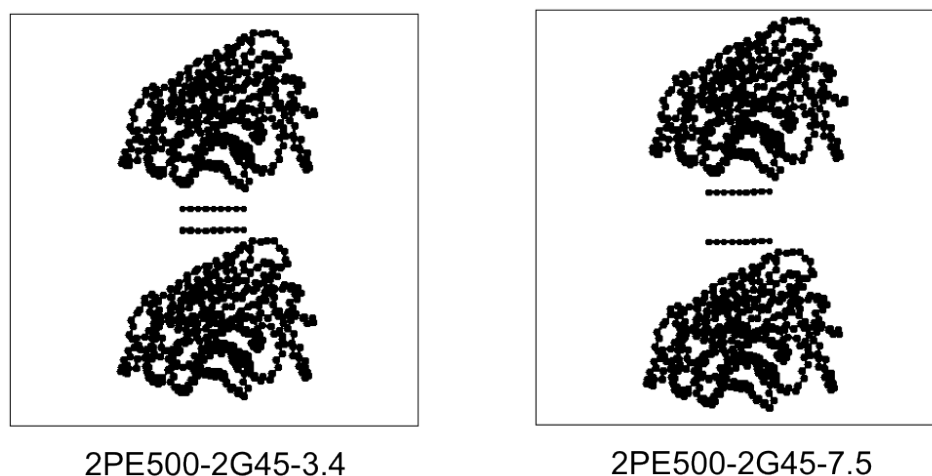


Figura 2.6: Configuración inicial de los nanocompuestos 2PE500-2G45-3.4 Y 2PE500-2G45-7.5

Para las simulaciones de sistemas formados por cadenas de 375 segmentos se utilizan 2, 3 y 4 cadenas en cada caso. Para la formación de los nanocompuestos se considera una placa de grafeno que se coloca en el centro de la caja de simulación que contiene las cadenas de PE. En cada sistema el porcentaje en peso de placa agregada varía. Las características resumidas de los sistemas simulados se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Características de los sistemas formados por cadenas de 375 segmentos

Sistema	# cadenas	# C en la placa	% en peso de la placa
2PE375	2		
2PE375-1G60	2	60	8
2PE375-1G91	2	91	12.33
2PE375-1G120	2	120	16
4PE375	4		
4PE375-1G60	4	60	4
4PE375-1G91	4	91	6.06
4PE375-1G120	4	120	8

En cada uno de los casos, el número de placas adicionadas al sistema es de uno. En estos sistemas, todas las placas adicionadas al polímero tratan de ajustarse a una forma cuadrada. Se considera esta geometría con el propósito de analizar el efecto que tiene la cantidad de nanopartículas agregadas a la matriz, sin tomar en cuenta la forma de la placa.

Las placas de grafeno empleadas en la formación de nanocompuestos de cadenas de 375 segmentos repetitivos se muestran en la Figura 2.7. En ella se puede observar que la geometría de dichas partículas se aproxima a un cuadrado.

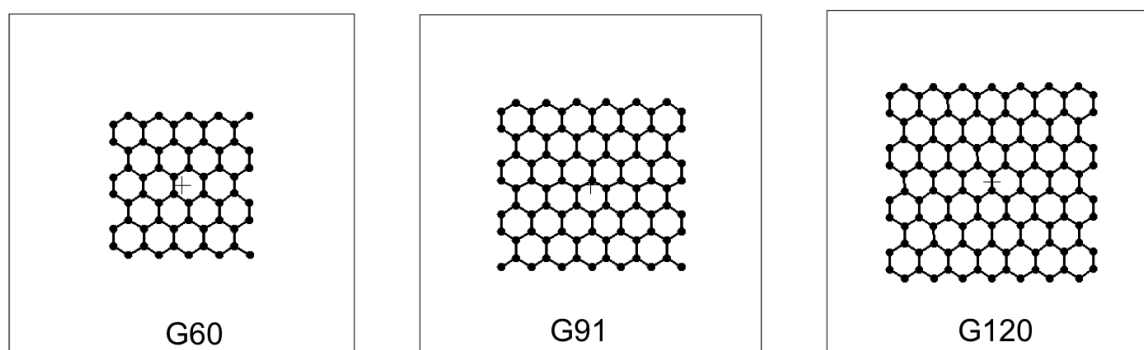


Figura 2.7: Configuración de las Placas de Grafeno para los sistemas PE375

En cada uno de los sistemas formados por cadenas de 375 segmentos, al igual que para los sistemas de 500 segmentos, todas las placas son orientadas de manera horizontal. Las configuraciones iniciales, tanto del polímero como de los nanocompuestos formados por cuatro cadenas de 375 segmentos y una placa de grafeno se muestran en la Figura 2.8.

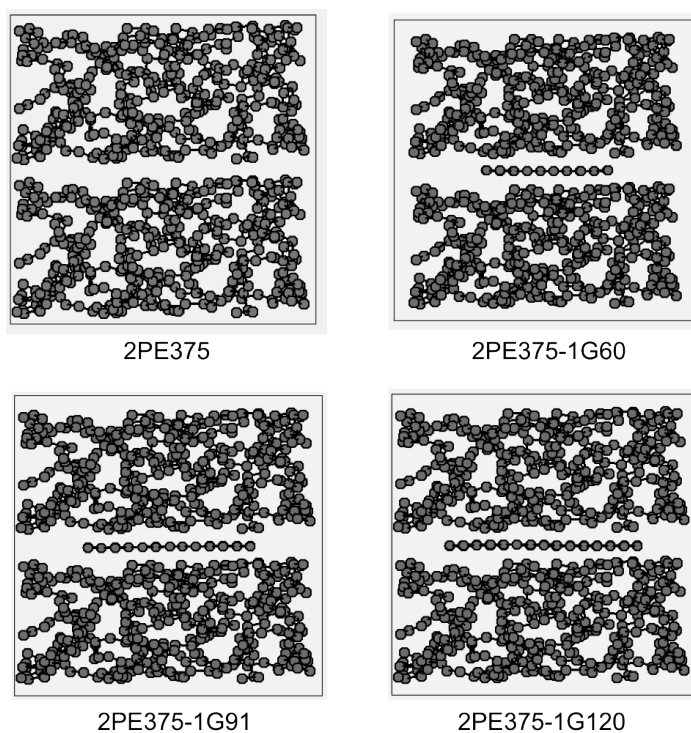


Figura 2.8: Configuración inicial del polímero 2PE375 y sus nanocompuestos

En estas imágenes se puede observar que la configuración inicial de cada uno de los sistemas es prácticamente la misma. La diferencia que existe entre dichas configuraciones es únicamente la placa de grafeno agregada. Estas placas de grafeno, como se mencionó anteriormente, contienen 60, 91 y 120 átomos de carbono respectivamente, y representan un diferente porcentaje en peso en cada caso.

2.3. Interacciones Moleculares

En los sistemas moleculares se pueden considerar dos tipos de interacciones: interacciones entre los segmentos de la misma molécula, e interacciones entre segmentos de diferentes moléculas.

1. Interacciones entre partículas no adyacentes. Las partículas no adyacentes que interactúan entre sí pueden representarse por medio de un potencial Lennard-Jones:

$$U_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^6 \right] & \text{si } r_{ij} \leq r_c \\ 0 & \text{si } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.1)$$

donde r_c es un radio de corte (generalmente, $r_c = 2.5\sigma$), r_{ij} es la distancia escalar entre los segmentos i , j , y finalmente, σ y ϵ son el diámetro de colisión y el valor mínimo del potencial, respectivamente.

2. Interacciones de enlace. Existen varios potenciales que pueden representar adecuadamente las interacciones de las partículas adyacentes dentro de la misma molécula. Uno de estos potenciales es el potencial armónico que se representa por medio de la siguiente ecuación:

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{2}k(r_{i,j} - r_0)^2 \quad (2.2)$$

donde k es una constante y r_{ij} es la distancia escalar entre los segmentos i , j .

3. Interacciones asociativas entre las nanopartículas y el polímero. Generalmente estas asociaciones están descritas a través de potenciales especiales repulsivos o atractivos, o bien, en casos más sofisticados, potenciales Coulómbicos.

En las simulaciones moleculares la forma funcional del potencial más utilizada está dada por la sumatoria de las contribuciones entre pares de partículas [54].

$$U(\mathbf{r}^n) = \sum_i \sum_j U(r_{ij}) \quad (2.3)$$

donde $U(r_{ij})$ es una energía potencial par efectiva, y $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia escalar entre las partículas i y j . La fuerza que actúa sobre una partícula se obtiene del gradiente de la función de potencial:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla U(r^N) \quad (2.4)$$

2.3.1. Potenciales

Una vez que se han establecido las configuraciones iniciales de cada uno de los sistemas, es necesario establecer los potenciales de interacción apropiados. En cada sistema, el PE es simulado como una cadena de unidades de CH_2 , incluyendo en cada uno de los extremos unidades de CH_3 . En todos los casos se emplea el concepto de átomo unido (AU) [61], lo que permite reducir el tiempo computacional requerido para llevar a cabo las simulaciones. Este concepto de AU lo que hace es manejar las unidades CH_2 y CH_3 como si fueran una sola partícula, en la que se incluye el átomo de carbono y los átomos de hidrógeno. En cada uno de los sistemas empleados las energías de interacciones de enlace entre las unidades de CH_2 ó CH_3 se representan por medio de los potenciales de enlace, ángulo y diedros. La forma funcional de los potenciales de enlace y los parámetros utilizados se muestran en la Tabla 2.4, y que corresponden al potencial Dreiding [62], el cual se detalla en el Apéndice B

Tabla 2.4: Forma funcional y parámetros de los potenciales de enlace para el PE

Interacción	Potencial	Forma Funcional	Parámetros
Enlace	Armónico	$U(r) = \frac{1}{2}k_r(r - r_0)^2$	$k_r = 700 \text{ kcal/mol}$ $r_0 = 1.53\text{Å}$
Ángulo	Armónico Coseno	$U(\theta) = \frac{1}{2}k_\theta [\cos(\theta) - \cos(\theta_0)]^2$	$k_\theta = 112.5 \text{ kcal/mol}$ $\theta_0 = 109.471$
Diedros	Coseno	$U(\varphi) = k_\varphi [1 + \cos(m\varphi)]$	$k_\varphi = 1.00 \text{ kcal/mol}$ $m = 3.00$

Las interacciones de segmentos no enlazados entre el PE o entre el PE y la nanoplaça

agregada al polímero se representan mediante un potencial del tipo Lennard-Jones. En un principio se hicieron pruebas con los parámetros empleados por Adnan y col.[45], sin embargo, se observó que los parámetros obtenidos de la base de datos del DL_POLY[63] (software empleado para llevar a cabo todas las simulaciones), así como otros parámetros reportados en la literatura arrojaban resultados más consistentes. En el caso de los sistemas formados por cadenas de 500 segmentos, los parámetros Lennard-Jones para los segmentos CH_2 del polímero son los utilizados por Griebel y col. [64]. Para los segmentos CH_3 , los parámetros que se utilizan corresponden a los incluidos en la base de datos del DL_POLY. Asimismo, para las placas de grafeno (CR), las interacciones entre los carbonos se representan por medio de los parámetros son los reportados por Girifalco y col. [65].

Los parámetros para las interacciones entre las partículas del grafeno y del polímero se obtiene a partir de la regla de mezclado de Berthelot [66]:

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}} \quad (2.5)$$

y la regla de mezclado de Lorentz [67]

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} \quad (2.6)$$

Dichas reglas de mezclado son simples y ampliamente usadas y aún cuando han mostrado tener pequeñas fallas en algunos sistemas [68], [69], se han utilizado con éxito en la simulación molecular de nanopartículas de carbono [65].

Por otra parte, para la simulación de los sistemas formados por cadenas de 375 segmentos se utilizaron otros parámetros reportados en la literatura. En la Tabla 2.5 se reporta la forma funcional y los parámetros de los potenciales de interacciones de segmentos no enlazados para cada uno de los sistemas estudiados.

En el caso de las nanoplacas de grafeno, éstas son modeladas como cuerpos sólidos no deformables, por lo que en la simulación se definen como un conjunto de átomos congelados, es decir, las coordenadas de los átomos permanecen fijas a lo largo de toda la simulación. Esto se hace con el propósito de que la placa permanezca indeformable y así poder estudiar la influencia del tamaño de la partícula sobre las propiedades del material, sin que la forma de la placa intervenga sobre las mismas. Por tal motivo, en la mayoría de las simulaciones no son necesarios parámetros para calcular la energía debida a las interacciones entre los átomos de la placa.

Tabla 2.5: Forma funcional y parámetros de los potenciales de no enlace

Sistema	Potencial	Forma Funcional	Interacción	Parámetros	
				$\epsilon(kcal/mol)$	$\sigma(\text{Å})$
PE500	L-J	$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & \text{si } r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$	$CH_2 - CH_2$	0.1429	3.9230
			$CH_3 - CH_3$	0.1750	3.9050
			$CH_2 - CH_3$	0.1581	3.9140
			$CR - CR$	0.0550	3.8300
			$CH_2 - CR$	0.0887	3.8765
			$CH_3 - CR$	0.0982	3.8675
PE375	L-J	$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & \text{si } r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$	$CH_2 - CH_2$	0.0909	3.93
			$CH_3 - CH_3$	0.2065	3.91
			$CH_2 - CH_3$	0.1370	3.92
			$CR - CR$	0.0556	3.40
			$CH_2 - CR$	0.0711	3.665
			$CH_3 - CR$	0.1071	3.655

En algunas de las simulaciones correspondientes a los sistemas formados por cadenas de 375 átomos se permite que la placa de grafeno tenga movilidad. En este caso los potenciales de enlace y los parámetros utilizados corresponden al potencial Dreiding [62], y se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6: Forma funcional y parámetros de los potenciales de enlace para el Grafeno

Interacción	Potencial	Forma Funcional	Parámetros
Enlace	Armónico	$U(r) = \frac{1}{2}k_r(r - r_0)^2$	$k_r = 1050 kcal/mol$ $r_0 = 1.39$
Ángulo	Armónico Coseno	$U(\theta) = \frac{1}{2}k_\theta [\cos(\theta) - \cos(\theta_0)]^2$	$k_\theta = 133.33 kcal/mol$ $\theta_0 = 120$
Diedros	Coseno	$U(\varphi) = k_\varphi [1 + \cos(m\varphi)]$	$k_\varphi = 1.25 kcal/mol$ $m = 2.00$

2.4. Ensamblés

En mecánica estadística el término ensamble es ampliamente utilizado. Este término puede ser empleado de dos formas [70]. En el primer caso, se refiere al conjunto de variables que se controlan sobre el sistema, por ejemplo, el conjunto de variables, número de moles, presión y temperatura, o bien, número de moles, volumen y energía del sistema. Por otro

lado, un ensamble también es un conjunto de todos los posibles microestados de un sistema. Es decir, es un conjunto de configuraciones, igualmente probables, sometidas a las mismas restricciones termodinámicas.

En simulación molecular, dependiendo del tipo de simulación que se tenga y de las propiedades que se quieran calcular será el ensamble que se utilice. Existen diversos tipos de ensambles, entre los cuales se pueden mencionar los siguientes:

- **Ensamble Microcanónico (NVE).** Es el ensamble convencional de la DM. En él, el sistema permanece aislado, es decir, el volumen permanece constante y no hay un intercambio ni de materia ni de energía con los alrededores.
- **Ensamble Canónico (NVT).** Este ensamble es el típicamente empleado en la técnica MC. En él, el volumen permanece constante, no hay un intercambio de materia, y la temperatura se mantiene alrededor de una media deseada. La energía de los procesos endotérmicos y exotérmicos es intercambiada por medio de un termostato, entre los cuales se pueden mencionar el Nosé-Hoover, Andersen, Berendsen o Langevin, entre otros.
- **Ensamble Isotérmico-Isobárico (NPT).** No existe un intercambio de materia con los alrededores, y la presión y la temperatura se mantienen alrededor de un valor deseado. En este caso, además de incluir un termostato que regule la energía del sistema, es necesario acoplar un barostato que regule la presión. Al igual que en el caso de los termostatos, los barostatos pueden ser del tipo Nosé-Hoover, Andersen, Berendsen o Langevin.
- **Ensamble Isoentálpico-Isotensión (H,t,N).** La cantidad de materia del sistema, así como la entalpía y la tensión externa aplicada al sistema, permanecen constantes.

2.4.1. Termostatos

Termostato Nosé-Hoover

En el algoritmo Nosé-Hoover [71] las ecuaciones de movimiento son modificadas de tal forma que se tiene:

$$\frac{d\underline{r}(t)}{dt} = \underline{v}(t) \quad (2.7)$$

$$\frac{d\underline{v}(t)}{dt} = \frac{\underline{f}(t)}{m} - \chi(t)\underline{v}(t) \quad (2.8)$$

En la segunda ecuación, el coeficiente de fricción χ es controlado por la siguiente ecuación diferencial de primer orden:

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q} (\mathbb{T}(t) - T_{ext}) \quad (2.9)$$

Donde $Q = N_f k_B T_{ext} \tau_T^2$ es la masa efectiva del termostato, τ_T es una constante de tiempo específico (el cual normalmente está en el rango de [0.5, 2] ps) y N_f es el número de grados de libertad en el sistema. $\mathbb{T}(t)$ es la temperatura instantánea del sistema en el tiempo t .

Algoritmo Leap-Frog

Cuando se utiliza el algoritmo Leap-Frog en el software empleado en este trabajo, DL_POLY, el coeficiente de fricción χ es almacenado cada medio paso de integración, quedando la integración como:

$$\begin{aligned} \chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \chi\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \frac{N_f k_B}{Q} (\mathbb{T}(t) - T_{ext}) \\ \chi(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\chi\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \right] \\ \underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \underline{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \left[\frac{f(t)}{m} - \chi(t)\underline{v}(t) \right] \\ \underline{v}(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\underline{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \right] \\ \underline{r}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.4.2. Barostatos

Cuando se trabaja con ensambles NPT, el tamaño y la forma de la celda de simulación pueden ser dinámicamente ajustados por medio de un barostato que permite alcanzar la presión deseada (P_{ext}) y/o el tensor de esfuerzos ($\underline{\underline{\sigma}}$). Al igual que en el caso de los termostatos, el DL_POLY cuenta con dos tipos de algoritmos: el barostato Hoover y el barostato Berendsen.

Barostato Nosé-Hoover

Variaciones de Tamaño. Para fluctuaciones isotrópicas, las ecuaciones de movimiento son las siguientes:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{r}}{dt} &= \mathbf{v}(t) + \eta(\mathbf{r}(t) - \mathbf{R}_0) \\ \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= \frac{\mathbf{f}(t)}{m} - [\chi(t) + \eta(t)]\mathbf{v}(t) \\ \frac{d\chi(t)}{dt} &= \frac{N_f k_B}{Q} (T(t) - T_{ext}) + \frac{1}{Q} (W\eta(t)^2 - k_B T_{ext}) \\ \frac{d\eta(t)}{dt} &= \frac{3}{W} V(t) (P(t) - P_{ext}) - \chi(t)\eta(t) \\ \frac{dV(t)}{dt} &= [3\eta(t)] V(t)\end{aligned}\tag{2.11}$$

Donde $Q = N_f k_B T_{ext} \tau_T^2$ es la masa efectiva del termostato y $W = N_f k_B T_{ext} \tau_P^2$ es la masa efectiva del barostato. N_f es el número de grados de libertad, η es el coeficiente de fricción del barostato, R_0 el centro de masa del sistema, τ_T y τ_P son las constantes de tiempo específicas para las fluctuaciones de temperatura y presión respectivamente, $P(t)$ es la presión instantánea y V el volumen del sistema.

En este caso, lo que se conserva es la energía libre de Gibbs del sistema:

$$H_{NPT} = U + KE + P_{ext}V(t) + \frac{1}{2}Q\chi(t)^2 + \frac{1}{2}W\eta(t)^2 + \int_0^t \left(\frac{Q}{\tau_T^2}\chi(s) + k_B T_{ext} \right) ds \tag{2.12}$$

Algoritmo Leap-Frog

El algoritmo Leap-Frog empleado en el DL_POLY es el siguiente:

$$\begin{aligned}\chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \chi\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\Delta t N_f k_B}{Q} (T(t) - T_{ext}) + \frac{\Delta t}{Q} (W\eta(t)^2 - k_B T_{ext}) \\ \chi(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\chi\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\eta\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \eta\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \left\{ \frac{3V(t)}{W} (P(t) - P_{ext}) - \chi(t)\eta(t) \right\} \\
\eta(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\eta\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \eta\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \right] \\
\underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \underline{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \left[\frac{\underline{f}(t)}{m} - [\chi(t) + \eta(t)] \underline{v}(t) \right] \\
\underline{v}(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\underline{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \right] \\
\underline{r}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \left(\underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \eta\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \left[\underline{r}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) - \underline{R}_0 \right] \right) \\
\underline{r}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \frac{1}{2} [\underline{r}(t) + \underline{r}(t + \Delta t)] \tag{2.13}
\end{aligned}$$

El cambio en el tamaño de la caja de simulación requiere el siguiente algoritmo:

$$\begin{aligned}
V(t + \Delta t) &\leftarrow V(t) \exp \left[3\Delta t \eta\left(t + \frac{1}{2}\Delta\right) \right] \\
\underline{\underline{H}}(t + \Delta t) &\leftarrow \exp \left[\Delta t \eta\left(t + \frac{1}{2}\Delta\right) \right] \underline{\underline{H}}(t) \tag{2.14}
\end{aligned}$$

Donde $\underline{\underline{H}}$ es la matriz de la celda.

2.5. Propiedades

Una vez que se ha establecido el modelo molecular del sistema y se han generado las trayectorias de la dinámica molecular, el siguiente paso es el análisis de dichas trayectorias, lo que permitirá calcular algunas de las propiedades del sistema. Este cálculo de propiedades es importante ya que al conocerlas es posible determinar no solamente la estructura molecular del sistema (propiedades microscópicas como la función de distribución radial o las propiedades de conformación), sino también características macroscópicas como el módulo de Young o la viscosidad.

2.5.1. Función de Distribución Radial

En un conjunto de partículas la función de distribución radial se define como la probabilidad de encontrar la partícula α a una distancia r de la partícula β . Normalmente esta función se encuentra normalizada.

La función de distribución radial viene dada por:

$$g(r) = \frac{V}{N} \left(\frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right) \quad (2.15)$$

En esta expresión $n(r)$ es el número de pares de partículas entre r_i y $r_i + \Delta r$.

La función de distribución radial es muy importante en el cálculo de propiedades termodinámicas ya que permite determinar el estado de agregación del sistema. La gráfica de distribución radial muestra la probabilidad de encontrar un átomo a una cierta distancia con respecto a un átomo de referencia. La Figura 2.9a muestra la curva típica de distribución radial para un material amorfo ideal. Esta curva es de tipo parabólico ya que sus partículas no presentan ordenamiento alguno, y la probabilidad de encontrar un átomo a alguna distancia r del átomo de referencia, depende solamente del volumen disponible a esa distancia.

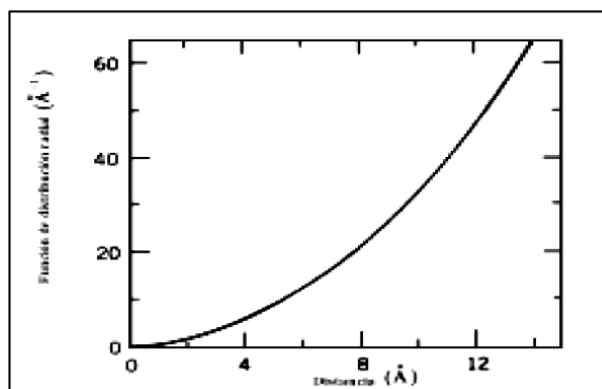
En las Figuras 2.9b y 2.9c se pueden ver las curvas típicas para un sólido cristalino y para un sólido amorfo real, respectivamente. Para un sólido cristalino la gráfica de la distribución radial tiene líneas definidas a todas las distancias interatómicas posibles debido al ordenamiento de las partículas. En el caso de un sólido amorfo real las curvas que se observan por encima de la parábola correspondiente al amorfo ideal indican un ordenamiento de corto alcance.

2.5.2. Propiedades de Conformación

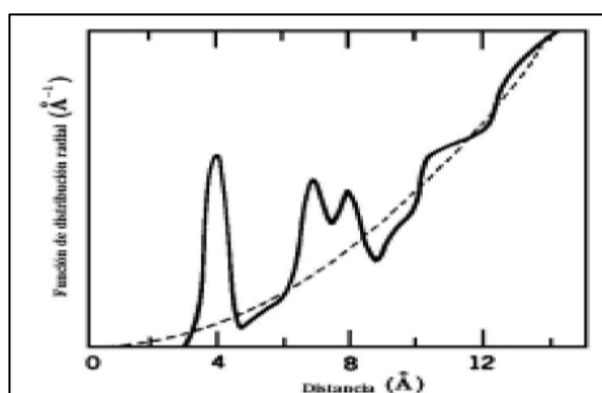
Longitud de Enlace

Esta medida ayuda a determinar la existencia de rupturas en la cadena y se define como la distancia entre dos partículas o segmentos adyacentes en una misma cadena.

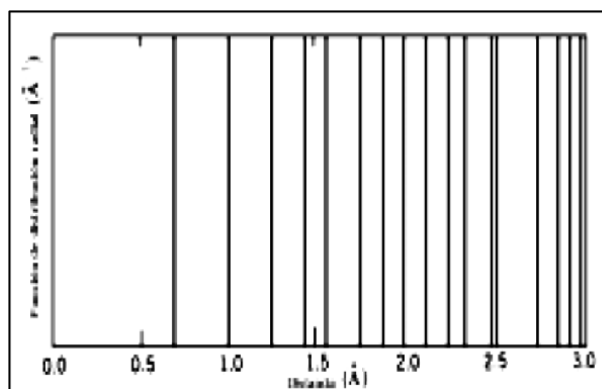
$$\langle l^2 \rangle = \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})^2 \rangle \quad (2.16)$$



(a)



(b)



(c)

Figura 2.9: Funciones de Distribución Radial para diversos tipos de materiales: a) material amorfo ideal, b) material amorfo real, c) material cristalino

Media Cuadrada del Radio de Giro

Representa una medida de la distribución global de la masa de una cadena y esta dada por la expresión:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})^2 \right\rangle \quad (2.17)$$

Donde \mathbf{r}_{cm} es el centro de masa de la molécula y N es el número de segmentos por molécula.

En este caso el centro de masa de la molécula se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\mathbf{r}_{cm} = \frac{1}{M} \sum \mathbf{r}_i m_i$$

Donde $r_i m_i$ son los momentos de las masas individuales y M es la masa total.

Media Cuadrada de la Distancia Extremo-Extremo

Esta medida ayuda a determinar que tan abierta o compacta está la conformación de una cadena y está dada por:

$$\langle R \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2 \right\rangle \quad (2.18)$$

Donde N es el número de segmentos por molécula, y r_N y r_0 son las posiciones finales e iniciales de cada segmento.

2.6. Módulos Elásticos

Algunas de las propiedades que se pueden medir en el tipo de materiales estudiados en este trabajo son los módulos elásticos. Un módulo de elasticidad es una medida de la capacidad elástica del material, es decir, de su tenacidad y rigidez, y es el resultado de dividir su esfuerzo unitario entre su deformación unitaria correspondiente. De tal forma que mientras mayor sea el valor de dicho módulo, más rígido será el material. Por el contrario, los materiales con valores bajos de módulos elásticos son más fáciles de deformarse bajo una carga. Estos módulos pueden variar en función de diversos factores como la composición del material. En el caso de nanocompuestos, estos módulos pueden ser afectados, no solamente por la composición del material, sino también por el tamaño de la partícula agregada al material base, por la dispersión de la partícula en el material o por el método de formación del nanocompuesto, por mencionar algunos factores.

Cuando se tiene materiales elásticos isotrópicos, su comportamiento elástico queda definido si se conoce un módulo elástico y un coeficiente elástico, el cual es una relación entre dos deformaciones del material. Por ejemplo, si se conoce alguno de los módulos elásticos del material y su correspondiente coeficiente de Poisson, es posible determinar los otros módulos elásticos. Sin embargo, cuando se cuenta con materiales anisotrópicos, es necesario tener un mayor número de constantes elásticas para poder determinar el

comportamiento elástico del material. Dependiendo de la forma en que son aplicados los esfuerzos y la deformación del material, los módulos de elasticidad se clasifican de la siguiente manera:

2.6.1. Módulo Volumétrico

Este módulo también se conoce como módulo de compresibilidad y está relacionado con los cambios de volumen que experimenta un material cuando es sometido a esfuerzos (generalmente de compresión), que actúan de forma normal a la superficie, tal y como se muestra en la Figura 2.10. La aplicación de estos esfuerzos solamente origina un cambio de volumen pero no de forma.

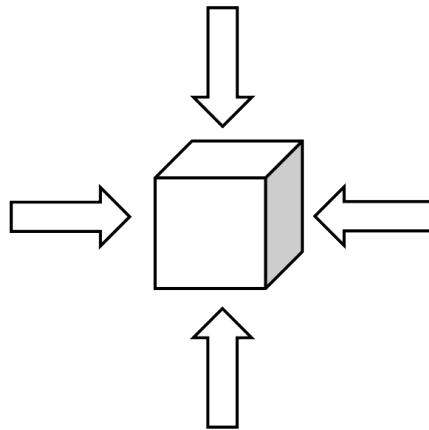


Figura 2.10: Deformación de un sólido sometido a un esfuerzo de compresión.

En este caso el esfuerzo volumétrico ΔP , está definido como el cambio de la fuerza por unidad de área, $\Delta P = \frac{\Delta F}{A}$, por lo que su deformación está definida como el cambio de volumen ΔV sobre el volumen original. Por lo tanto, el módulo volumétrico B se puede expresar de la siguiente forma:

$$B = \frac{\text{esfuerzo de volumen}}{\text{deformación de volumen}} = \frac{\Delta P}{\Delta V/V} \quad (2.19)$$

2.6.2. Módulo de Young

El módulo de Young o módulo de elasticidad es un parámetro que proporciona una medida de la elasticidad de un material sólido y está dado por la siguiente relación:

$$E = \frac{\text{Esfuerzo}}{\text{Deformación}}$$

Este módulo está asociado directamente con los cambios de longitud de un sólido cuando éste es sometido a la acción de tensiones de tracción o de compresión. También es conocido como módulo elástico longitudinal. En otras palabras, este módulo es la propiedad que poseen los cuerpos lineales a oponerse a la deformación de ellos mismos. A estos cuerpos se le aplica una fuerza lineal, y la oposición a esta fuerza depende de cada material. Por ejemplo, si un hilo metálico se somete a una fuerza de tracción, y éste sufre una deformación en la cual se produce un aumento de longitud y una contracción de su sección transversal, Figura 2.11, entonces se obtiene la relación que existe entre la elasticidad de los hilos, la fuerza aplicada y la deformación que sufren.

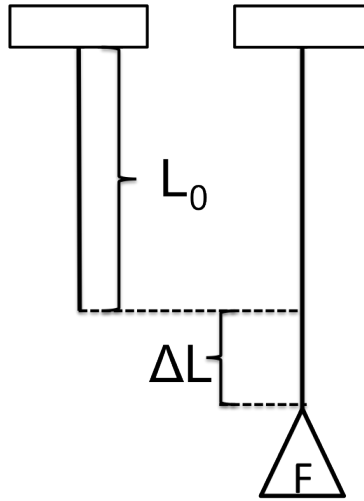


Figura 2.11: Deformación longitudinal de un hilo metálico sometido a una fuerza de tracción.

La relación antes mencionada se puede expresar por medio de la siguiente expresión:

$$\frac{F}{S} = C \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.20)$$

Donde F representa la fuerza aplicada al hilo, ΔL es el incremento que sufre el hilo en su longitud, S es el área transversal del hilo sobre la cual se aplica la fuerza, C representa la constante de proporcionalidad, característica de cada material.

A niveles atómicos, el esfuerzo puede ser definido en la forma del virial mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_{\alpha} \left(m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} F_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} \right) \quad (2.21)$$

Donde m^α es la masa del átomo α , V representa el volumen de la caja de simulación y $V = \sum_\alpha V^\alpha$, V^α representa el volumen del átomo α ; v_i^α es la componente i de la velocidad del átomo α ; v_j^α es la componente j de la velocidad del átomo α ; $F_i^{\alpha\beta}$ es la componente i de la fuerza entre los átomos α y β , y $r_j^{\alpha\beta}$ es la componente j de la distancia de separación entre los átomos α y β .

En la ecuación anterior, el segundo término representa la energía cinética del sistema, la cual también puede ser expresada en términos del momentum:

$$E_c = -\frac{1}{2} \sum_i F_i \cdot r_i = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}$$

Donde $p = mv$ es el momentum.

2.6.3. Módulo de Corte

Este módulo está asociado con el cambio de forma que experimenta un material bajo la acción de esfuerzos cortantes, como los mostrados en la Figura 2.12. En este tipo de deformación no ocurren cambios de volumen, solamente de forma. También es conocido como módulo elástico transversal o módulo elástico tangencial.

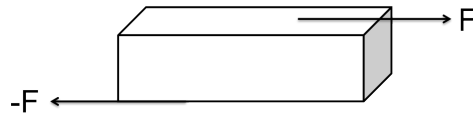


Figura 2.12: Deformación de un bloque cuando se somete a un esfuerzo de corte

Si al bloque de la figura anterior se le aplica una fuerza sobre su parte superior de forma paralela, el objeto, que inicialmente tiene una forma rectangular, tomará una forma de paralelogramo, sufriendo con ello cambios en su forma, pero no en su volumen. El esfuerzo cortante o la presión aplicada al cuerpo se define como $\frac{F}{A}$. Debido a que la magnitud de la fuerza paralela y el área de la cara sobre la que se aplica se corta, el módulo de corte está dado por la siguiente ecuación:

$$S = \frac{\text{esfuerzo de corte constante}}{\text{deformación por el esfuerzo cortante}} = \frac{F/A}{\Delta x/h} \quad (2.22)$$

donde S representa el módulo de corte, $\frac{F}{A}$ es el esfuerzo de corte (el cual es constante) que se aplica sobre una de las caras del sólido, Δx indica la distancia que se mueve la cara sobre la que se aplica el esfuerzo, y h es la altura del objeto.

Todos estos módulos, así como otras definiciones necesarias para el cálculo de los mismos se detallan en el Apéndice C.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Simulaciones

Para establecer si existe un mejoramiento en las propiedades elásticas del polímero al agregar la nanocarga, es necesario que en primer lugar se lleve a cabo la simulación del polímero y se determinen las propiedades del mismo. Posteriormente se simulan los nanocompuestos, empleando para ello la matriz polimérica (cadenas de polietileno) y las láminas de grafeno o grafito, según sea el caso. Cada una de las simulaciones se efectúa en dos etapas principales: en la primera etapa los sistemas son equilibrados, mientras que en la segunda, los sistemas son sometidos a una deformación y posteriormente a una re-equilibración [45].

Las simulaciones se realizan empleando el software libre DL_POLY [63] en su versión 2.18. DL_POLY es un paquete de simulación de dinámica molecular desarrollado en los laboratorios Daresbury por W. Smith y T.R. Forest. Este paquete consta de subrutinas, programas y ficheros de datos que están diseñados para llevar a cabo simulaciones de Dinámica Molecular de Equilibrio de macromoléculas, polímeros, sistemas iónicos y soluciones. En la versión original, que es la utilizada en el presente trabajo, se pueden simular sistemas de hasta 30 000 átomos. Actualmente existe la versión DL_POLY_4 , la cual permite realizar simulaciones de hasta 10^9 átomos. En el Apéndice D se detallan algunas características del paquete.

Internamente, todas las subrutinas y funciones del paquete asumen el uso de las siguientes unidades moleculares:

1. Unidad de Tiempo (t_0): 1×10^{-12} segundos (picosegundos).
2. Unidad de Longitud (l_0): 1×10^{-10} metros (Angstroms).

3. Unidad de Masa (m_0): $1.6605402 \times 10^{-27}$ kilogramos (unidad de masa atómica).
4. Unidad de Carga (q_0): $1.60217733 \times 10^{-19}$ coulombs (unidad de carga del protón).
5. Unidad de Energía ($E_0 = m_0 \left(l_0/t_0 \right)^2$): 1×10^{-12} Joules.
6. Unidad de Presión ($P_0 = E_0 l^{-3}$): 1×10^{-12} Pascal.
7. Constante de Planck (h): $6.350780668 \times E_0 t_0$

La configuración inicial de los sistemas a simular se obtuvo utilizando la interfaz gráfica y las herramientas del software. Esta configuración corresponde a una cadena amorfa de polímero (PE). En el caso de la configuración inicial de las placas de grafeno, ésta se obtuvo a través de la generación de un archivo de coordenadas cartesianas para cada uno de los átomos que forman la placa, y utilizando posteriormente las herramientas del programa. Una vez establecidas las configuraciones iniciales de los sistemas, se realizaron una serie de simulaciones previas a la etapa de equilibración. Estas simulaciones se realizaron para preparar los sistemas y que éstos tuvieran condiciones iniciales que permitieran alcanzar una equilibración más fácilmente.

Debido a que el volumen ocupado por las configuraciones iniciales de cada uno de los sistemas era mucho mayor que el volumen real que éstos deberían ocupar, fue necesario reducir el volumen de dichos sistemas. Esto con la finalidad de que la densidad del sistema se aproximara a la densidad experimental. En primer lugar el sistema se simuló utilizando un ensamble canónico (NVT), a una temperatura de 600K, para permitir la movilidad de las partículas. Posteriormente el sistema fue sometido a simulaciones en un ensamble isotérmico-isobárico (NPT) a una presión de 1 atm, disminuyendo la temperatura en intervalos de 10K hasta alcanzar la temperatura final de 300K. Al término de esta etapa el sistema se ha relajado y su volumen ha disminuido de tal forma que la densidad del sistema es cercana a 1 gr/cm^3 .

En la etapa de equilibración, el sistema es sometido a una simulación en un ensamble canónico (NVT) a 300K, lo que permite que el sistema alcance un estado de energía estable. Para llegar a un estado de esfuerzo mínimo inicial, el sistema es sometido a una simulación en un ensamble isotérmico-isobárico (NPT), a 1 atm y 300K, seguida nuevamente de un ensamble canónico (NVT), a 300K. Al finalizar este procedimiento se considera que el sistema está relajado con un esfuerzo inicial mínimo [45]. En este punto, se calcula nuevamente la densidad final de cada uno de los sistemas estudiados y se analizan las gráficas de distribución radial.

Una vez alcanzado el equilibrio, los sistemas son deformados con el objetivo de calcular las propiedades elásticas del sistema. Esta deformación puede llevarse a cabo de varias formas: a) tensión unidireccional; b) compresión unidireccional; c) tensión hidrostática (tensión en las tres direcciones); d) compresión hidrostática (compresión en las tres direcciones). En el caso de las simulaciones de tensión se aumenta la longitud de la región de de simulación, mientras que en el caso de la compresión, ésta se disminuye. Si se quiere simular una tensión unidireccional, se incrementa la longitud de la caja de simulación en una sola dirección, mientras que para la compresión unidireccional la longitud se disminuye. Para la simulación de la tensión hidrostática, se aumenta, simultáneamente, la longitud de la caja de simulación en las tres direcciones, y se disminuye en el caso de una compresión hidrostática. En la Figura 3.1 se pueden observar los diferentes tipos de deformación aplicados a los sistemas simulados.

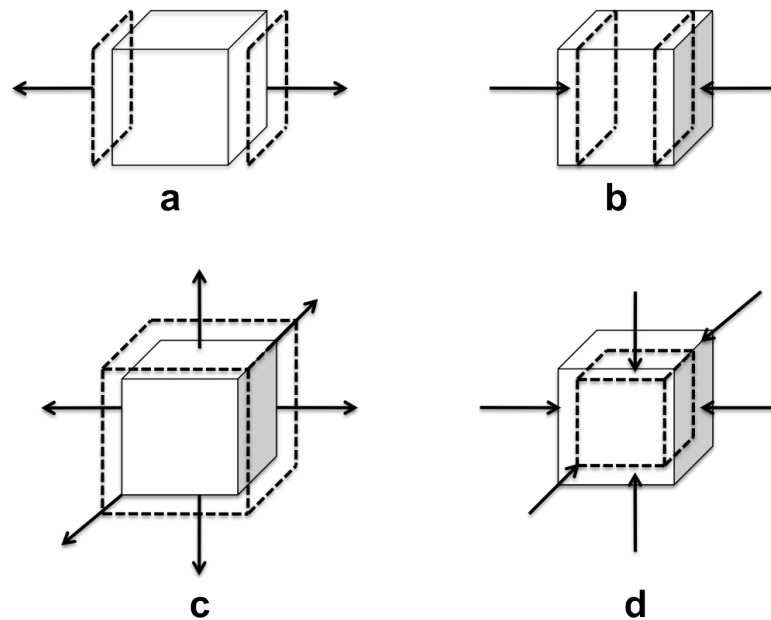


Figura 3.1: Deformación de la caja de simulación: (a) tensión unidireccional, (b) compresión unidireccional, (c) tensión hidrostática, (d) compresión hidrostática

Para poder simular la deformación de cada uno de los sistemas, se hace un escalamiento del tamaño de la celda de simulación y de las posiciones de todas las partículas, exceptuando las correspondientes a las placas de grafeno. En todos los casos estudiados se aplica una deformación de 0.5 % en 0.5 % en una dirección para el caso de deformación unidireccional, o en las tres direcciones para el caso de una deformación hidrostática. Estas deformaciones varían desde 0.5 % hasta una deformación final del 5 %.

Posterior a la deformación los sistemas son re-equilibrados mediante el empleo de un

ensamble NVT a 300K. Después de esta re-equilibración, se continúa empleando el ensamble NVT para obtener los datos del tensor de esfuerzo, con el que se calcularán las propiedades elásticas del sistema, en particular los módulos de Young y de volumen.

Las simulaciones de los sistemas formados por cadenas de 375 segmentos se realizaron empleando ensambles NVT y NPT Nosé-Hoover. El paso de integración empleado fue de 0.0005 ps, y en la mayoría de los casos el número de pasos de integración fue de 10 millones, con 2.5-5 millones de pasos de equilibración. El radio de corte utilizado en todos los sistemas fue de aproximadamente 10 Å.

En el caso de los sistemas con cadenas de 375 segmentos, se simularon empleando tanto el ensamble NVT Berendsen, como el ensamble NVT Nosé-Hoover, con la finalidad de estudiar los resultados obtenidos con un termostato y con otro.

3.2. Cálculo de Propiedades

3.2.1. Propiedades Elásticas

Considerando que tanto el polímero como el nanocompuesto son materiales isotrópicos y que la relación esfuerzo-deformación es lineal, la ecuación que relaciona el esfuerzo y la deformación con las constantes elásticas del sistema es la siguiente:

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \end{Bmatrix} \quad (3.1)$$

donde σ_{ij} , C_{ij} y ε_{ij} representan el esfuerzo, las constantes elásticas y la deformación respectivamente.

Las ecuaciones anteriores darían como resultado constantes elásticas iguales si como ya se mencionó, el material fuera isotrópico. Por tal motivo, las constantes elásticas podrían ser obtenidas llevando a cabo la deformación del sistema en una sola dirección. Sin embargo, debido a que tanto el polímero como la placa son materiales no isotrópicos es necesario llevar a cabo la deformación en cada una de las tres dimensiones, y analizar los resultados obtenidos. En este caso es necesario crear las gráficas esfuerzo-deformación a partir de los tensores de esfuerzo obtenidos, y de ellas analizar la parte lineal, que correspondería a las constantes elásticas.

Compresión / Tensión Unidireccional

En el caso de deformación unidireccional, se tiene que $\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = 0$ y $\varepsilon_{11} \neq 0$, por lo que la Ecuación 3.1 se reduce a:

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (3.2)$$

Por lo que:

$$\sigma_{11} = C_{11}\varepsilon_{11} \quad (3.3)$$

Aplicando deformaciones en las otras direcciones se obtienen expresiones similares, y considerando que el material es isotrópico y la deformación uniforme para todas las direcciones, la constante elástica sería un promedio de las tres constantes. Sin embargo, como ya se mencionó, el material es no isotrópico, por lo que se obtendrán tres constantes elásticas correspondientes a cada una de las dimensiones del sistema.

Compresión / Tensión Hidrostática

En el caso de la tensión y la compresión hidrostática, la propiedad elástica que se mide es el módulo de volumen K , el cual mide la resistencia de los sólidos a cambios en sus volúmenes cuando una fuerza de magnitud uniforme es aplicada sobre la superficie de un cuerpo. El módulo de volumen se define por medio de la siguiente ecuación:

$$K = \frac{\text{Esfuerzo de Volumen}}{\text{Deformación de Volumen}} = -\frac{\frac{\Delta F}{A}}{\frac{\Delta V}{V_i}} = -\frac{P}{\frac{\Delta V}{V_i}} \quad (3.4)$$

la cual es equivalente a:

$$K = \frac{1}{3} \left[\frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}} \right] \quad (3.5)$$

Por otro lado, el módulo de volumen K y la constante elástica C_{11} pueden ser expresados en términos del módulo de Young, E y la relación de Poisson, ν por medio de las ecuaciones:

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (3.6)$$

$$C_{11} = \frac{(1 - \nu)E}{(1 - 2\nu)(1 + \nu)} \quad (3.7)$$

Experimentalmente, el módulo de Young se calcula por medio de un ensayo de tracción o tensión. El ensayo de tensión consiste en someter una probeta del material a un esfuerzo axial de tensión creciente hasta que se produce la rotura de la probeta. Este ensayo mide la resistencia de un material a una fuerza estática o aplicada lentamente.

En un ensayo de tensión, además del módulo de Young, pueden determinarse diversas características de los materiales elásticos como:

1. Coeficiente de Poisson: cuantifica la relación entre el alargamiento longitudinal y el acortamiento de las longitudes transversales a la dirección de la fuerza.
2. Límite de proporcionalidad: valor de la tensión por debajo de la cual el alargamiento es proporcional a la carga aplicada.
3. Límite de fluencia: valor de la tensión que soporta la probeta en el momento de producirse el fenómeno de la cedencia o fluencia.
4. Límite elástico: valor de la tensión a la que se produce un alargamiento determinado.
5. Carga de rotura: carga máxima resistida por la probeta dividida por la sección inicial de la probeta.
6. Alargamiento de rotura: porcentaje del incremento de longitud que ha sufrido la probeta.
7. Estricción: reducción de la sección que se produce en la zona de la rotura.

En la Figura 3.2 se representa el esfuerzo en función de la deformación unitaria. Durante la primera parte de la curva, el esfuerzo es proporcional a la deformación unitaria, región elástica. Cuando se disminuye el esfuerzo, el material vuelve a su longitud inicial. La línea recta termina en un punto denominado límite elástico. Si se sigue aumentando el esfuerzo, la deformación unitaria aumenta rápidamente, pero al reducir el esfuerzo, el material no recobra su longitud inicial. La longitud que corresponde a un esfuerzo nulo es ahora mayor que la longitud inicial. En este punto el material ha adquirido una deformación permanente. El material se sigue deformando hasta un punto máximo denominado punto de ruptura. Entre el límite de la deformación elástica y el punto de ruptura tiene lugar

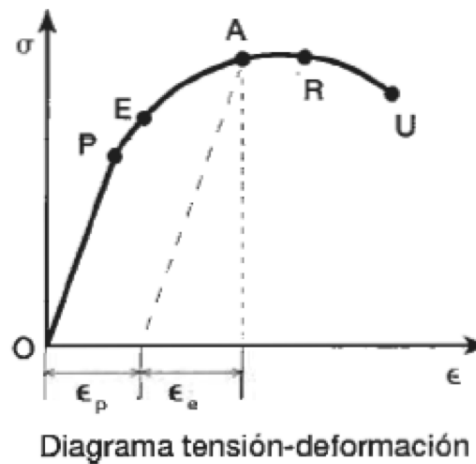


Figura 3.2: Diagrama tensión-deformación

la deformación plástica. Si esta deformación plástica ocurre entre el límite de la región elástica y el punto de ruptura el material se denomina dúctil. Sin embargo, si la ruptura ocurre después del límite elástico, el material se denomina frágil.

En resumen, en un diagrama tensión-deformación típico se pueden apreciar dos zonas:

1. Zona elástica (OE): en esta zona la deformación experimentada por la probeta no es permanente, es decir, si en este punto se detiene el ensayo, la probeta recupera su longitud inicial.
2. Zona plástica: en esta zona las deformaciones son permanentes.

Dentro de la zona elástica se distinguen dos partes:

1. Zona proporcional (OP): existe una relación de proporcionalidad entre la tensión y la deformación experimentada por la probeta, de tal forma que se cumple la relación:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3.8)$$

2. Zona no proporcional (PE): las deformaciones no son permanentes, pero no existe una relación de proporcionalidad entre la tensión y la deformación.

Dentro de la zona plástica también se distinguen dos zonas:

1. Zona de deformación plástica uniforme (ER): en esta zona no es necesario un incremento elevado de carga para conseguir grandes alargamientos. La fuerza máxima

dividida entre la sección inicial de la probeta determina la resistencia a la tracción., que es el punto donde finaliza la zona plástica de deformación uniforme.

2. Zona de estricción: la deformación se localiza en una determinada zona de la probeta, la tensión disminuye y la probeta termina por romper.

Capítulo 4

Resultados. Sistemas PE500 y 2PE500

Los resultados presentados en este capítulo corresponden a las simulaciones de polímero y nanocompuestos sometidos a una deformación del tipo compresión y tensión hidrostática, y compresión y tensión unidireccional.

4.1. Equilibración

En estas simulaciones, los sistemas fueron sometidos a una serie de simulaciones en ensambles NPT y NVT. Ambos ensambles utilizan algoritmos del tipo Nosé-Hoover, tanto para el barostato como para el termostato. Las simulaciones realizadas permiten que el sistema se relaje y alcance un estado de esfuerzo inicial mínimo. El procedimiento seguido para equilibrar cada uno de los sistemas es el descrito en la Sección 3.1

4.1.1. Configuraciones Finales

Una vez que el sistema se ha equilibrado se analizan las configuraciones finales, las cuales serán a las que se les aplicará la deformación. En las Figuras 4.1 a 4.5 se muestra la configuración de cada uno de los sistemas PE500 al finalizar la etapa de equilibración. La Figura 4.1 muestra la configuración final del sistema PE500. Esta figura muestra la configuración de un polímero amorfo. En las Figuras 4.2 y 4.3 se muestra la configuración final de los sistemas PE500-1G90 y PE500-1G91. En ambos casos se puede observar que la cadena de polímero rodea la placa de grafeno. Sin embargo, en el caso del sistema PE500-1G91 (Figura 4.3) la distribución de la cadena se da de una forma más ordenada.

Es decir, de alguna forma la cadena está más alineada, lo cual se puede originar debido a la geometría de la placa de grafeno, la cual presenta una forma cuadrada.

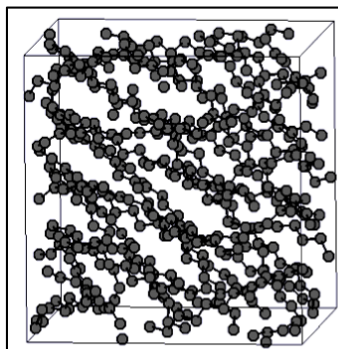


Figura 4.1: Configuración de PE500 al finalizar la etapa de equilibración

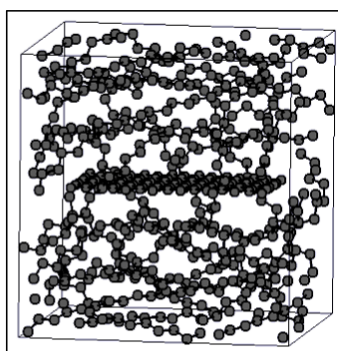


Figura 4.2: Configuración de PE500-1G90 al finalizar la etapa de equilibración

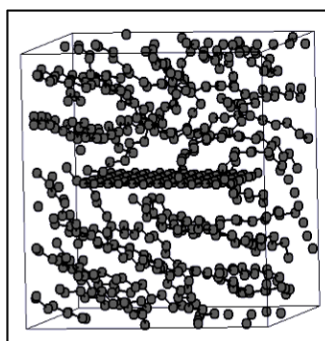


Figura 4.3: Configuración de PE500-1G91 al finalizar la etapa de equilibración

Por su parte, en las Figuras 4.4 y 4.5 se observan las configuraciones finales de los sistemas PE500-2G45-3.4 y PE500-2G45-7.5 al terminar la etapa de equilibración. En la Figura 4.4 se puede ver que la cadena del polímero rodea las dos placas de grafeno

lográndose así una distribución del tipo tactoide. También se puede ver que esta cadena se encuentra de alguna forma más ordenada, al igual que sucede con la cadena del sistema PE500-1G91 (Figura 4.3). Este mismo ordenamiento de la cadena se observa en la Figura 4.5. Sin embargo, en este caso también se observa que la cadena no solo rodea las placas, sino que se distribuye entre ellas, lo que corresponde a una distribución del tipo intercalado.

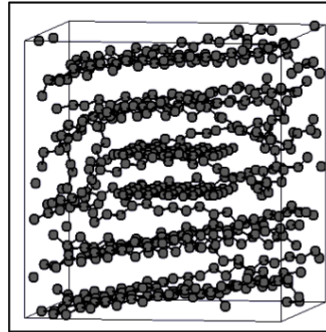


Figura 4.4: Configuración de PE500-2G45-3.4 al finalizar la etapa de equilibración

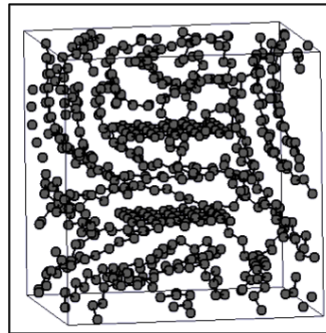


Figura 4.5: Configuración de PE500-2G45-7.5 al finalizar la etapa de equilibración

En el caso de los sistemas 2PE500 no se observa el ordenamiento de la cadena. Esto se puede originar debido a varios factores: a) hay más cadenas de polímero, lo que limita el ordenamiento de las mismas, b) el tamaño de la placa en relación al tamaño de la caja de simulación es menor que en caso de los sistemas PE500. En las Figuras 4.6 y 4.7 se muestra la configuración final de los sistemas 2PE500-1G91 Y 2PE500-2G45-3.4.

4.1.2. Energía del Sistema

Como se mencionó anteriormente, después de concluir la etapa de equilibración, los sistemas se someten a una deformación con la finalidad de calcular las constantes elásticas del sistema. Por tal motivo, el verificar que el sistema haya alcanzado el equilibrio es muy

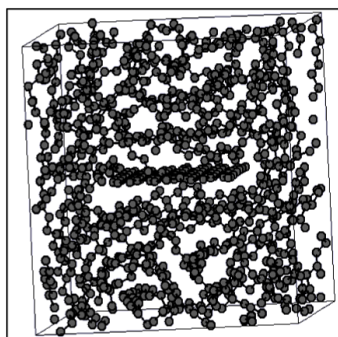


Figura 4.6: Configuración de 2PE500-1G91 al finalizar la etapa de equilibración

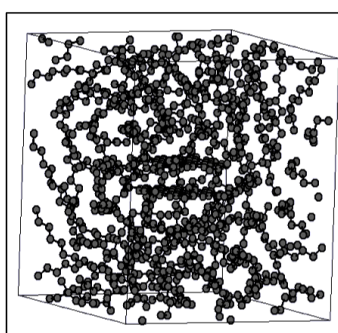


Figura 4.7: Configuración de 2PE500-2G45-3.4 al finalizar la etapa de equilibración

importante. Una de las formas de determinar si el sistema se ha equilibrado es a través de la energía total del sistema. Esta energía corresponde a la suma de la energía Lennard-Jones, de enlace, de ángulo, de diedros, etc. Cabe mencionar que debido a que la placa permanece indeformable y fija en los sistemas estudiados, ésta no tiene una contribución sobre la energía total del sistema. Si esta energía permanece fluctuando alrededor de un valor constante se puede decir que el sistema está en equilibrio. En la Figuras 4.8 a 4.10 se observa la variación de la energía con respecto al tiempo para el sistema PE500, PE500-1G90, durante la etapa de equilibración. En ellas se observa que después de los pasos de integración correspondientes a la equilibración, las fluctuaciones de la energía con respecto al tiempo son pequeñas. Por tal motivo se puede decir que los sistemas están en equilibrio. Un comportamiento similar se observa en todos los sistemas estudiados.

4.1.3. Funciones de Distribución Radial

Una forma de verificar el estado de agregación de los sistemas estudiados es por medio de la función de distribución radial. La función de distribución radial, como se mencionó en

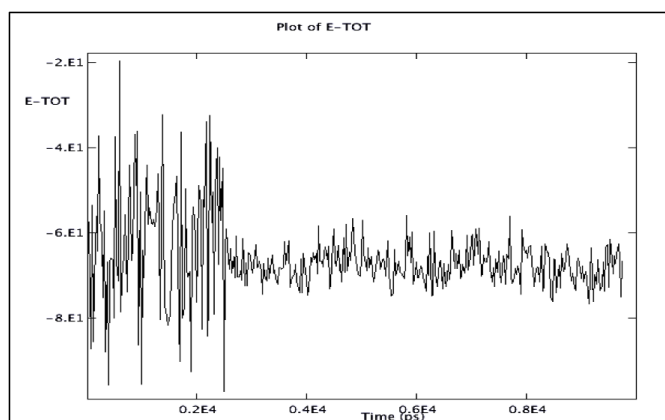


Figura 4.8: Energía Total del Sistema PE500 al terminar la etapa de equilibración

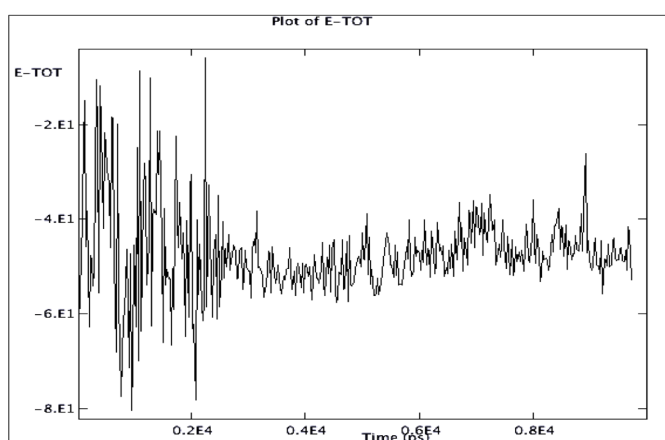


Figura 4.9: Energía Total del Sistema PE500-1G90 al terminar la etapa de equilibración

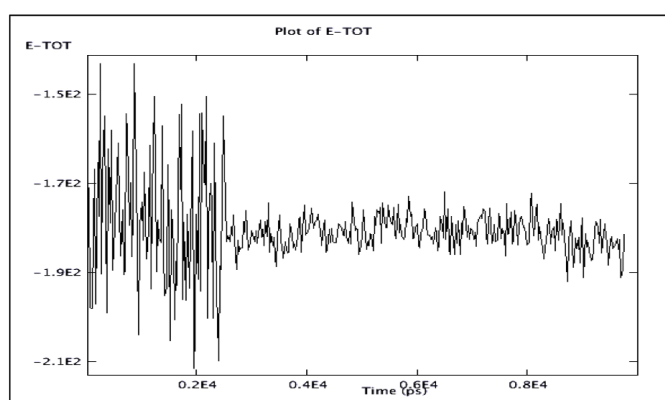


Figura 4.10: Energía Total del Sistema PE500-2G45-3.4 al terminar la etapa de equilibración

la Sección 2.5.1 determina el ordenamiento de las partículas en un sistema.

En la Figura 4.11 se observa la distribución radial entre los segmentos CH_2-CH_2 del

sistema PE500. En ella se observa una curva correspondiente a un sólido amorfo.

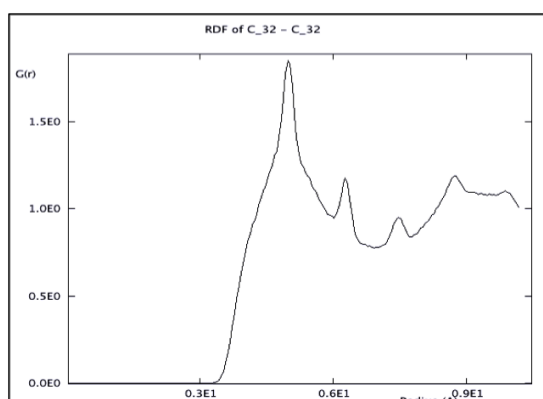


Figura 4.11: Distribución radial entre los segmento CH_2-CH_2 del sistema PE500-1G90

Por otro lado, en las Figuras 4.12 y 4.13 se observa la distribución radial entre los segmentos CH_2-CH_2 y CH_2-CR del sistema PE500-1G90, respectivamente.

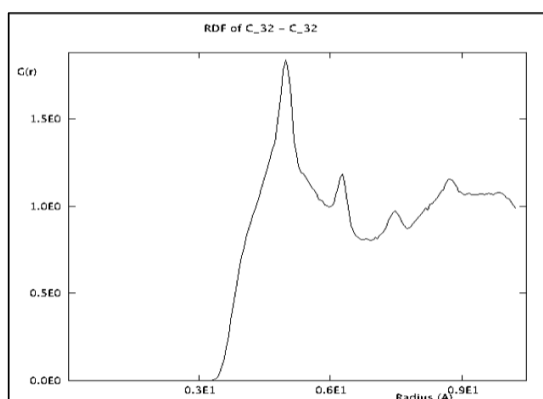


Figura 4.12: Distribución radial entre los segmento CH_2-CR del sistema PE500-1G90

4.1.4. Cálculo de Densidades

Una vez finalizada la etapa de equilibración se calculan las densidades de todos los sistemas (polímeros y nanocompuestos). En la Tabla 4.1 se reportan las dimensiones finales de las cajas de simulación y las densidades alcanzadas en cada uno de los sistemas. Se puede observar que la densidad de los dos sistemas de polímero simulados, es ligeramente menor que la de sus respectivos nanocompuestos. También se puede observar que las densidades de los nanocompuestos de los sistemas PE500 varían más que las densidades de los nanocompuestos de los sistemas 2PE500. Esto se debe a que al tener sistemas más

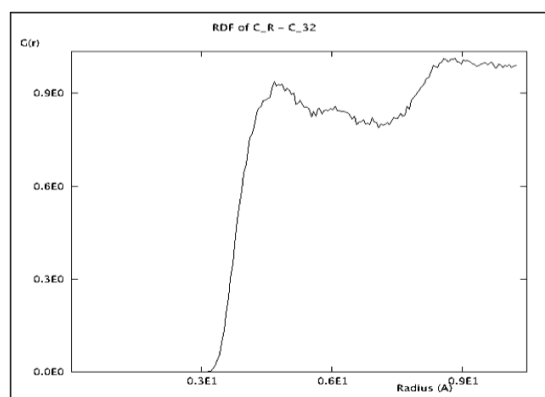


Figura 4.13: Distribución radial entre los segmento $CR-CH_2$ del sistema PE500-1G90

pequeños hay menos cantidad de cadenas, en este caso solo una, lo que impide que éstas se agrupen. Al tener sistemas más grandes, las cadenas se van agrupando, provocando que el volumen del sistema disminuya hasta alcanzar un volumen de equilibrio.

Tabla 4.1: Longitud Final y Densidad del PE y los nanocompuestos

Sistema	Longitud Final (\AA)	Densidad (gr/cm^3)
PE500	23.085	0.94680
PE500-1G90	24.020	0.96999
PE500-1G91	23.830	0.99485
PE500-2G45-3.4	23.715	1.00790
PE500-2G45-7.5	23.960	0.97729
2PE500	29.400	0.91672
2PE500-1G90	29.870	0.94146
2PE500-1G91	29.870	0.94221
2PE500-2G45-3.4	29.870	0.94146
2PE500-2G45-7.5	29.970	0.93207

En los resultados obtenidos se puede observar que para los sistemas 2PE500 la longitud final de la caja de simulación es la misma para los nanocompuestos, a excepción del nanocompuesto que presenta una distribución de partícula intercalada. Esto se debe a que las placas de grafeno permanecen fijas en la caja de simulación lo que impide una mayor compactación. Sin embargo, las densidades obtenidas para los nanocompuestos son muy similares entre ellas.

De manera general se tiene que las densidades de los sistemas PE500 son mayores que las de los sistemas 2PE500. La razón de esta variación, como ya se mencionó, se debe al ordenamiento de las cadenas del polímero. Si se tienen menos cadenas, éstas van a estar más ordenadas, el volumen es menor, y por lo tanto, la densidad mayor. Por el contrario, a menor ordenamiento, se tiene un mayor volumen y por consiguiente una menor densidad.

4.2. Constantes Elásticas

Una vez que los sistemas han sido equilibrados, éstos son sometidos a una deformación y a una re-equilibración tal como se mencionó en la Sección 3.1. Posteriormente los sistemas pasan a la etapa de producción para obtener los tensores de esfuerzos que permitan calcular las constantes elásticas de cada sistema. Como ya se mencionó anteriormente, todos los resultados se obtienen a partir de dinámicas de equilibrio.

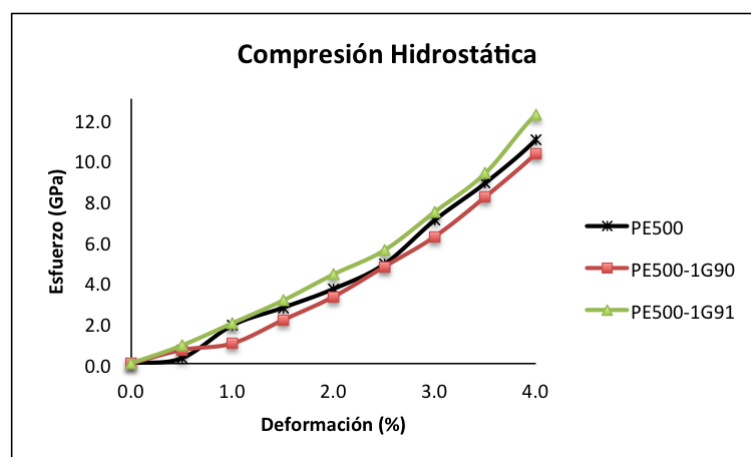
Todas las deformaciones, tanto hidrostáticas como unidireccionales, varían del 0.5 % al 5 %. Las dimensiones de la caja de simulación se modifican en las tres dimensiones en el caso de deformaciones hidrostáticas. En el caso de deformaciones unidireccionales, la deformación se lleva a cabo en una sola de las dimensiones de la caja de simulación, manteniendo las otras dos dimensiones constantes, tal como se explicó en la Sección 3.1.

4.2.1. Compresión Hidrostática

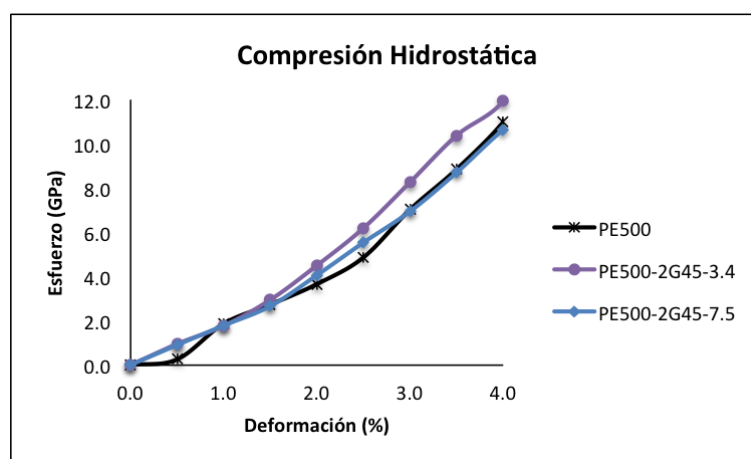
De manera experimental, el módulo de Volumen se obtiene a partir de ensayos de tracción, y como se mencionó en la Sección 3.2.1, éste corresponde a la pendiente de la zona elástica de la gráfica esfuerzo-deformación. Sin embargo, en el caso de la compresión, esta zona no existe, pero igual se puede considerar que el módulo de Volumen se obtiene a partir de una relación lineal entre el esfuerzo aplicado y la deformación del sistema. En los casos presentados, además de calcular el módulo a partir de las Ecuaciones 3.5 y 3.6, también se realizaron gráficas de esfuerzo-deformación, las cuales se presentan en esta sección.

Para cada uno de los sistemas analizados, los resultados correspondientes a cada tipo de deformación se presentan en dos gráficas. En la primera, se presentan los sistemas formados por la adición de una sola nanopartícula, es decir, por una placa de grafeno. En la segunda, los resultados corresponden a la adición de dos nanopartículas, es decir, se simulan sistemas adicionados con grafito. En la Figura 4.14 se muestran las gráficas esfuerzo-deformación cuando se aplica una compresión hidrostática para los sistemas PE500 adicionados con

una y dos nanoplacas, mientras que la Figura 4.15 muestra las gráficas correspondientes a los sistemas 2PE500. En ellas se observa que los esfuerzos de los nanocompuestos son muy similares a los esfuerzos de los polímeros en cada uno de los dos sistemas.



(a)

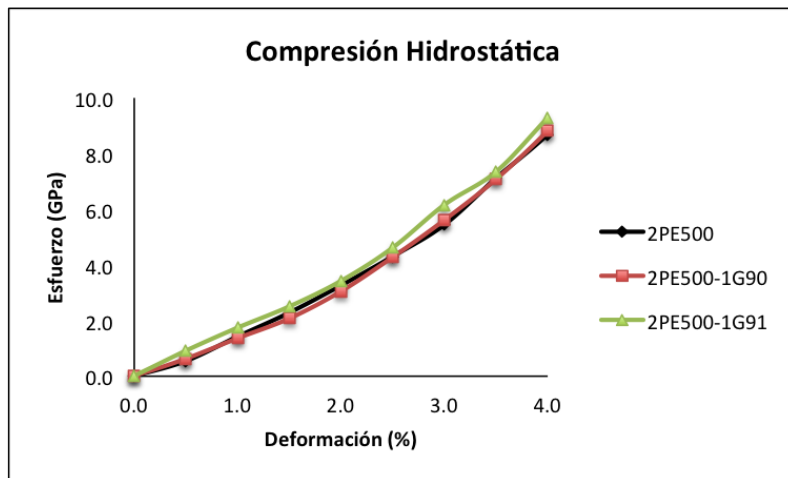


(b)

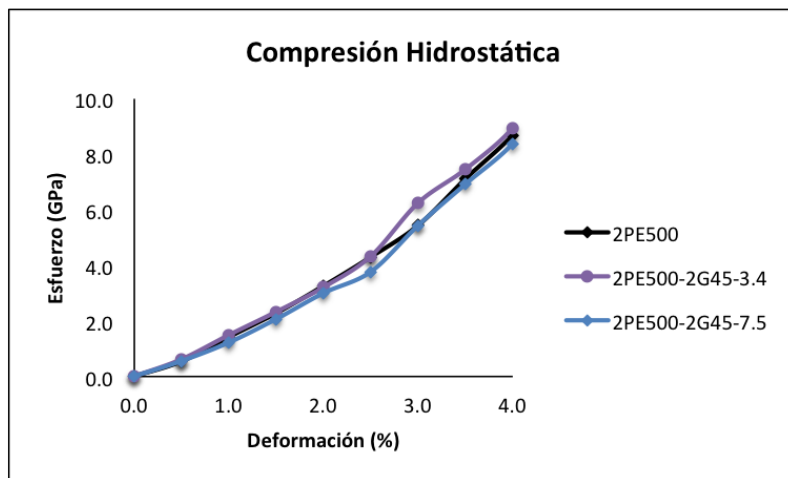
Figura 4.14: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas PE500 sometidos a una Compresión Hidrostática: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

Sin embargo, en la Figura 4.14b se puede observar que existe un incremento en el módulo de volumen del nanocompuesto formado por dos placas de grafeno separadas 3.4 Å. Asimismo, en la Figura 4.14a se observa que para el nanocompuesto formado por una placa de grafeno de 91 carbonos existen algunos puntos en los que se observa un incremento. Dicho comportamiento no se observa en los sistemas formados por dos cadenas (Figura 4.15) en donde prácticamente se observa el mismo comportamiento en todos los casos.

Tanto en la Figura 4.14 como en la 4.15 se puede observar que después de una defor-



(a)



(b)

Figura 4.15: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas 2PE500 sometidos a una Compresión Hidrostática: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

mación de aproximadamente el 2.5 % se tiene un incremento en el esfuerzo requerido para llegar a la deformación, dicho incremento se puede observar en la gráfica como un cambio en la pendiente. Esto lo único que indica es que a mayor deformación mayor esfuerzo, sin embargo, físicamente no resulta factible llegar a deformaciones hidrostáticas de esa magnitud.

En las Figuras anteriores se puede observar que para deformaciones de hasta el 2.5 % para los sistemas PE500 y del 2 % para los sistemas 2PE500, aproximadamente, se observa una tendencia lineal que puede ser considerada como el módulo de volumen. En la Figura 4.14 se puede observar que los sistemas PE500-1G91 Y PE500-2G45-3.4 presentan

un incremento en el módulo de volumen. Por su parte, la Figura 4.15 muestra que el sistema 2PE500-1G91 presenta un incremento en dicho módulo. El sistema 2PE500-2G45-3.4 presenta un comportamiento muy similar al del polímero, mientras que los otros sistemas mostraron una pequeña disminución en el esfuerzo requerido.

La tendencia lineal mostrada en estas Figuras se puede resumir en la Tabla 4.2. En ella se muestran los resultados obtenidos (módulo de volumen) a partir de un ajuste lineal de los datos de esfuerzo deformación de cada uno de los sistemas, así como el porcentaje de variación de dicho módulo en relación al polímero.

Tabla 4.2: Resultados. Módulo de Volumen, Compresión Hidrostática

Sistema PE500			Sistema 2PE500		
Sistema	E (GPa)	% Variación	Sistema	E (GPa)	% Variación
PE500	1.8644		2PE500	1.5527	
PE500-1G90	1.6695	-10.45	2PE500-1G90	1.4519	-6.49
PE500-1G91	2.1611	15.91	2PE500-1G91	1.7077	9.98
PE500-2G45-3.4	2.2695	21.72	2PE500-2G45-3.4	1.5644	-0.75
PE500-2G45-7.5	2.0547	10.20	2PE500-2G45-7.5	1.4160	-8.8

En la tabla se observa que los sistemas formados por una sola cadena de polímero (a excepción del sistema PE500-1G90) presentan un incremento con respecto al polímero. Siendo el mayor incremento el correspondiente al sistema adicionado con dos placas de carbono separadas una distancia de 3.4 Å. Sin embargo, para los sistemas formados por dos cadenas de polímeros, los resultados no son favorables.

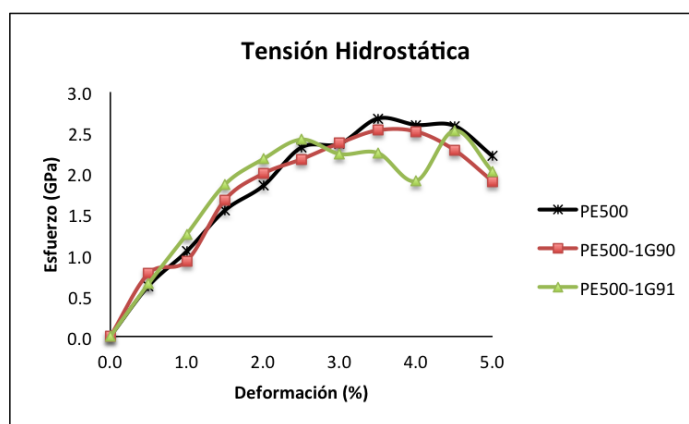
En términos generales, se puede decir que para ambos sistemas (PE500 y 2PE500) los mejores resultados se obtienen con la adición de una placa de grafeno de 91 carbonos, la cual presenta una geometría más simétrica, acercándose a una placa cuadrada. Mientras que la adición de 2 placas de grafeno separadas una distancia de 3.4 Å (distribución de la placa del tipo tactoide) representa la mejor opción en el caso de los sistemas formados por una sola cadena de polímero.

4.2.2. Tensión Hidrostática

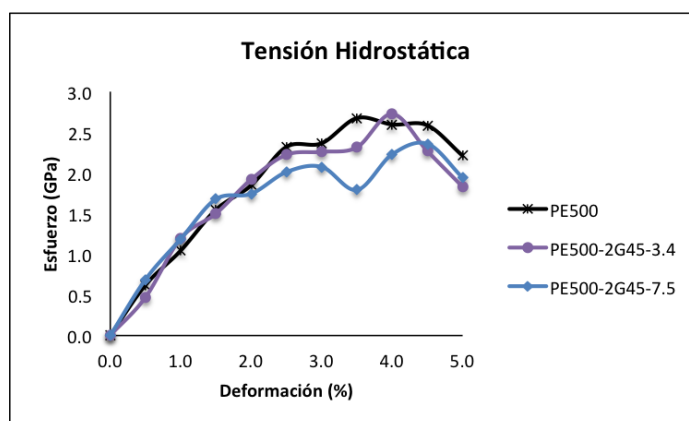
Al igual que en el caso de compresión hidrostática, los módulos de volumen para una tensión hidrostática se calculan con las Ecuaciones 3.5 y 3.6.

Para poder visualizar mejor los resultados obtenidos se realizan gráficas de esfuerzo-deformación, tal como se hizo para los casos de compresión. En este caso, sí existe una zona plástica, que es la zona en donde se puede observar el módulo de volumen, tal como se muestra en la Figura 3.2.

En la Figura 4.16 se muestran las gráficas esfuerzo-deformación para los sistemas PE500 sometidos a una tensión hidrostática, mientras que en la Figura 4.17 se muestran las correspondientes a los sistemas 2PE500. En ellas se puede observar claramente la curva que se formaría al hacer un ensayo de tracción.



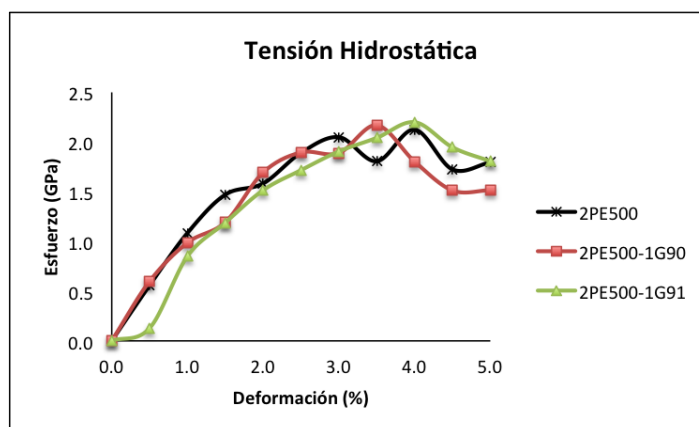
(a)



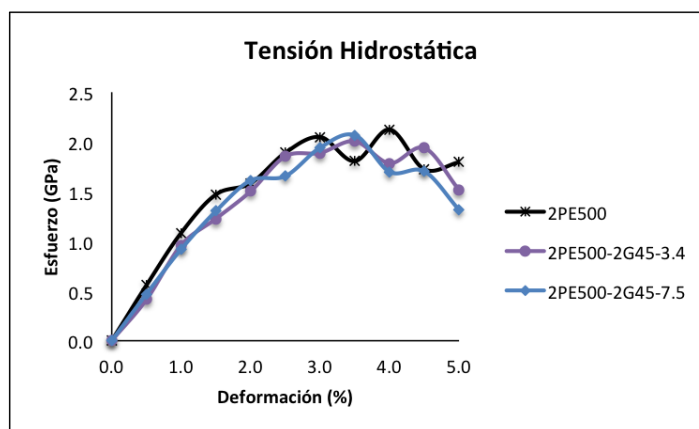
(b)

Figura 4.16: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas PE500 sometidos a una Tensión Hidrostática: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

En la Figura 4.16 se observa que cuando las deformaciones son bajas (menor o igual al 2% de deformación) el módulo de volumen incrementa con respecto al del polímero. En este caso se puede observar que el sistema formado por una sola placa de grafeno con geometría cuadrada (PE500-1G91) es el que presenta un mayor incremento. Sin embargo



(a)



(b)

Figura 4.17: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas 2PE500 sometidos a una Tensión Hidroestática: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

para deformaciones mayores, el módulo de volumen se observa por debajo del correspondiente al polímero. En este caso, el mayor incremento se observa en el nanocompuesto formado por una placa de grafeno G90. En esta figura se observa que la zona elástica se da hasta una deformación de aproximadamente 2%, en prácticamente todos los casos. En ella, la zona proporcional se obtiene hasta deformaciones del 1.5%, mientras que la zona no proporcional se da entre 1.5% y 2%. Después de este punto, la zona de deformación plástica uniforme llega hasta valores de deformación del 4%. La zona de estricción, se observa, entonces, para deformaciones por encima del 4%.

Para deformaciones por encima del 2% (zona de deformación plástica uniforme) se tiene que el esfuerzo requerido para lograr la deformación se encuentra por debajo del esfuerzo requerido por el polímero. Es decir, la zona plástica del polímero se encuentra por encima de la de los nanocompuestos. Esto puede tener respuesta en el hecho de que

al hacer una deformación simultánea en las tres dimensiones, el volumen (y por tanto la densidad del sistema) se ve afectado. Esto produce que las cadenas estén más relajadas, y como éstas se encuentran más ordenadas debido a la adición de la placa, el esfuerzo requerido para deformar el sistema es menor.

En el caso de los sistemas formados por dos cadenas de PE, se observa que en la mayoría de los casos, el módulo de los nanocompuestos se asemeja al del polímero (Figura 4.17). Aquí se observa que el nanocompuesto formado por una placa de grafeno G90 es el que arroja resultados más cercanos a los del polímero, mientras que los otros sistemas presentan esfuerzos por debajo de los del polímero. En estos sistemas se observa que la zona elástica se da para deformaciones inferiores al 2% aproximadamente, en donde la zona elástica proporcional está por debajo de deformaciones del 1.5%, al igual que para los sistemas PE500. Sin embargo, en este caso, la zona de estricción se observa para una deformación de aproximadamente el 3.5%, valor menor al de los sistemas PE500.

Los resultados para la tensión hidrostática de los sistemas PE500 y 2PE500 de muestran en la Tabla 4.3. En ella se observa que los sistemas 2PE500 no presentan ningún incremento, sin embargo, los sistemas PE500 sí muestran un incremento en el módulo de volumen. En este caso, el mayor incremento lo presenta el sistema PE500-1G91.

Tabla 4.3: Resultados. Módulo de Volumen, Tensión Hidrostática

Sistema PE500			Sistema 2PE500		
Sistema	E (GPa)	% Variación	Sistema	E (GPa)	% Variación
PE500	1.0507		2PE500	1.0202	
PE500-1G90	1.094	4.12	2PE500-1G90	0.8798	-13.76
PE500-1G91	1.2508	19.04	2PE500-1G91	0.7712	-24.4
PE500-2G45-3.4	1.0522	0.1427	2PE500-2G45-3.4	0.8596	-15.74
PE500-2G45-7.5	1.157	10.11	2PE500-2G45-7.5	0.8892	-12.84

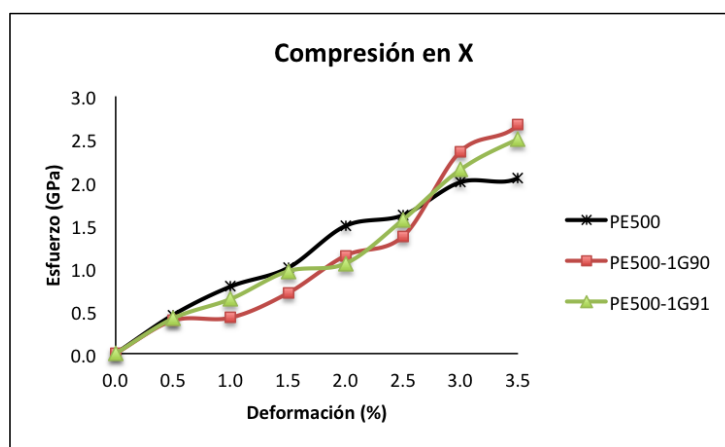
4.2.3. Compresión en X

En el caso de las deformaciones unidireccionales, la caja de simulación se deforma únicamente en una dirección, manteniendo las otras dos dimensiones constantes.

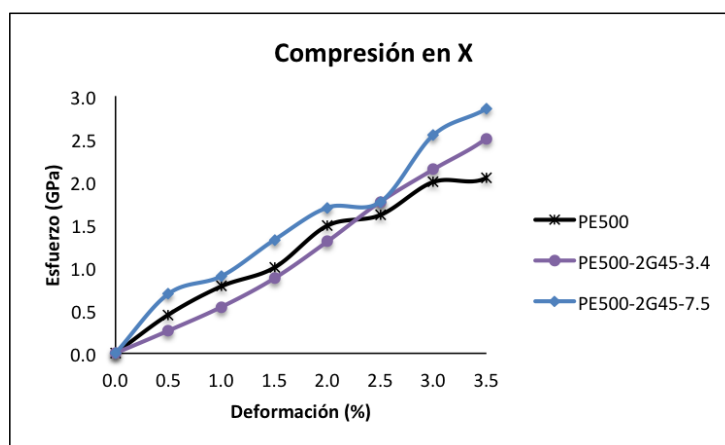
Los resultados para los sistemas PE500 muestran que para deformaciones de 0.5% y 1%, los módulos de Young de los nanocompuestos disminuyen con respecto al polímero. Sin embargo, para deformaciones por encima de 1% el módulo de Young de los nanocom-

puestos tiende a incrementarse. Esto resulta lógico considerando que las placas adicionales al polímero permanecen indeformables y se encuentra alineadas sobre el plano XY.

En el caso de los sistemas 2PE500, los resultados obtenidos para los nanocompuestos varían significativamente en relación a los de los polímeros. Esto, como se mencionó anteriormente, puede deberse al tamaño de los sistemas. Al existir más cadenas, éstas pueden acomodarse de diversas formas, dando origen a resultados variantes. La Figura 4.18 muestra las gráficas esfuerzo-deformación para los sistemas PE500. Para los sistemas 2PE500 las gráficas se observan en la Figura 4.19.



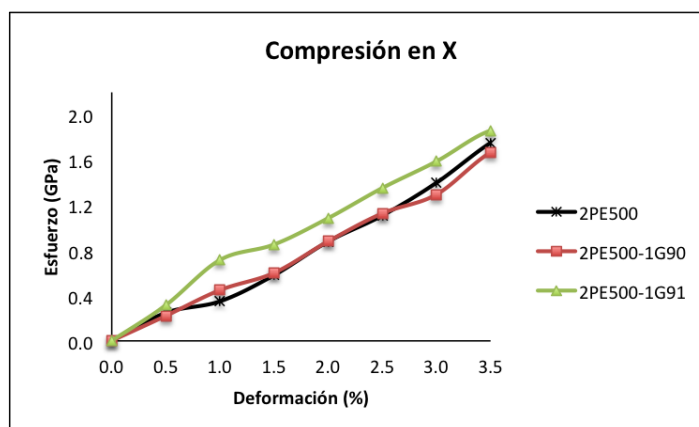
(a)



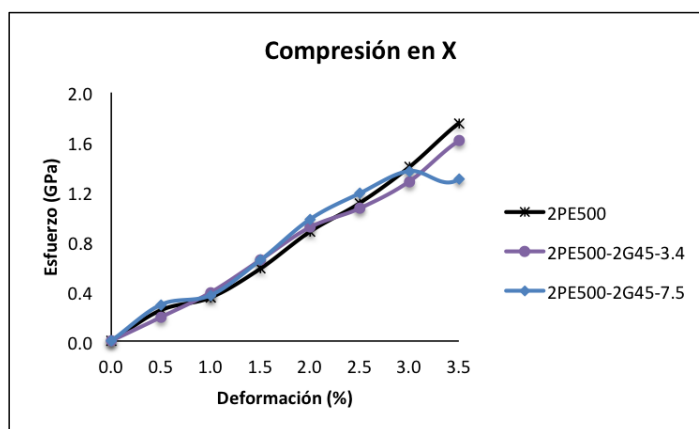
(b)

Figura 4.18: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas PE500 sometidos a una Compresión Unidireccional en X: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

En las Figuras 4.18a y 4.18b se observa que no en todos los nanocompuestos se produce un incremento en el módulo de Young. De acuerdo a la Figura 4.18b se puede decir que el sistema PE500-2G45-7.5 es el que presenta mayor incremento.



(a)

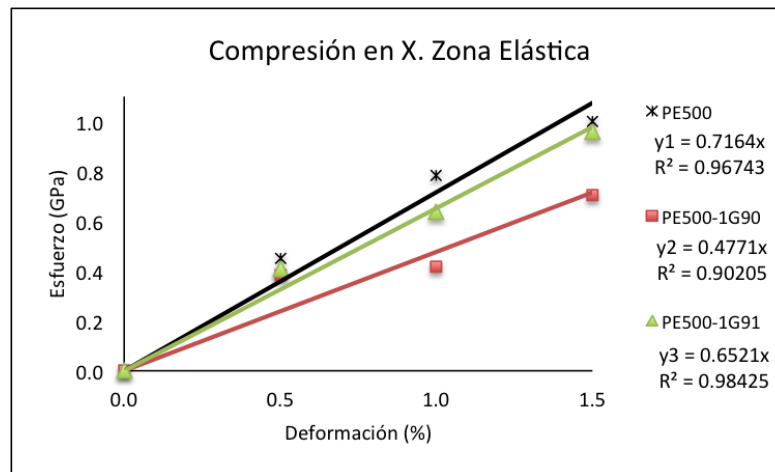


(b)

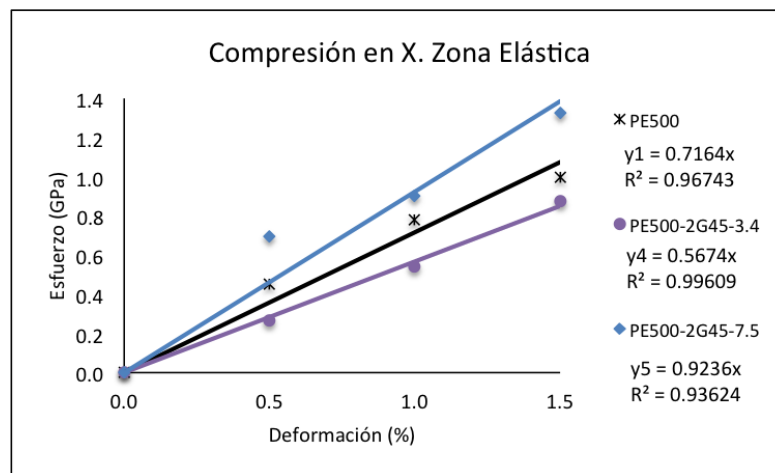
Figura 4.19: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas 2PE500 sometidos a una Compresión Unidireccional en X: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

Para los sistemas formados por dos cadenas de PE, el incremento del módulo de Young se observa en los nanocompuestos PE500-1G91 y PE500-2G45-7.5 (Figuras 4.19a y 4.19b, respectivamente). En los otros dos nanocompuestos, el módulo no presenta un incremento significativo.

Aún cuando la compresión unidireccional de los sistemas estudiados no presentan una zona de deformación lineal como tal, se puede decir que para deformaciones por encima del 2.0% se presenta una variación de los esfuerzos. Por tal motivo, se considera una deformación del 1.5% como el valor máximo correspondiente a la zona elástica. Esta zona resulta difícil de visualizar, por lo que para estos casos se presenta una regresión en las Figuras 4.20 y 4.21, las cuales representarían la zona elástica del material, es decir, en este caso el módulo de Young. En la Figura 4.20 se observa que únicamente el sistema



(a)

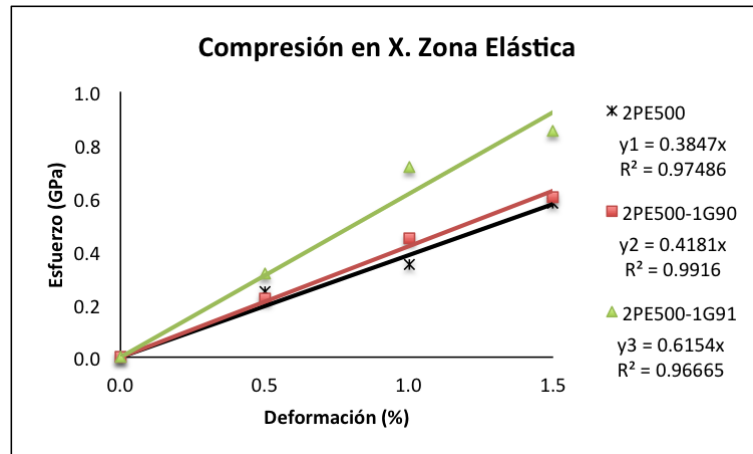


(b)

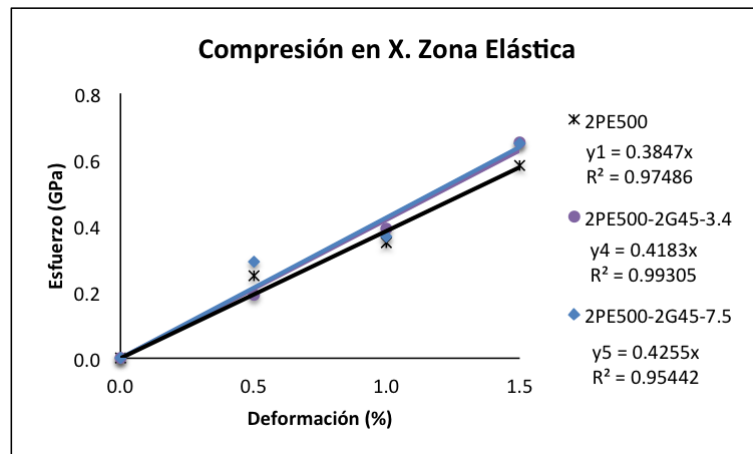
Figura 4.20: Región Lineal de la Gráfica Esfuerzo-Deformación. Sistemas PE500 sometidos a una Compresión Unidireccional en X: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

PE500-2G45-7.5 es el que presenta un incremento en el módulo de Young, todos los demás sistemas tienen valores inferiores al del polímero. En el caso de los sistemas 2PE500, por el contrario, se observa que todos los sistemas muestran una tendencia superior a la del polímero, sin embargo, este incremento no es drástico. El único sistema que presenta un considerable incremento es el del sistema 2PE500-1G91, lo cual se observa claramente en la Figura 4.21.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.4, en donde es claro que los sistemas PE500 presentan variaciones negativas considerables. Por lo que se podría decir que para sistemas pequeños (1 cadena de 500 carbonos), no es conveniente agregar un porcentaje



(a)



(b)

Figura 4.21: Región Lineal de la Gráfica Esfuerzo-Deformación para los Sistemas PE500 sometidos a una Compresión Unidireccional en X: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

de placa elevada (en este caso 18 % aproximadamente). Para una deformación en el eje X, la distribución de placas del tipo exfoliado es la que arrojaría mejores resultados.

Para los sistemas formados por dos placas de polímero, un porcentaje bajo (9 % aproximadamente) de placas adicionales produce incrementos en el módulo de Young para todos los sistemas. En este caso, la geometría más simétrica es la más conveniente. De manera general, se puede decir que los resultados muestran que para los sistemas de dos cadenas de polímero se obtienen incrementos con respecto al polímero. Sin embargo, en el caso de los sistemas formados por una sola cadena no todos los sistemas presentan un incremento. Este comportamiento se puede atribuir al hecho de que al tener sistemas pequeños existe una mayor interacción entre el polímero y la nanopartícula, y al mantenerse dicha placa

Tabla 4.4: Resultados. Módulo de Young, Compresión Unidireccional en X

Sistema PE500			Sistema 2PE500		
Sistema	E (GPa)	% Variación	Sistema	E (GPa)	% Variación
PE500	0.7164		2PE500	0.3847	
PE500-1G90	0.4771	-33.40	2PE500-1G90	0.4181	8.68
PE500-1G91	0.6521	-8.97	2PE500-1G91	0.6154	59.96
PE500-2G45-3.4	0.5674	-20.79	2PE500-2G45-3.4	0.4183	8.73
PE500-2G45-7.5	0.9236	28.92	2PE500-2G45-7.5	0.4255	10.6

indeformable es más difícil la compresión del material. Por otra parte, cuando se tienen sistemas más grandes, la interacción entre partículas y polímero ocurre básicamente con las cadenas que rodean la placa. Permitiendo de esta forma, que los segmentos poliméricos a las orillas de la caja de simulación puedan comprimirse más fácilmente.

4.2.4. Tensión en X

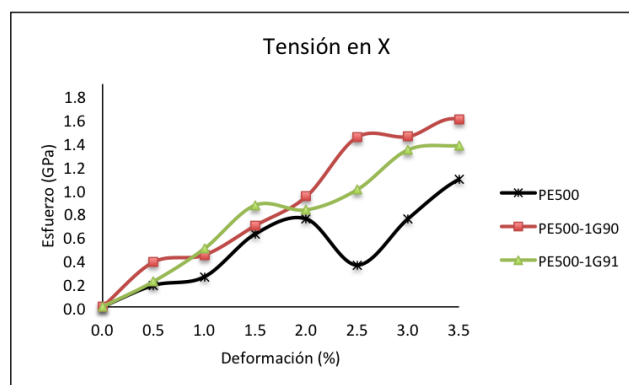
Para la tensión unidireccional en X, al igual que como en el caso de compresión, la deformación se hace en una sola dirección, manteniendo las otras dos constantes.

En las Figuras 4.22 y 4.23 se muestran las gráficas esfuerzo-deformación de los sistemas PE500 y 2PE500, respectivamente. En estas gráficas, a diferencia de las gráficas de tensión hidrostática, la relación lineal entre el esfuerzo y la deformación que ocurre en los ensayos de tracción (Figura 3.2) es menos evidente.

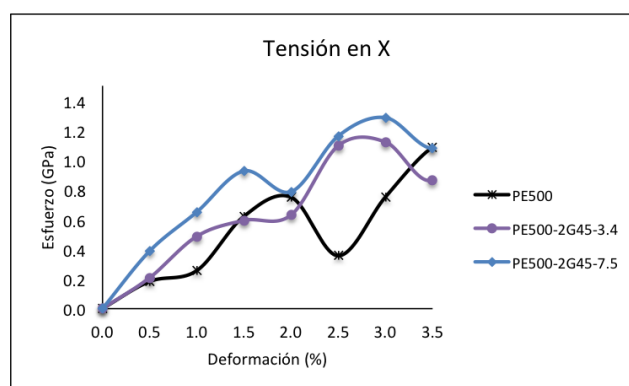
Los sistemas formados por una sola de cadena de PE se observan en las Figuras 4.22a y 4.22b. En ellas se puede apreciar que aún cuando no se presenta un comportamiento típico, todos los nanocompuestos tienen un incremento en el módulo de Young con respecto al del polímero, para deformaciones inferiores a 1.5 % de deformación. En este caso resulta difícil identificar las zonas típicas de un diagrama esfuerzo-deformación, sin embargo, se puede considerar que para deformaciones por encima del 1.5 % se tiene la zona no plástica del material.

En estas gráficas es posible apreciar que el polímero exhibe un esfuerzo mínimo muy pronunciado, con respecto al mínimo que exhiben los nanocompuestos. En este caso, se observó que el polímero presentó una falla, es decir, hubo una ruptura en los enlaces, lo cual se presentó únicamente en ese punto. Por tal motivo, este mínimo es considerado como un error de la simulación.

Contrariamente, en el caso de los sistemas formados por dos cadenas de PE, los esfuer-



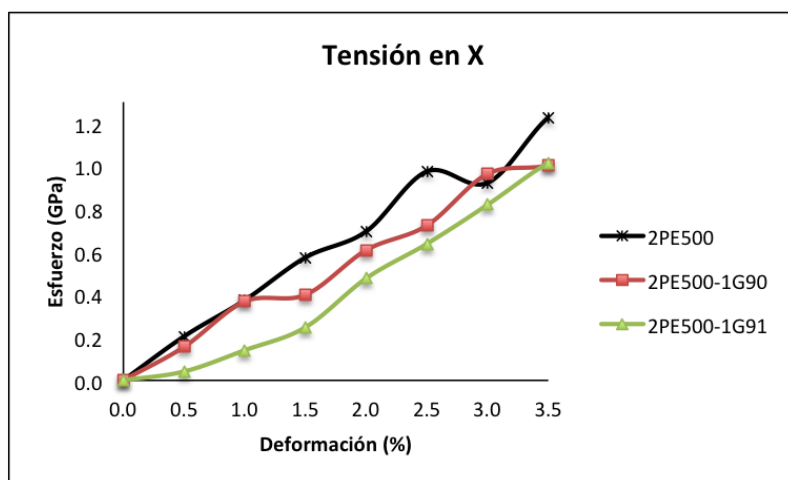
(a)



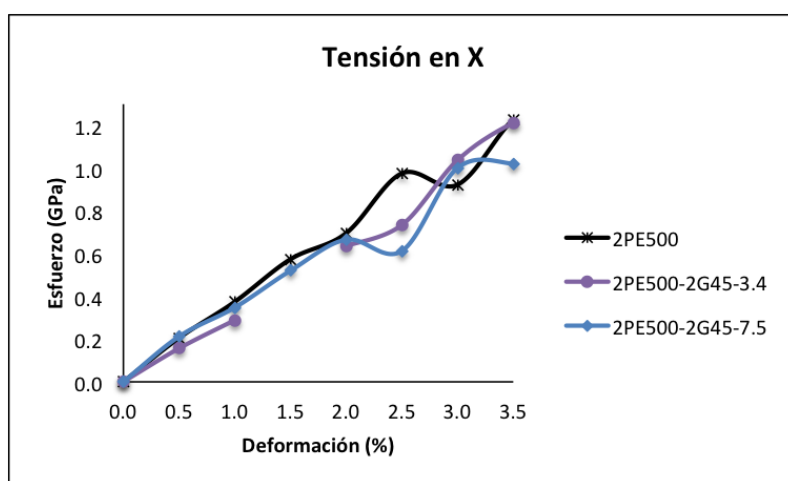
(b)

Figura 4.22: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en X: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

zos requeridos por los nanocompuestos para alcanzar determinada deformación se encuentran por debajo del esfuerzo requerido por el PE. Sin embargo, en este caso se observa un comportamiento más uniforme, es decir, la variación de los esfuerzos muestra una tendencia más cercana a la lineal (en comparación con los sistemas PE500). Para estos sistemas se puede observar en la Figura 4.23 que, de manera general, la zona elástica podría llegar hasta deformaciones del 2%.



(a)

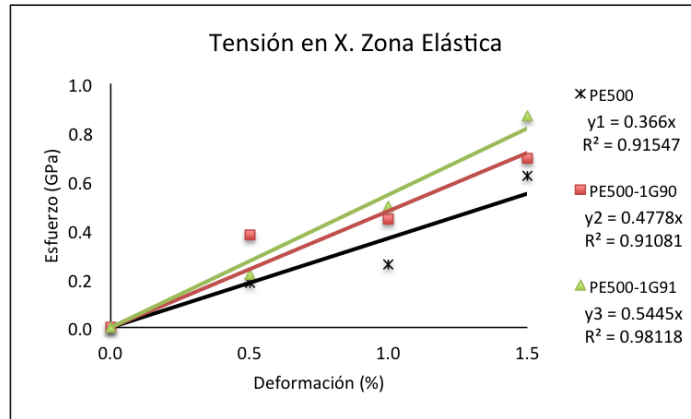


(b)

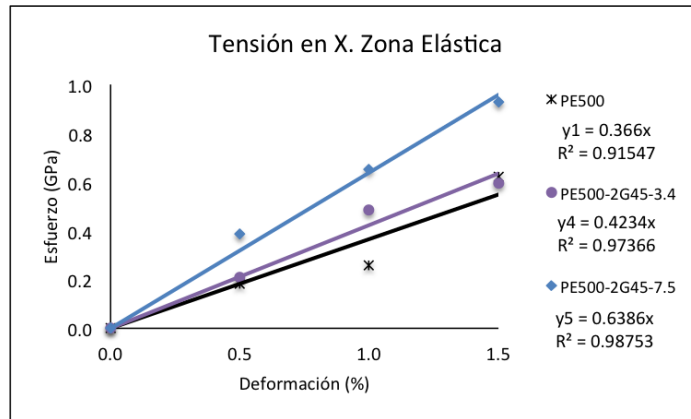
Figura 4.23: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas 2PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en X: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

Para estos sistemas también resulta complicado identificar la zona elástica que correspondería al módulo de Young, por lo que se toman los puntos que más se acercan a una tendencia lineal. En este caso se observa que los datos correspondientes a deformaciones de hasta el 1.5 % son los que más se ajustan a esta tendencia. En las Figuras 4.24 y 4.25 se muestra lo que se considera la zona elástica de los sistemas estudiados. Para los sistemas formados por una sola cadena polimérica (Figura 4.24), todos los nanocompuestos presentan un módulo de Young superior al del polímero, pudiéndose observar que el mayor incremento es para el sistema PE500-2G45-7.5. Sin embargo, para los sistema formado por dos cadenas de polímero no se observa ningún incremento, sino por el contrario, todos los

sistemas presentan disminuciones con respecto módulo del polímero.



(a)

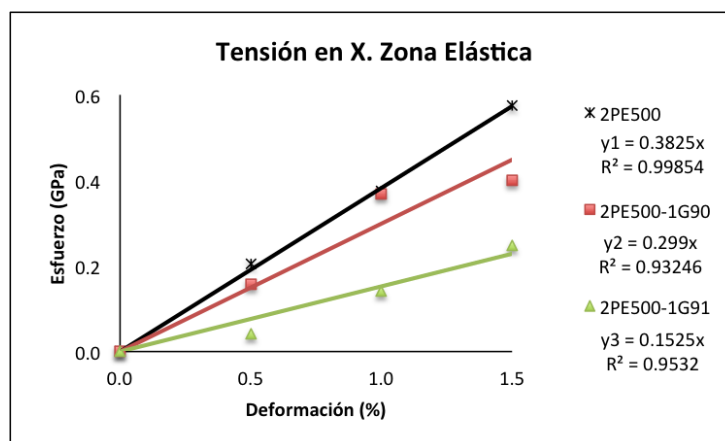


(b)

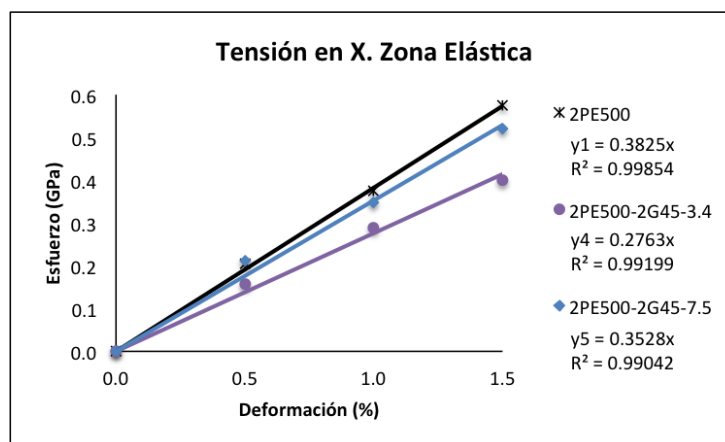
Figura 4.24: Región Lineal de la Gráfica Esfuerzo-Deformación para los Sistemas PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en X: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

En la Tabla 4.5 se muestran los resultados obtenidos por medio del ajuste lineal. Aquí se observa una considerable disminución en el módulo para los sistemas formados por dos cadenas poliméricas. Mientras que para los sistemas formados por una sola cadena, todos los nanocompuestos presentan incrementos del módulo con respecto al del polímero. En este caso el sistema PE500-2G45-7.5 es el que presenta un mayor incremento en el módulo de Young. Este sistema corresponde a un nanocompuesto adicionado con grafito con una distribución del tipo exfoliado.

Las inconsistencias observadas en los resultados presentados podrían tener su origen en el hecho de que al simular deformaciones unidireccionales solamente se está considerando la deformación en esa dirección. Sin embargo, en las pruebas experimentales se observa



(a)



(b)

Figura 4.25: Región Lineal de la Gráfica Esfuerzo.Deformación para los Sistemas 2PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en X: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

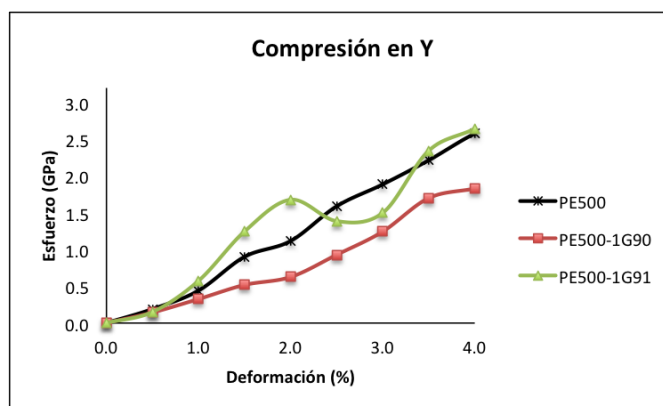
que cuando se aplica tensión a una probeta, las dimensiones se incrementan en el eje sobre el cual se está aplicando la fuerza, pero disminuye en las otras direcciones.

Tabla 4.5: Resultados. Módulo de Young, Tensión Unidireccional en X

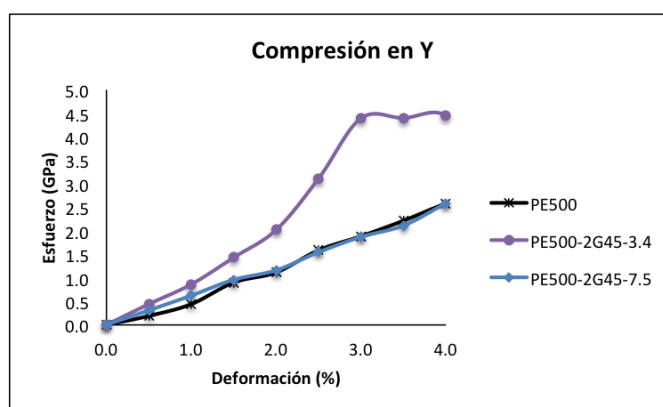
Sistema PE500			Sistema 2PE500		
Sistema	E (GPa)	% Variación	Sistema	E (GPa)	% Variación
PE500	0.366		2PE500	0.3825	
PE500-1G90	0.4778	30.54	2PE500-1G90	0.299	-21.83
PE500-1G91	0.5445	48.77	2PE500-1G91	0.1525	-60.13
PE500-2G45-3.4	0.4234	15.68	2PE500-2G45-3.4	0.2763	-27.76
PE500-2G45-7.5	0.6386	74.48	2PE500-2G45-7.5	0.3528	-7.76

4.2.5. Compresión en Y

Las gráficas de esfuerzo-deformación para los sistemas PE500 Y 2PE500 se muestran en las Figuras 4.26 y 4.27, respectivamente.



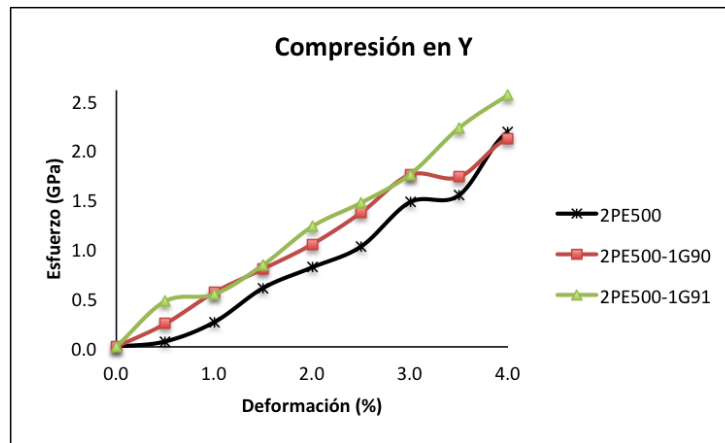
(a)



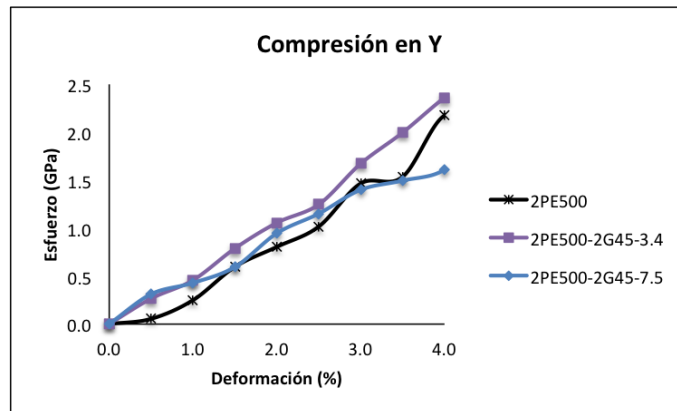
(b)

Figura 4.26: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas PE500 sometidos a una Compresión Unidireccional en Y: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

En la Figura 4.26 se muestran las gráficas esfuerzo-deformación de los sistemas PE500. En ella se observa que el sistema PE500-2G45-3.4 muestra un incremento considerable con respecto al polímero aunque éste no presenta una tendencia lineal para todo el rango de deformaciones, como la observada en el caso de compresión en X. Sin embargo, para deformaciones hasta del 2% sí se observa la línea recta correspondiente al módulo de Young. Este mismo comportamiento se presenta en el sistema PE500-1G91, aunque en este caso el incremento no es tan considerable. Para este sistema, también se observa que para deformaciones de hasta 2% la tendencia es prácticamente lineal.



(a)



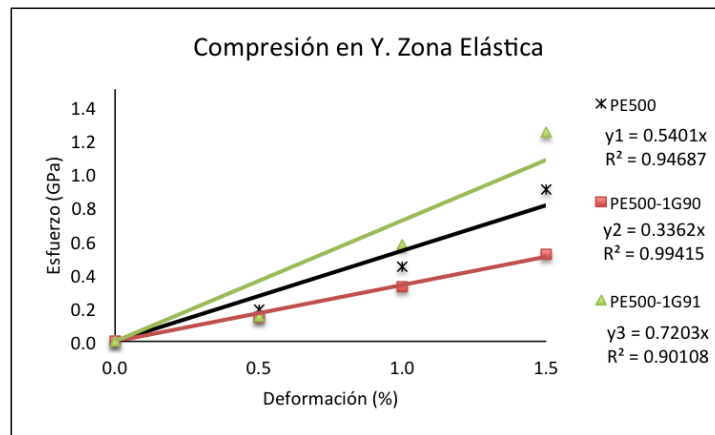
(b)

Figura 4.27: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas 2PE500 sometidos a una Compresión Unidireccional en Y: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

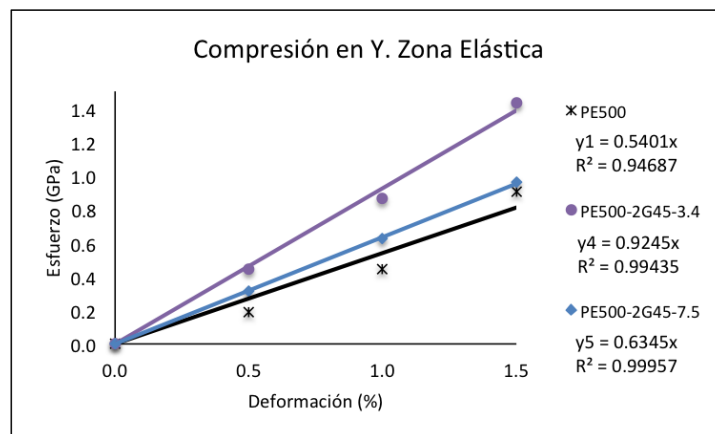
En el caso de los sistemas formados por dos cadenas de polímero (2PE500), la Figura 4.27 muestra las gráficas esfuerzo-deformación. En ellas se puede apreciar que prácticamente todos los sistemas adicionados con placas de grafeno o grafito experimentan un

incremento con respecto al polímero. El único sistema que presenta algunas disminuciones en el esfuerzo a deformaciones por encima del 3 % es el sistema 2PE500-2G45-7.5. Sin embargo, deformaciones por encima de este valor pueden ser difícil de conseguir de manera experimental.

Como se observó en las Figuras 4.26 y 4.27, de manera general, el comportamiento lineal de los sistemas se observa para deformaciones del 2 % o 2.5 %. Sin embargo, en la Figura 4.26 resulta más complicado poder identificar la zona elástica del material. En este caso la Figura 4.28 muestra la zona lineal de la gráfica de esfuerzo-deformación. Para los sistemas (2PE500) se observa una mayor linealidad en todos los datos reportados (Figura 4.27), a diferencia de los sistemas PE500, en los que observaba que no todos los datos estaban ordenados de manera lineal (Figura 4.26).



(a)



(b)

Figura 4.28: Región Lineal de la Gráfica Esfuerzo-Deformación para los Sistemas PE500 sometidos a una Compresión Unidireccional en Y: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

La Figura 4.28 muestra la tendencia lineal de los sistemas PE500. En ella se observa que el único sistema que presenta una disminución en el esfuerzo requerido para deformar el sistema (con respecto al polímero) es el sistema adicionado con una placa de grafeno de 90 carbonos (sistema PE500-1G90). Los otros sistemas muestran incrementos en el esfuerzo requerido y por consiguiente en el módulo de Young. Sin embargo, se observa que para el sistema PE500-1G91 el ajuste lineal no es tan bueno como en los otros casos. Es decir, aún cuando se observa que prácticamente todos los datos del esfuerzo requerido por este sistema son más grandes que los requeridos por el polímero, éstos no muestran un comportamiento completamente lineal. Sin embargo, tampoco el polímero muestra un comportamiento del todo lineal, por lo que sí se puede considerar que el módulo de Young del sistema PE500-1G91 es superior que el del polímero.

Finalmente, en la Tabla 4.6 se reportan todos los resultados obtenidos del ajuste lineal para los sistemas PE500 y 2PE500. En ella se observa que para los sistemas formados por una sola cadena polimérica, el sistema PE500-2G45-3.4 es el que obtiene el mayor incremento en el módulo de Young. Sin embargo, para los sistemas formados por dos cadenas poliméricas (2PE500), el mayor incremento se logra con la adición de una placa de grafeno de geometría más cercana a la cuadrada (2PE500-1G91).

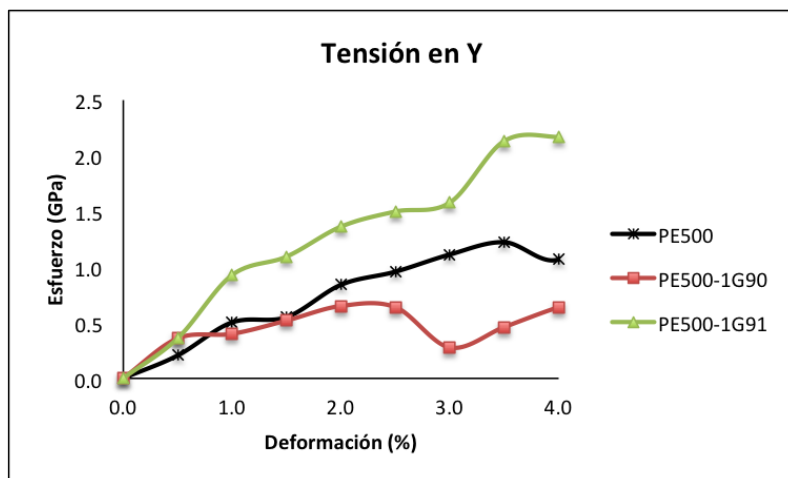
Tabla 4.6: Resultados. Módulo de Young, Compresión Unidireccional en Y

Sistema PE500			Sistema 2PE500		
Sistema	E (GPa)	% Variación	Sistema	E (GPa)	% Variación
PE500	0.5401		2PE500	0.3873	
PE500-1G90	0.3662	-32.23	2PE500-1G90	0.5332	37.67
PE500-1G91	0.7203	33.29	2PE500-1G91	0.589	52.07
PE500-2G45-3.4	0.9245	71.07	2PE500-2G45-3.4	0.5097	31.60
PE500-2G45-7.5	0.6345	17.41	2PE500-2G45-7.5	0.4548	17.42

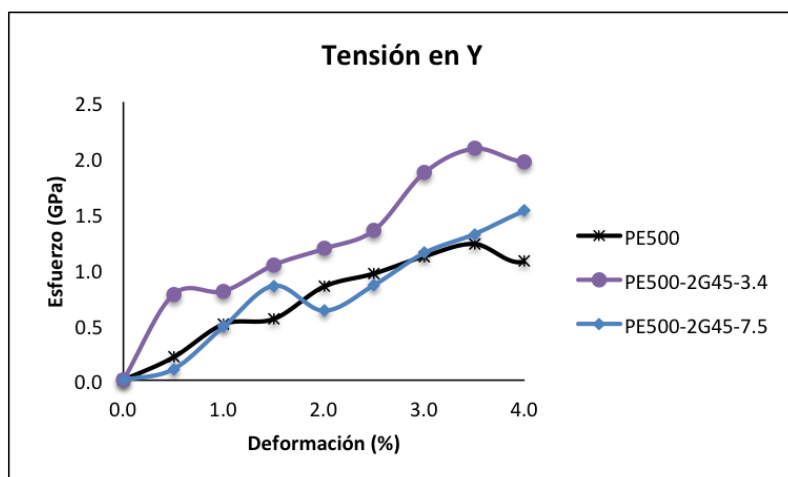
4.2.6. Tensión en Y

En las Figuras 4.29 y 4.30 se muestran las gráficas esfuerzo-deformación para los sistemas PE500 y 2PE500. En la Figura 4.29 se observa un comportamiento similar al reportado para la tensión en X. Dos de los sistemas (PE500-1G91 y PE500-2G45-3.4) presentan incrementos en relación al polímero, mientras que el sistema PE500-2G45-7.5 muestra un comportamiento similar al del polímero. Finalmente se observa que en el sistema PE500-

1G90 el esfuerzo requerido para la deformación se encuentra por debajo del correspondiente al polímero.



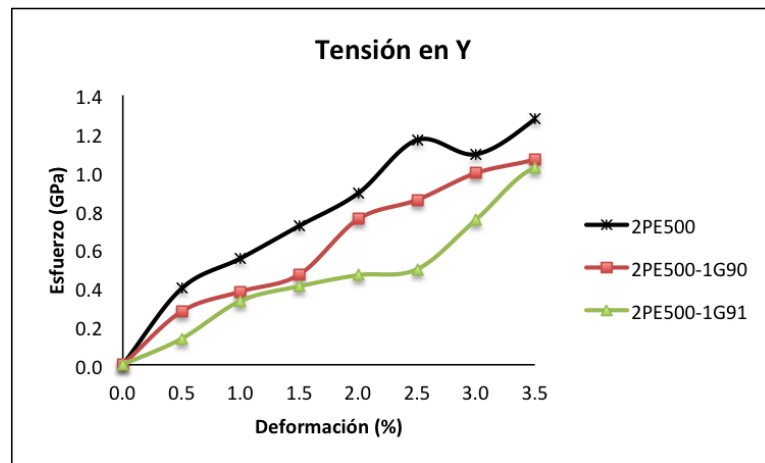
(a)



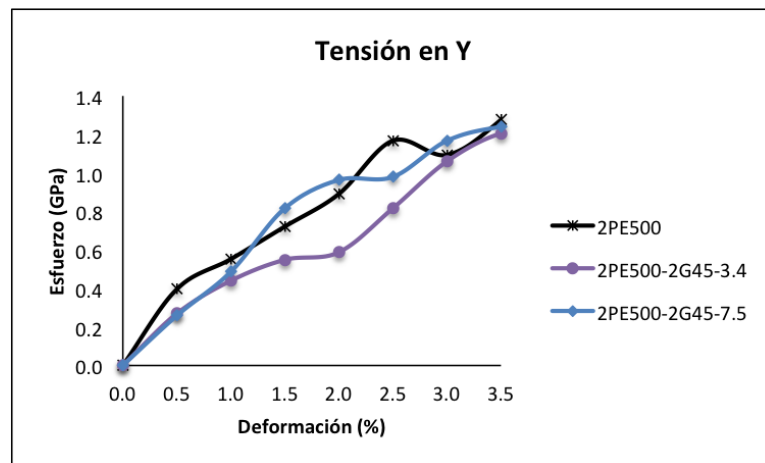
(b)

Figura 4.29: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en Y: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

Por otro lado, los resultados obtenidos para la tensión unidireccional en Y de los sistemas 2PE500 se muestran en la Figura 4.30, en donde se presentan las gráficas de esfuerzo-deformación para dichos sistemas. En este caso, contrariamente a lo que sucede con los sistemas formados por una sola cadena de polímero (PE500), los sistemas que representan nanocompuestos tienen valores de esfuerzo por debajo de los valores del polímero. En el caso de los sistemas adicionados con grafeno (una sola placa de carbono), los esfuerzos requeridos son claramente inferiores que los del polímero.



(a)



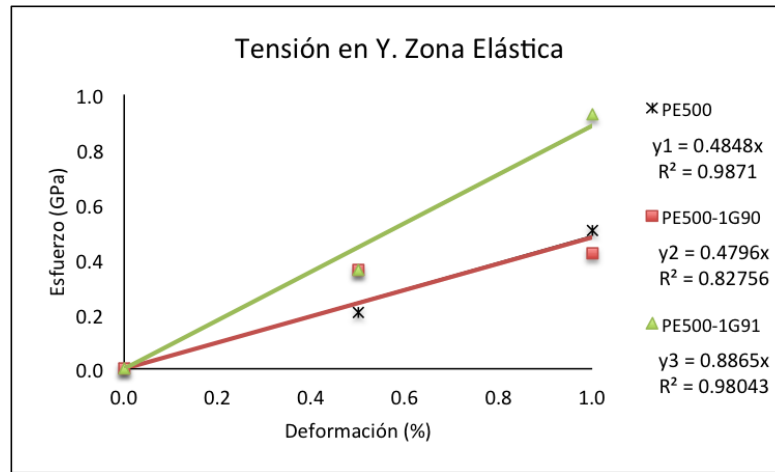
(b)

Figura 4.30: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas 2PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en Y: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

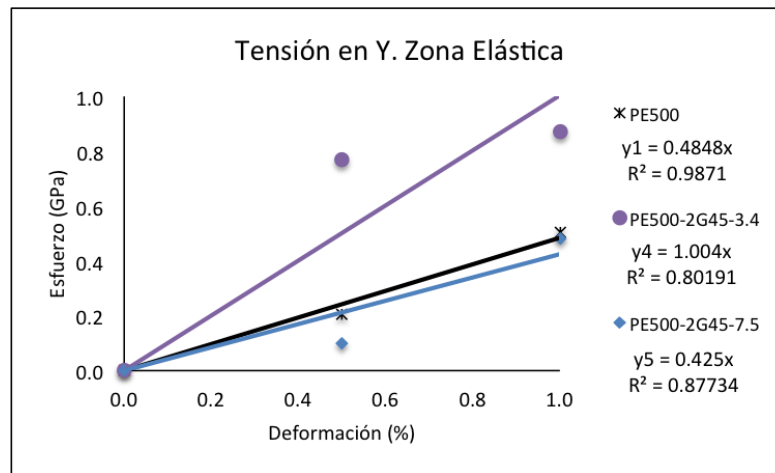
Para los sistemas adicionados con grafito (dos placas de carbono), la diferencia de esfuerzos entre el polímero y los nanocompuestos es menos que en los casos anteriores. Aquí, el sistema 2PE500-2G45-7.5 es el que presenta esfuerzos similares a los del polímero.

Se analizaron las configuraciones para una deformación del 1% debido a que hasta esta deformación los sistemas presentan un comportamiento más cercano al lineal. Por encima de este punto, los sistemas presentan la zona no plástica del material.

La zona elástica (considerada hasta una deformación del 1%) de los sistemas PE500 y 2PE500 se muestra en las Figuras 4.31 y 4.32, respectivamente. En la Figura 4.31 se observa que los sistemas PE500-1G91 y PE500-2G45-3.4 muestran esfuerzos por encima de los requeridos por el polímero. Sin embargo, los datos no muestran una tendencia lineal.



(a)

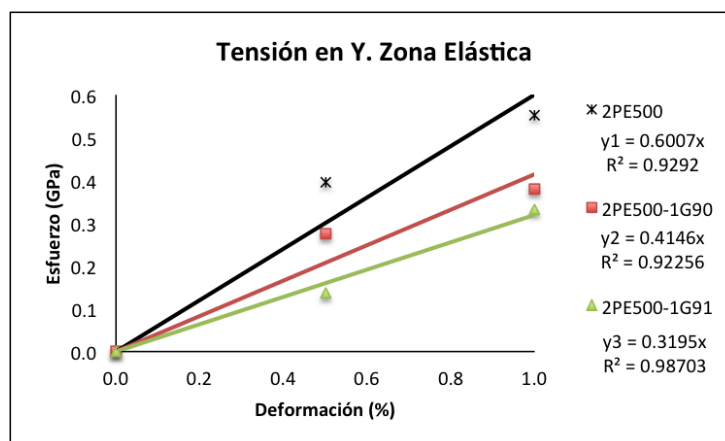


(b)

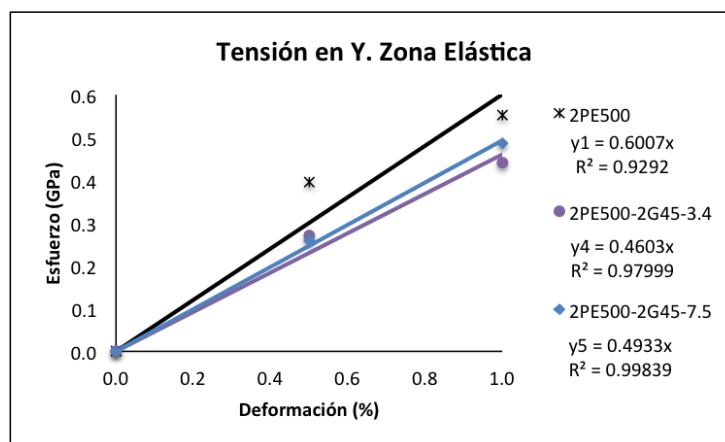
Figura 4.31: Región Lineal de la Gráfica Esfuerzo-Deformación para los Sistemas PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en Y: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

Para el sistema PE500-1G90, el comportamiento observado es similar al del polímero, mientras que para el sistema PE500-2G45-7.5, los esfuerzos son ligeramente inferiores a los del polímero. Por su parte, la zona elástica de los sistemas PE500 y 2PE500 se muestran en la Figura 4.32. En ella se observa que todos los sistemas presentan esfuerzos por debajo de los del polímero. Siendo los sistemas adicionados con grafito (2 placas de carbono) los que muestran esfuerzos más cercanos a los del polímero. En este caso, los sistemas adicionados con una o dos placas de carbono con geometría cercana a la cuadrada (G91 y G45) son los que presentan una tendencia más cercana a la lineal.

Los resultados de los ajustes lineales para los sistemas PE500 y 2PE500 se reportan en



(a)



(b)

Figura 4.32: Región Lineal de la Gráfica Esfuerzo-Deformación para los Sistemas 2PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en Y: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

la Tabla 4.7. En ella se observa claramente que los sistemas 2PE500 no muestran ningún incremento en el módulo de Young, por el contrario, la disminución en sus valores es considerablemente alta.

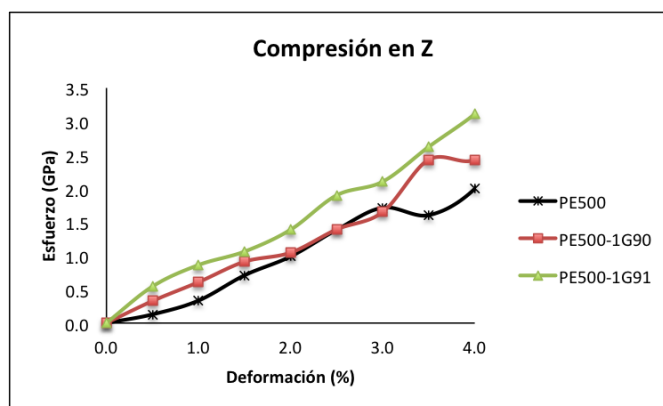
Para los sistemas PE500, los sistemas PE500-1G90 y PE500-2G45-7.5 muestran disminuciones en el módulo de Young. Sin embargo, son precisamente estos sistemas los que muestran un comportamiento menos lineal, por lo que el resultado reportado en la Tabla 4.7, no necesariamente corresponde al valor real del sistema. Por ejemplo, en la Figura 4.29a se observa que el esfuerzo requerido por el sistema PE500-1G90 para una deformación del 0.5% es superior al del polímero, mientras que en la Figura 4.29b se observa que el esfuerzo requerido por el sistema PE500-2G45-7.5 es muy similar al del polímero.

Tabla 4.7: Resultados. Módulo de Young, Tensión Unidireccional en Y

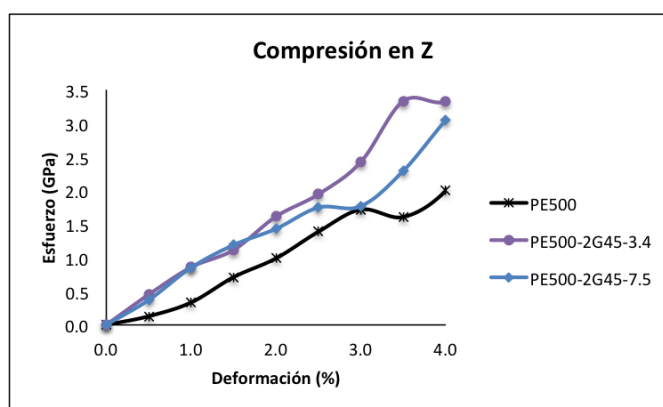
Sistema PE500			Sistema 2PE500		
Sistema	E (GPa)	% Variación	Sistema	E (GPa)	% Variación
PE500	0.4848		2PE500	0.6007	
PE500-1G90	0.4796	-1.07	2PE500-1G90	0.4146	-30.98
PE500-1G91	0.8865	82.85	2PE500-1G91	0.3195	-46.81
PE500-2G45-3.4	1.0004	100.63	2PE500-2G45-3.4	0.4603	-23.37
PE500-2G45-7.5	0.425	-12.33	2PE500-2G45-7.5	0.4933	-17.87

4.2.7. Compresión en Z

Las gráficas de esfuerzo-deformación para los sistemas formados por una sola cadena polimérica se muestran en la Figura 4.33.



(a)



(b)

Figura 4.33: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas PE500 sometidos a una Compresión Unidireccional en Z: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

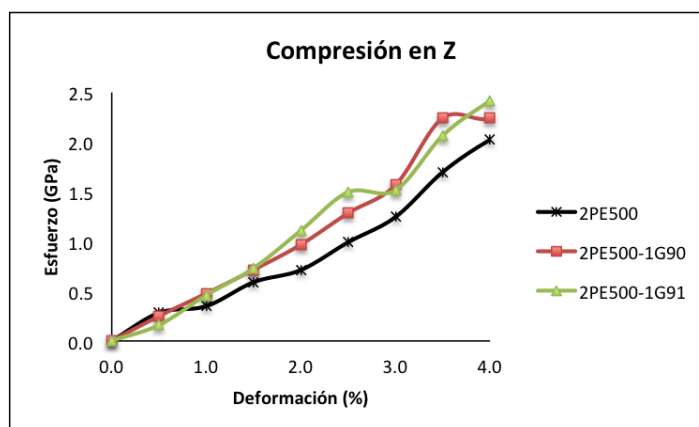
En la Figura 4.33a se observa que el sistema PE500-1G60 presenta algunos puntos que coinciden con los esfuerzos requeridos por el polímero. Sin embargo, estos puntos se dan para deformaciones por encima del 2%, por lo que de manera general se puede decir que los dos sistemas mostrados en esta Figura presentan un incremento en el módulo de Young. Para los sistemas PE500 adicionados con grafito, Figura 4.33b, se observa que solamente un punto del sistema PE500-2G45-7.5 coincide con el polímero, en todos los demás casos se tiene un incremento en el esfuerzo de los nanocompuestos con respecto al del correspondiente polímero.

Como se mencionó anteriormente, en el caso de deformaciones unidireccionales no se logra apreciar claramente el comportamiento típico mostrado en un ensayo de tensión (Figura 3.2). Sin embargo, para los sistemas PE500 se puede decir que la zona no elástica se da en deformaciones por encima del 1.5%, tal como se puede observar en la Figura 4.33. En ella se puede apreciar que para deformaciones por encima del 3%, el esfuerzo requerido se incrementa considerablemente, indicando que ha alcanzado su punto de deformación máxima.

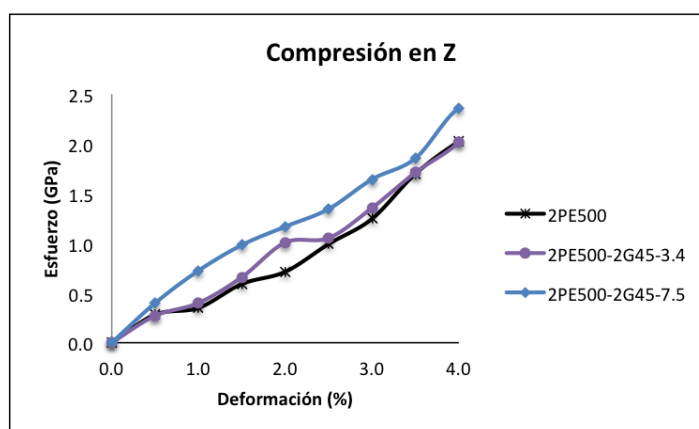
Al analizar la Figura 4.33b se observa que los dos sistemas adicionados con grafito (PE500-2G45-3.4 y PE500-2G45-7.5) presentan un comportamiento similar entre sí, es decir, los esfuerzos requeridos son similares entre ellos, pero superiores en comparación al del polímero. Sin embargo, se tiene que para deformaciones superiores al 2%, el esfuerzo del sistema PE500-2G45-3.4 es superior que el del sistema PE500-2G45-7.5. Pero como ya se mencionó, por encima de estas deformaciones se alcanza la zona no elástica del material, por lo que estos valores ya no influirían en la determinación del módulo de Young.

Por otro lado, la Figura 4.34 muestra el comportamiento de los sistemas 2PE500 cuando son sometidos a una compresión unidimensional en Z. En ella se puede observar que al hacer la comparación con el polímero, prácticamente todos los sistemas presentan un incremento en el esfuerzo requerido para llevar a cabo la deformación. Sin embargo, esta diferencia en los valores es menor que la observada para los sistemas PE500.

En la Figura 4.34a se puede observar que los sistemas adicionados con grafeno muestran un comportamiento similar entre sí, mostrando algunas variaciones en deformaciones por encima del 2%. En este caso, se puede decir que es precisamente por encima de este valor que se tiene la zona no elástica del material. La Figura 4.34b, por su parte, muestra que el sistema 2PE500-2G45-7.5 es el que presenta un mayor incremento en el módulo de Young, mientras que el sistema 2PE500-2G45-3.4 tiene un comportamiento similar al del polímero. Para estos sistemas, al igual que para los sistemas adicionados con grafeno, la deformación del 2% es considerada el límite de la zona elástica del material.



(a)

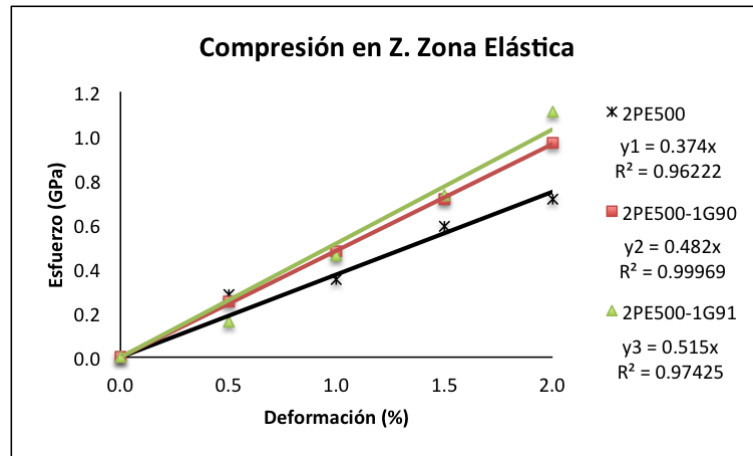


(b)

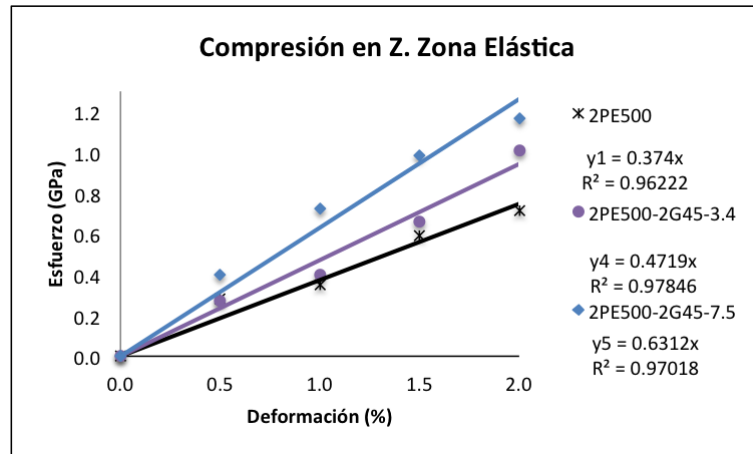
Figura 4.34: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas 2PE500 sometidos a una Compresión Unidireccional en Z: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

En el caso de los sistemas PE500 es posible ver en la Figura 4.33 que la zona elástica se puede establecer para una deformación del 1.5% aproximadamente. En este caso, es posible apreciar una tendencia aproximada a la lineal. Sin embargo, en el caso de los sistemas 2PE500, se ha establecido una aproximación para el límite de la zona elástica del 2% de deformación.

Para los sistemas 2PE500, la Figura 4.35 muestra los ajustes lineales de los resultados obtenidos para deformaciones de hasta el 2%. En ella se observa que, al igual que en los sistemas PE500, que todos los nanocompuestos presentan incremento en los esfuerzos, comparados con los del polímero. En la Figura 4.35a se observa que los esfuerzos de los nanocompuestos son similares entre sí, pero superiores a los del polímero. Pero, el mayor incremento se da en el sistema 2PE500-2G45-7.5, que se muestra en la Figura 4.35b.



(a)



(b)

Figura 4.35: Región Lineal de la Gráfica Esfuerzo-Deformación para los Sistemas 2PE500 sometidos a una Compresión Unidireccional en Y: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

Finalmente, todos los resultados obtenidos de los ajustes lineales de los datos de esfuerzo para todos los sistemas, se resumen en la Tabla 4.8. En ella se ve que todos los nanocompuestos presentan módulos de Young superiores a los de su correspondiente polímero.

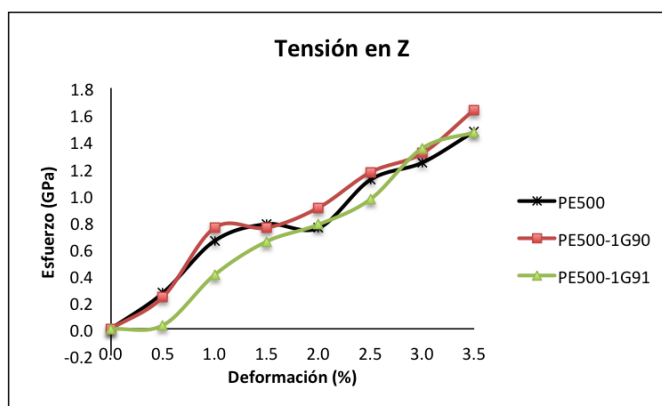
Haciendo una comparación con los resultados obtenidos para una compresión en Z de los sistemas PE500 y 2PE500 se puede ver que los esfuerzos requeridos para hacer la deformación de sistemas pequeños (PE500) son mayores que los esfuerzos requeridos por los sistemas más grandes (2PE500). Esto resulta lógico ya que las placas de grafeno permanecen fijas en el centro de la caja de simulación, por lo que las cadenas de los sistemas PE500 están en contacto más directo con las placas.

Tabla 4.8: Resultados. Módulo de Young, Compresión Unidireccional en Z

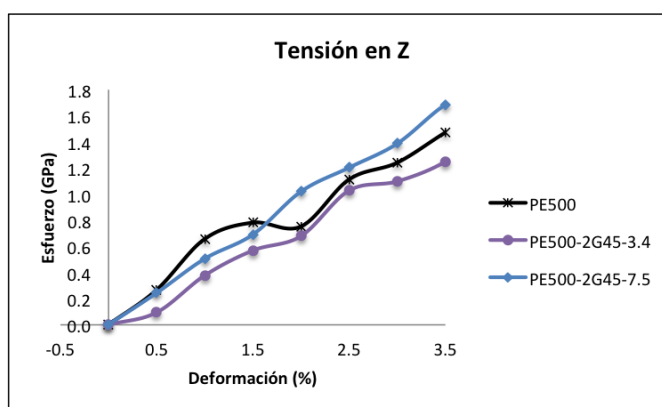
Sistema PE500			Sistema 2PE500		
Sistema	E (GPa)	% Variación	Sistema	E (GPa)	% Variación
PE500	0.4187		2PE500	0.374	
PE500-1G90	0.6125	46.28	2PE500-1G90	0.482	28.87
PE500-1G91	0.7812	86.57	2PE500-1G91	0.515	37.70
PE500-2G45-3.4	0.788	88.20	2PE500-2G45-3.4	0.4719	26.17
PE500-2G45-7.5	0.8064	92.59	2PE500-2G45-7.5	0.6312	68.77

4.2.8. Tensión en Z

Las gráficas esfuerzo-deformación para una tensión unidireccional en Z se muestran en las Figuras 4.36 y 4.37, respectivamente.



(a)

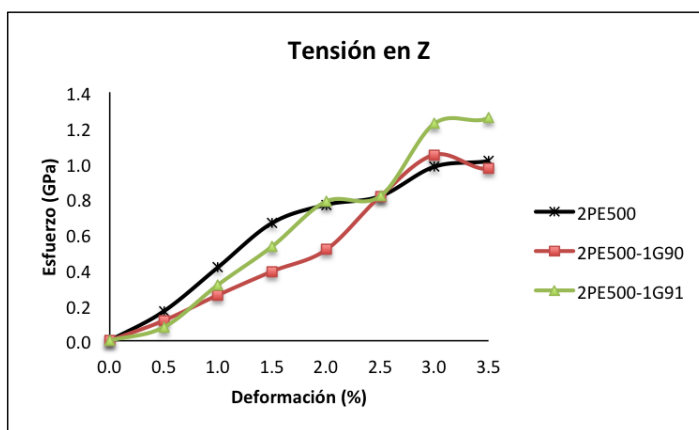


(b)

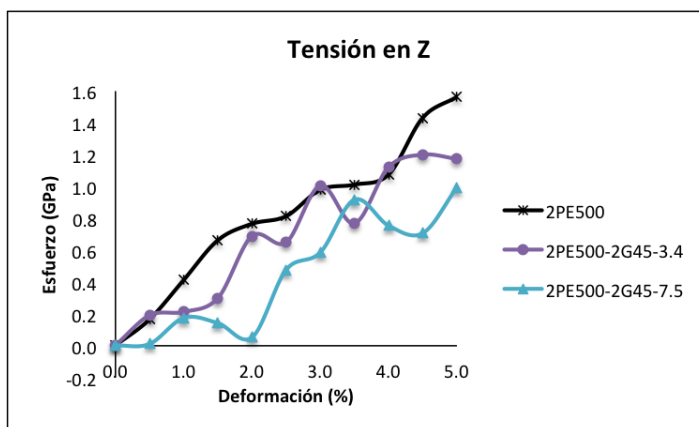
Figura 4.36: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en Z: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito

Los resultados obtenidos para los sistemas PE500 muestran que para deformaciones pequeñas no se tiene un incremento en el módulo de Young con respecto al del polímero. Sin embargo, cuando se tienen deformaciones del 2% o mayores, el esfuerzo requerido suele ser ligeramente mayor, principalmente en los sistemas PE500-1G90 (Figura 4.36a) y PE500-2G45-7.5 (Figura 4.36b)

Por otro lado, en la Figura 4.37 se muestran las gráficas de esfuerzo-deformación para los sistemas 2PE500. En ella se observa que solamente el sistema 2PE500-1G91 es el que presenta un incremento en el módulo de Young.



(a)



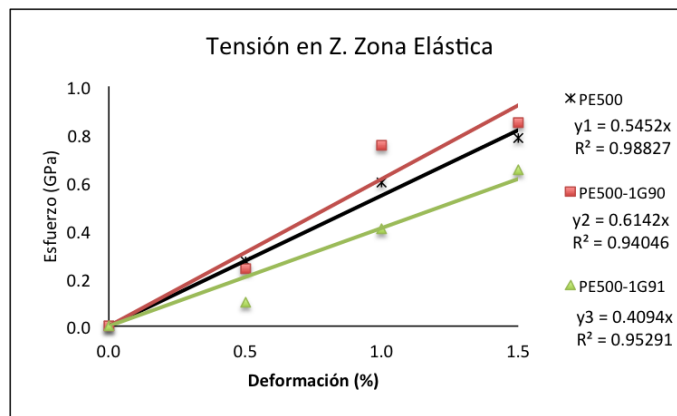
(b)

Figura 4.37: Gráfica Esfuerzo-Deformación para los sistemas 2PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en Z: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

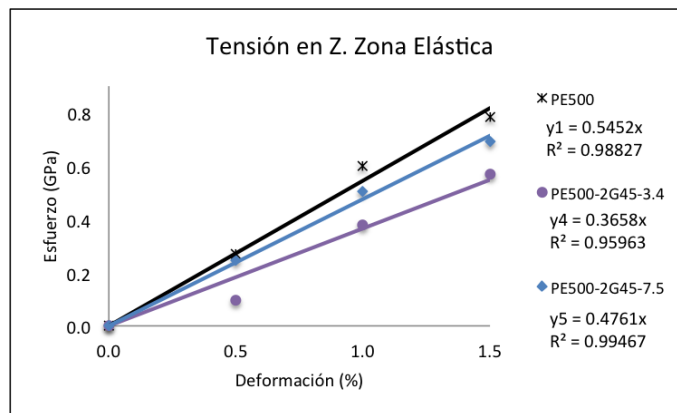
Como los sistemas simulados son muy pequeños, las cadenas poliméricas tienden a ordenarse de manera paralela al plano XY. Este ordenamiento provoca que el reforzamiento de los sistemas se de principalmente en las direcciones X y Y. Por lo que al estar las cadenas ordenadas de esta forma, el estiramiento de las mismas requiere un menor esfuerzo.

En la Figura 4.37b se observa que el sistema 2PE500-2G45-7.5 es el que presenta esfuerzos por debajo de los del polímero. Este comportamiento resulta extraño, ya que al tener dos placas de grafeno con una distancia de separación mayor se esperaría que el reforzamiento del material incrementara. Sin embargo, como se ha visto en otro tipo de deformación, esta distribución de placa presenta ciertas inconsistencias en los resultados. Por lo que de manera general se puede decir que para los sistemas 2PE500 una distribución de placa del tipo tacoide resulta ser una mejor opción.

Teniendo en cuenta las gráficas de esfuerzo-deformación para los polímeros de una y dos cadenas, se considera que la zona no elástica del material empieza a darse a partir de deformaciones por encima del 2%. Por tal motivo, se considera una zona elástica proporcional para deformaciones por debajo de 1.5%. En las Figuras 4.38 y 4.39 se muestran los ajustes lineales para los sistemas PE500 y 2PE500.

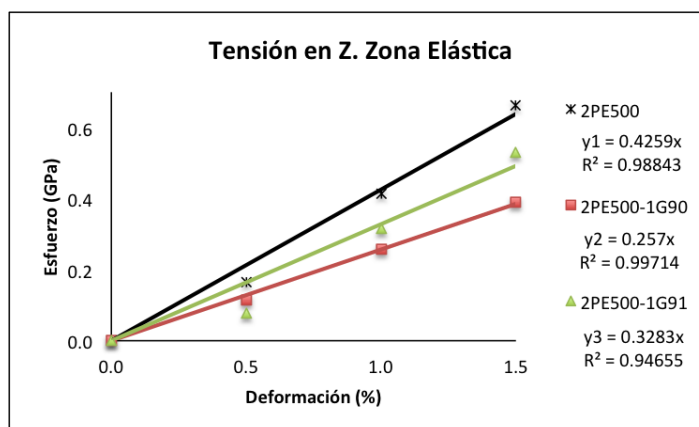


(a)

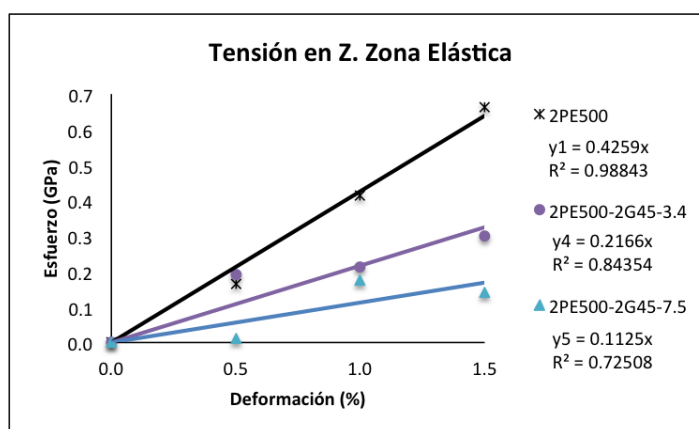


(b)

Figura 4.38: Región Lineal de la Gráfica Esfuerzo-Deformación para los Sistemas PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en Y: a) Sistemas PE500-Grafeno; b) Sistemas PE500-Grafito



(a)



(b)

Figura 4.39: Región Lineal de la Gráfica Esfuerzo-Deformación para los Sistemas 2PE500 sometidos a una Tensión Unidireccional en Y: a) Sistemas 2PE500-Grafeno; b) Sistemas 2PE500-Grafito

En dichas Figuras, es claramente visible que no existe un incremento en el módulo de Young de los nanocompuestos en comparación con los de los respectivos polímeros. Por el contrario, en prácticamente todos los casos se presenta una disminución.

Finalmente, los resultados obtenidos de los ajustes lineales para todos los sistemas se resumen en la Tabla 4.9. En ella se puede observar que prácticamente no existe un incremento en el módulo de Young, salvo el caso del sistema PE500-1G90. Sin embargo, los demás sistemas muestran una clara disminución de dicho módulo.

Estos resultados, claramente no son consistentes con los esperados, en los cuales se supondría un reforzamiento del material en la dirección normal a la superficie de las placas de grafeno o de grafito.

Tabla 4.9: Resultados. Módulo de Young, Tensión Unidireccional en Z

Sistema PE500			Sistema 2PE500		
Sistema	E (GPa)	% Variación	Sistema	E (GPa)	% Variación
PE500	0.5452		2PE500	0.4259	
PE500-1G90	0.6142	12.65	2PE500-1G90	0.257	-39.65
PE500-1G91	0.4094	-24.90	2PE500-1G91	0.3283	-22.91
PE500-2G45-3.4	0.3658	-32.90	2PE500-2G45-3.4	0.2166	-49.14
PE500-2G45-7.5	0.4761	-12.67	2PE500-2G45-7.5	0.1125	-73.58

4.3. Conclusiones

De forma general se puede decir que para los sistemas pequeños, sistemas PE500, el utilizar placas cuadradas permite que la cadena del polímero se ordene más, lo que provoca que el volumen del sistema sea menor y por lo tanto la densidad aumente. Sin embargo, para sistemas más grandes (2PE500), la densidad de los nanocompuestos es muy similar, salvo en el caso del sistema que presenta distribución intercalada en donde la densidad es ligeramente menor. Esto se puede observar en la Tabla 4.1. En términos generales se puede decir que entre más grande sea el sistema la variación de la densidad nanocompuesto con respecto al polímero es menor.

Para las compresiones hidrostáticas, los sistemas PE500-1G91 y 2PE500-2G45-3.4 son los que muestran un incremento en el módulo de Young. En el caso de las tensiones hidrostáticas, al realizar las gráficas esfuerzo-deformación se logra apreciar la curva típica que se forma al realizar las pruebas experimentales. Sin embargo, esto no se aprecia en el caso de las tensiones unidireccionales.

En el caso de la compresión unidireccional, para los sistemas PE500 se observan incrementos en el módulo de Young en prácticamente todos los casos, salvo en la compresión unidireccional en el eje Y para el sistema PE500-1G90. Por otro lado, para la compresión unidireccional (eje X) de los sistemas más grandes (2PE500) se obtienen mejores resultados.

Analizando las gráficas esfuerzo-deformación para los sistemas sometidos a una tensión unidireccional se observa que el comportamiento, no es el esperado. Es decir, las gráficas no muestran claramente la zona elástica (zona lineal) y la zona plástica (zona curva) típica de una gráfica esfuerzo-deformación.

Para los sistemas 2PE500, solamente el nanocompuesto 2PE500-2G45-4.5 es el que muestra un incremento en el módulo de Young con respecto al polímero (tensión unidi-

reccional en X). En la mayoría de los sistemas los mayores incrementos en los módulos de Young se observan a deformaciones pequeñas (0.5 %), que son regularmente los valores reportados.

En términos generales se puede decir que los sistemas PE500 con placas de geometría cuadrada son los que arrojan mejores resultados.

Capítulo 5

Resultados. Sistemas 2PE375 y 4PE375

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones de sistemas formados por 2 y 4 cadenas de 375 segmentos repetitivos, los cuales se describieron previamente en la Sección 2.2. Las simulaciones de estos sistemas se realizaron utilizando dos tipos de ensamble: NVT-Hoover, y NVT-Berendsen, con el fin de ver los efectos que la utilización de estos ensambles pueda tener sobre los resultados de la misma. Estos ensambles están incluidos en el DL_POLY (software empleado para llevar a cabo todas las simulaciones). Los resultados presentados en esta sección corresponden únicamente a los obtenidos al utilizar el ensamble NVT-Hoover. En el caso de las simulaciones que utilizaron el ensamble NVT-Berendsen se observó que los resultados de los módulos de Young y de Volumen obtenidos para los nanocompuestos son muy similares, en la mayoría de los casos, a los del polímero solo. Estos resultados indican que el termostato Berendsen representa una buena opción para llevar a cabo la equilibración de los sistemas, pero en la etapa de producción es preferible utilizar el ensamble NVT-Hoover. Ambos termostatos, Berendsen y Hoover, se describen en el Apéndice A.

5.1. Equilibración

La equilibración de estos sistemas se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento que para los sistemas anteriores. Dicho procedimiento se detalla en la Sección 3.1.

5.1.1. Configuraciones Finales

Como ya se mencionó anteriormente, las simulaciones se llevan a cabo considerando en cada caso una placa de grafeno, ubicada en el centro de la caja de simulación, la cual permanece inmóvil. En la Figura 5.1 se observa las configuraciones finales para los sistemas formado por 2 cadenas de polímero, simuladas con el ensamble NVT-Hoover. En ella se puede apreciar que conforme la placa de grafeno es más grande, las cadenas tienden a ordenarse, rodeando la placa.

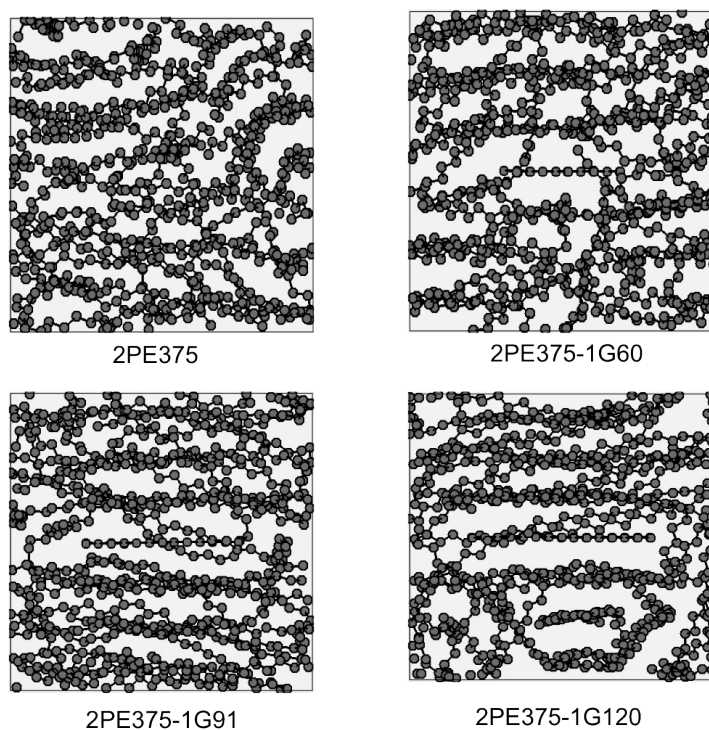


Figura 5.1: Configuración Final. Sistema 3PE375

5.1.2. Densidades

Una vez que los sistemas se han equilibrado, se calcula la densidad de cada uno de ellos. En la Tabla 5.1 se reportan las dimensiones finales de la caja de simulación de cada uno de los sistemas, así como las densidades obtenidas. Se puede observar que la densidad del polímero es menor que la densidad de sus correspondientes nanocompuestos. Al igual que como ocurrió en los sistemas simulados anteriormente, conforme se incrementa el tamaño de los sistemas su densidad disminuye. Esto debido a que al incrementar el número de cadenas de polímero éstas se van agrupando dando como resultado un volumen menor, tal

como se explicó en la Sección 4.1.4.

En la Tabla 5.1 también se puede apreciar que de manera general, para un sistema con igual número de cadenas, a mayor tamaño de la placa de grafeno agregada, mayor es la densidad obtenida.

Tabla 5.1: Longitud Final y Densidad de los Sistemas PE375

Sistemas 2PE375		
Sistema	Longitud Final (Å)	Densidad (gr/cm^3)
2PE375	27.0068	0.8869
2PE375-1G60	27.4482	0.9026
2PE375-1G91	27.5216	0.9251
2PE375-1G120	27.6807	0.9365
Sistemas 4PE375		
Sistema	Longitud Final (Å)	Densidad (gr/cm^3)
4PE375	34.1949	0.8738
4PE375-1G60	34.3914	0.8883
4PE375-1G91	34.5408	0.8919
4PE375-1G120	34.5109	0.9082

5.2. Constantes Elásticas

Una vez que los sistemas se han equilibrado y se han calculado sus densidades, éstos son sometidos a deformaciones tanto hidrostáticas como unidireccionales. El procedimiento seguido es el descrito en la Sección 3.1. Sin embargo, en este caso solamente se llevan a cabo deformaciones del tipo tensión. En este caso, al igual que para los sistemas simulados anteriormente, los sistemas son deformados mediante el escalamiento de sus dimensiones y posteriormente re-equilibrados. Todos los resultados reportados en esta sección corresponden a los obtenidos de las simulaciones llevadas a cabo con ensamble del tipo NVT-Hoover.

5.2.1. Tensión Hidrostática

En este tipo de simulaciones, los sistemas son sometidos a una deformación en sus tres dimensiones. Estas deformaciones varían desde el 1% hasta el 5% de la longitud inicial de la caja de simulación.

En las Figuras 5.2 y 5.3 se muestran las gráficas de esfuerzo-deformación para los sistemas PE375 (formados por dos y cuatro cadenas poliméricas, respectivamente) sometidos a una tensión hidrostática. En ellas se puede observar que, de manera general, el incremento en el módulo de Volumen se logra para deformaciones menores al 1% o 1.5%, aproximadamente. Asimismo, se puede decir que el mayor incremento se logra en los sistemas adicionados con la placa de mayores dimensiones (placa formada por 120 carbonos, G120).

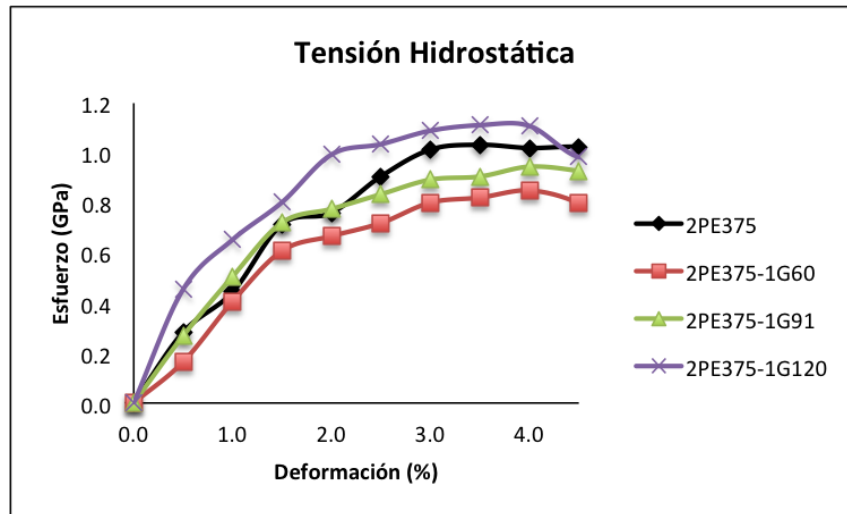


Figura 5.2: Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Hidrostática. Sistema 2PE375

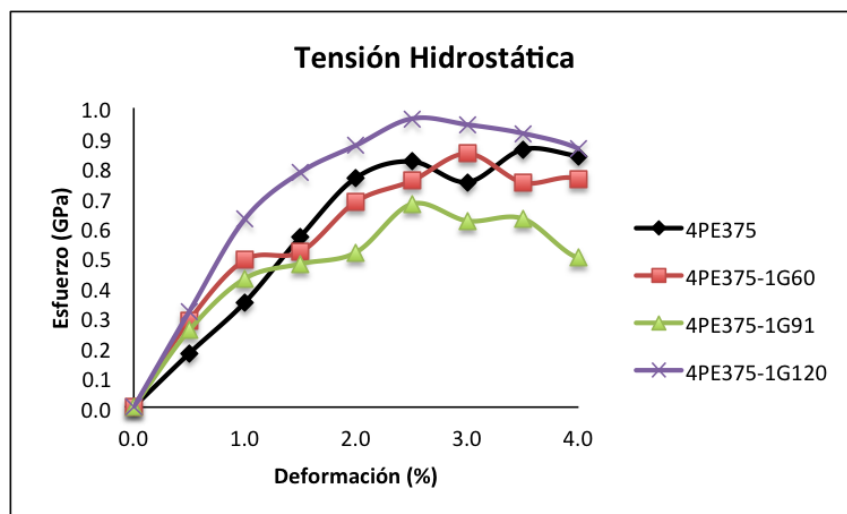


Figura 5.3: Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión Hidrostática. Sistema 4PE375

Específicamente, en la Figura 5.2 se presentan las gráficas de esfuerzo-deformación para la tensión hidrostática de los sistemas 2PE375. En ella se puede apreciar que de

forma general, solamente el sistema 2PE375-1G120 muestra un incremento en el esfuerzo requerido para lograr la deformación establecida. El sistema 2PE375-1G91, por su parte, muestra un comportamiento muy similar al del polímero solo, mientras que el sistema 2PE375-1G60 muestra una disminución en el esfuerzo requerido, con respecto al esfuerzo del polímero. En estos sistemas se puede considerar que la zona elástica del material se da para valores de deformación de hasta el 2%, aproximadamente. Sin embargo, la zona proporcional de dicha zona elástica se da para deformaciones máximas del 1.5%. La zona de deformación plástica uniforme de los sistemas está comprendida entre valores de deformación del 2% al 4%, mientras que la zona de estricción se puede apreciar cuando la deformación del material es superior al 4%.

En el caso de los sistemas formados por cuatro cadenas poliméricas, 4PE375, la Figura 5.3 muestra las gráficas de esfuerzo-deformación. En ella se observa que el comportamiento de los sistemas 4PE375 es muy similar al descrito para los sistemas 3PE375. El sistema 4PE375-1G120 es el que presenta un incremento en el esfuerzo requerido para lograr la deformación establecida. El sistema 4PE375-1G60 presenta un comportamiento similar al del polímero, mientras que el sistema 4PE375-1G91 es el que presenta una aparente disminución en el esfuerzo requerido. Sin embargo, cuando las deformaciones son menores al 1.5%, todos los sistemas adicionados con placas de grafeno presentan esfuerzos superiores al requerido por el polímero. Asimismo, se puede ver que la zona elástica de los sistemas alcanza valores aproximados del 1.5% de deformación. A partir de este valor de deformación, el sistema 4PE375-1G60 presenta un comportamiento similar al del polímero, el sistema 4PE375-1G91 presenta una disminución en el esfuerzo, mientras que el sistema 4PE375-1G10 es el que incrementa dichos valores.

Para estos sistemas, la zona elástica de cada uno de los materiales se logra con deformaciones de hasta el 1%, pero es el sistema 4PE375-1G120 el que presenta un comportamiento más cercano al observado en los diagramas típicos de esfuerzo-deformación (Figura 3.2). Para dicho sistema, la zona elástica no proporcional se localiza entre 1% y 1.5% de deformación, observándose aquí, que el esfuerzo requerido para lograr dicha deformación aumenta, pero no en la misma proporción que cuando se quieren alcanzar deformaciones menores. Por el contrario, los sistemas 4PE375-1G60 y 4PE375-1G91 presentan un incremento prácticamente nulo en esta zona (Figura 5.3).

Para los sistemas 2PE375 (Figura 5.2), el sistema 2PE375-1G120 presenta un incremento en el módulo de volumen, en relación al módulo del polímero, mientras que el sistema 2PE375-1G91 presenta un comportamiento similar al del polímero, y el sistema 2PE375-1G60 presenta una disminución en el módulo de volumen. Por su parte, para los

sistemas 4PE375 (Figura 5.3) todos los sistemas adicionados con placas de grafeno presentan un incremento en el módulo de volumen. Para los dos tipos de sistemas estudiados (2PE375 y 4PE375), la adición de una placa de grafeno de 120 carbonos es la que produce el mayor incremento en el módulo de volumen.

Los resultados obtenidos para los módulos de volumen de todos los sistemas estudiados empleando el ajuste lineal de los datos, se presentan en la Tabla 5.2. En ella se observa que solamente el sistema 2PE375-1G60 presenta una disminución en el módulo de volumen, con respecto a su correspondiente polímero. En todos los demás casos, se observa que la adición de una placa de grafeno produce un incremento en el módulo de volumen. Se observa también, que en los tres casos, el mayor incremento se logra con la adición de una placa de grafeno de 120 carbonos. En el caso de los sistemas 3PE375 y 4PE375, la adición de una placa de grafeno de 60 carbonos es la que produce el siguiente incremento en el módulo de volumen, mientras que la adición de grafeno de 91 carbonos es la que produce el menor incremento.

Tabla 5.2: Resultados. Módulo de Volumen. Tensión Hidrostática.

Sistema 2PE375		
Sistema	E (GPa)	% Variación
2PE375	0.4742	
2PE375-1G60	0.4009	-15.45
2PE375-1G91	0.4928	3.92
2PE375-1G120	0.5962	25.72
Sistema 4PE375		
Sistema	E (GPa)	% Variación
4PE375	0.3524	
4PE375-1G60	0.5096	44.60
4PE375-1G91	0.4466	26.73
4PE375-1G120	0.6311	79.08

Finalmente, se puede decir que en el caso de tensión hidrostática empleando un ensamble Hoover, los sistemas que presentan un incremento en el esfuerzo requerido para lograr la deformación son los adicionados con una placa de grafeno de 120 carbonos. Esto puede originarse debido al ordenamiento que logran las cadenas en torno a la placa. Por lo que se puede decir, que en el caso de sistemas pequeños, como los simulados en este trabajo, la adición de placas más grandes lleva a un incremento en el esfuerzo requerido para lograr la deformación.

5.2.2. Tensión en X

En el caso de las deformaciones unidireccionales, éstas se llevan a cabo mediante el escalamiento de las dimensiones de la caja de simulación y posiciones de las partículas en una sola dirección. Las otras dos dimensiones permanecen constantes, tal como se hizo con los sistemas simulados anteriormente (Capítulo 4).

Para los sistemas sometidos a una deformación unidireccional en X se puede apreciar que las gráficas de esfuerzo-deformación obtenidas (Figuras 5.4 y 5.5) no corresponden a las típicas gráficas que se esperarían (Figura 3.2). Para la mayoría de los sistemas simulados es posible distinguir la zona elástica del material, sin embargo, la identificación de las diversas regiones de la zona no plástica es más difícil.

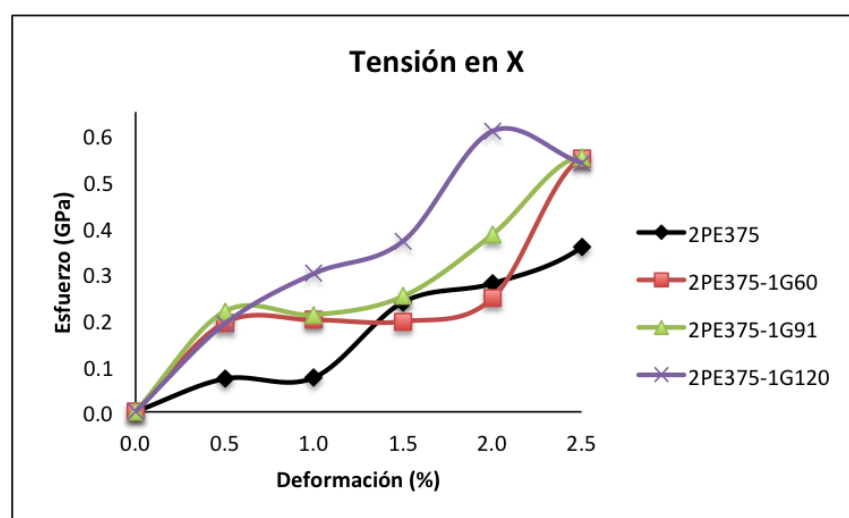


Figura 5.4: Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en X. Sistema 2PE375

En la Figura 5.4 se observa que para los sistemas 2PE375, el comportamiento de los nanocompuestos es muy irregular. Incluso, la gráfica esfuerzo-deformación del polímero solo resulta no tener una tendencia bien definida. En este caso, se tiene que la zona elástica proporcional está restringida a una deformación de solamente del 0.5%. De este punto hasta llegar a una deformación del 1% no se observa que exista un incremento en el esfuerzo requerido. Esto mismo ocurre con los sistemas 2PE375-1G60 y 2PE375-1G91. Sin embargo, para estos sistemas, el esfuerzo constante alcanza deformaciones del 2%, en el caso del sistema 2PE375-1G60, y del a.5% para el sistema 2PE375-1G91. Para el sistema 2PE375-1G120, por su parte, se observa un comportamiento más cercano al esperado. En este caso, aún cuando se pueda considerar una zona elástica proporcional de solamente el 0.5% de deformación, después de este punto el esfuerzo requerido para deformar el mate-

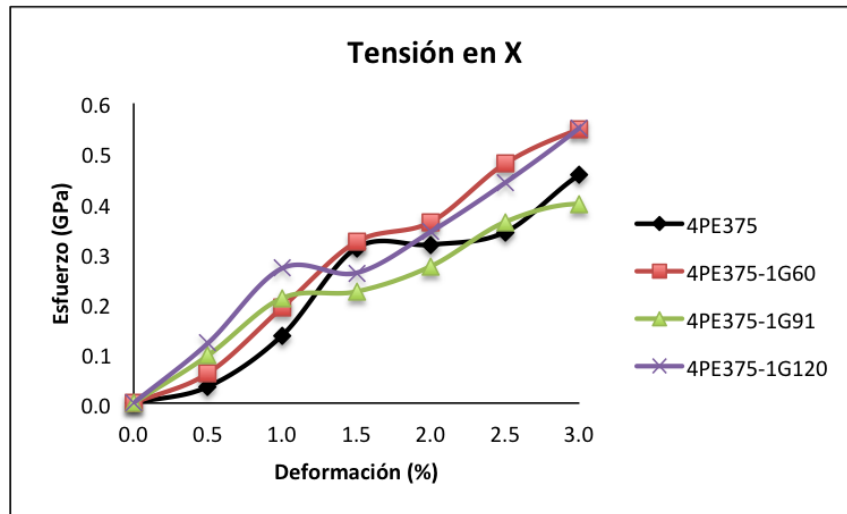


Figura 5.5: Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en X. Sistema 4PE375

rial sigue aumentando, aunque en una proporción menor. Sin embargo, para alcanzar una deformación del 2 %, el esfuerzo requerido por el sistema 2PE375-1G120 se incrementa considerablemente, lo cual no corresponde al comportamiento esfuerzo-deformación esperado (Figura 3.2).

Para los sistemas formados por cuatro cadenas, 4PE375, los nanocompuestos 4PE375-1G60 y 4PE375-1G120 son los que presentan un incremento general en el esfuerzo cuando el sistema se somete a una deformación unidireccional en X, Figura 5.5. Para el sistema 4PE375-1G91, el esfuerzo obtenido es mayor que el requerido por el polímero para deformaciones hasta del 1 %, sin embargo, para deformaciones por encima de este valor, el esfuerzo es menor. En estos casos se puede apreciar que los sistemas 4PE375-1G91 y 4PE375-1G120 presentan comportamientos similares entre ellos; siendo el esfuerzo del sistema 4PE375-1G120 ligeramente mayor que el del sistema 4PE375-1G91. En ambos casos se observa que la zona elástica proporcional se da para un límite de deformaciones del 1 %, aproximadamente. Para deformaciones del 1 % al 1.5 %, el esfuerzo permanece prácticamente constante. En el caso del polímero y el sistema 4PE375-1G60, la zona elástica proporcional puede alcanzar un valor de deformación del 1.5 %. Para el polímero, el esfuerzo permanece constante para deformaciones de 1.5 % a 2.5 %, mientras que para el sistema 4PE375-1G60, este esfuerzo es relativamente constante para una deformación del 1.5 % al 2 %.

Estos resultados se presentan en la Tabla 5.3. Aquí se aprecia que los sistemas pequeños (2PE375) son los que presentan incrementos considerables. Sin embargo, es necesario considerar que para estos sistemas la zona elástica proporcional es de solamente 0.5 % de

deformación. En el caso de los sistemas 4PE375, es el sistema adicionado con grafeno de 120 carbonos el que más incrementa su módulo de Young. Es decir, entre mayor la placa adicionada, mayor el incremento en el módulo de Young.

Tabla 5.3: Resultados. Módulo de Young, Tensión Unidireccional en X.

Sistema 2PE375		
Sistema	E (GPa)	% Variación
2PE375	0.1431	
2PE375-1G60	0.3864	170.02
2PE375-1G91	0.4353	204.19
2PE375-1G120	0.3815	166.59
Sistema 4PE375		
Sistema	E (GPa)	% Variación
4PE375	0.1217	
4PE375-1G60	0.1772	45.60
4PE375-1G91	0.2061	69.35
4PE375-1G120	0.2639	116.84

5.2.3. Tensión en Y

Tal como sucede con la deformación unidireccional en X, la deformación se hace en una sola dirección, manteniendo las otras dos dimensiones constantes.

Los resultados de los sistemas deformados unidireccionalmente en Y se presentan en las Figuras 5.6 y 5.7. En la Figura 5.6 se observa claramente que no existe un incremento en el esfuerzo de los nanocompuestos con respecto al del polímero. El único incremento se observa en el sistema 2PE375-1G120. Para los sistemas 2PE375, la zona elástica proporcional se observa para deformaciones de hasta el 1.5 %, mientras que la zona elástica no proporcional se observa entre 1.5 % y 2 %. Sin embargo, para los sistemas 2PE375-1G60 y 2PE375-1G91, el esfuerzo en esta zona permanece relativamente constante.

Finalmente, para los sistemas 4PE375, el incremento en el esfuerzo se observa en el sistema 4PE375-1G120, en el cual para todas las deformaciones el esfuerzo requerido para lograr la deformación es superior al requerido por el polímero, Figura 5.7. Sin embargo, para los otros dos nanocompuestos este incremento se da sólo para deformaciones muy pequeñas, cercanas al 1 %. Por tal motivo, en estos sistemas se puede considerar que la zona elástica se tiene para deformaciones del 1 %, salvo en el caso del sistema 4PE373-1G120, en el que se observa que la zona elástica proporcional puede alcanzar deformaciones cercanas

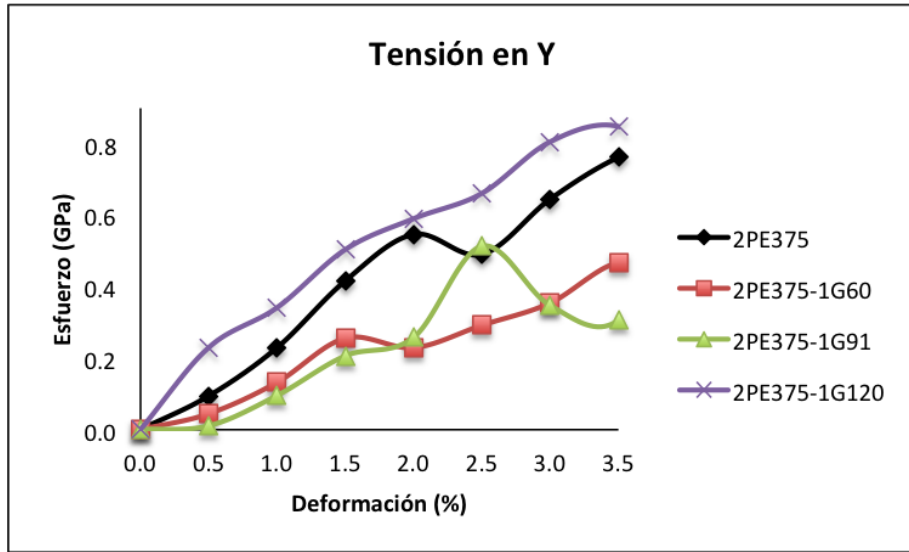


Figura 5.6: Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Y. Sistema 2PE375

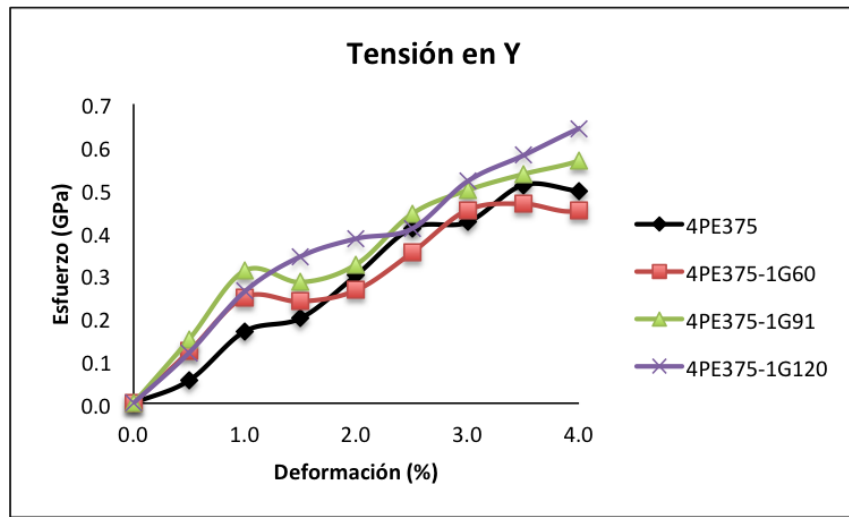


Figura 5.7: Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Y. Sistema 4PE375

a 1.5%. Para deformaciones por encima del 2%, todos los sistemas 4PE375 presentan un comportamiento similar al del polímero. Sin embargo, en el sistema 4PE375-1G120 se puede observar que las cadenas tienden ligeramente a alinearse en la dirección de la deformación, lo que provoca el incremento en el esfuerzo requerido.

En la Tabla 5.4 se presentan los resultados del módulo de Young obtenidos a partir del ajuste lineal se muestran en la Tabla 5.4. En ella se puede apreciar claramente el incremento en el módulo de Young de los sistemas 4PE375. En este caso, la adición de una placa de grafeno de 91 carbonos es la que produce un mayor incremento en el módulo

de Young.

Tabla 5.4: Resultados. Módulo de Young, Tensión Unidireccional en Y.

Sistema 2PE375		
Sistema	E (GPa)	% Variación
2PE375	0.2577	
2PE375-1G60	0.1539	-40.27
2PE375-1G91	0.1175	-54.40
2PE375-1G120	0.3467	34.53
Sistema 4PE375		
Sistema	E (GPa)	% Variación
4PE375	0.1561	
4PE375-1G60	0.2473	58.42
4PE375-1G91	0.3083	97.50
4PE375-1G120	0.2568	64.50

5.2.4. Tensión en Z

Al igual que las deformaciones en las direcciones X y Y, las deformaciones en Z se llevan a cabo manteniendo las otras dos direcciones constantes. Este tipo de deformaciones son muy importantes, ya que tanto la deformación como los esfuerzos obtenidos son normales a la superficie de la placa de grafeno.

En las Figuras 5.8 y 5.9 se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones cuyos sistemas se deforman unidireccionalmente en Z. Para los sistemas 2PE375, el nanocompuesto 2PE375-1G60 presenta un comportamiento muy similar al del polímero. Por otro lado, en los sistemas 2PE375-1G91 y 2PE375-1G120 el esfuerzo obtenido al deformar el sistema es mayor en comparación al esfuerzo del polímero. Esto se muestra en la Figura 5.8; en ella se puede observar que el esfuerzo requerido por el sistema 2PE375-1G60, prácticamente coincide con el esfuerzo del polímero, siendo este sistema el que tiene la placa de menores dimensiones. En esta misma Figura es posible observar que los sistemas 2PE375-1G91 y 2PE375-1G120 presentan un esfuerzo similar, sin embargo, es el sistema 2PE375-1G120 el que presenta un mayor incremento en el esfuerzo requerido. Principalmente a deformaciones pequeñas es posible apreciar que el esfuerzo requerido por el sistema 2PE375-1G120 se incrementa considerablemente en relación al esfuerzo del polímero.

En el caso de los sistemas 4PE375, el esfuerzo del sistema 4PE375-1G120 es ligeramente mayor que el del 4PE375-1G60, principalmente para las deformaciones que se encuentran

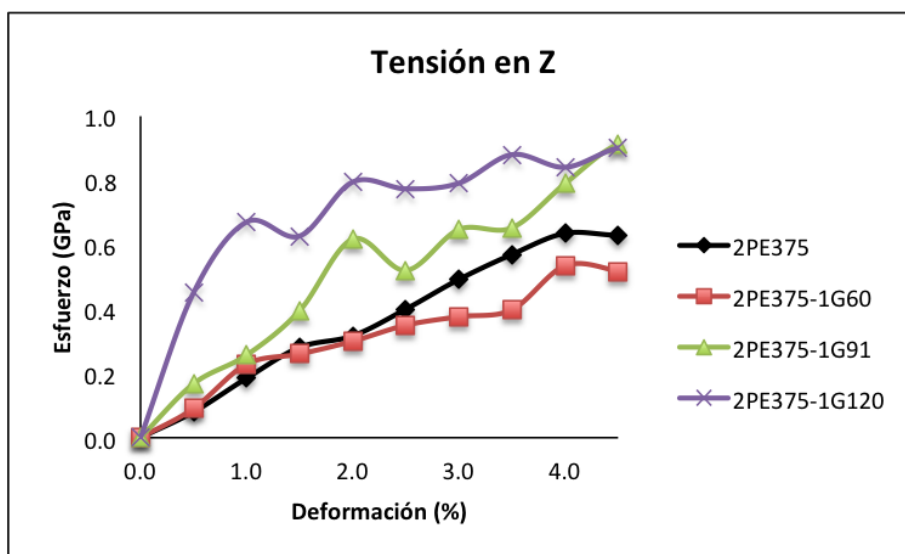


Figura 5.8: Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Z. Sistema 2PE375

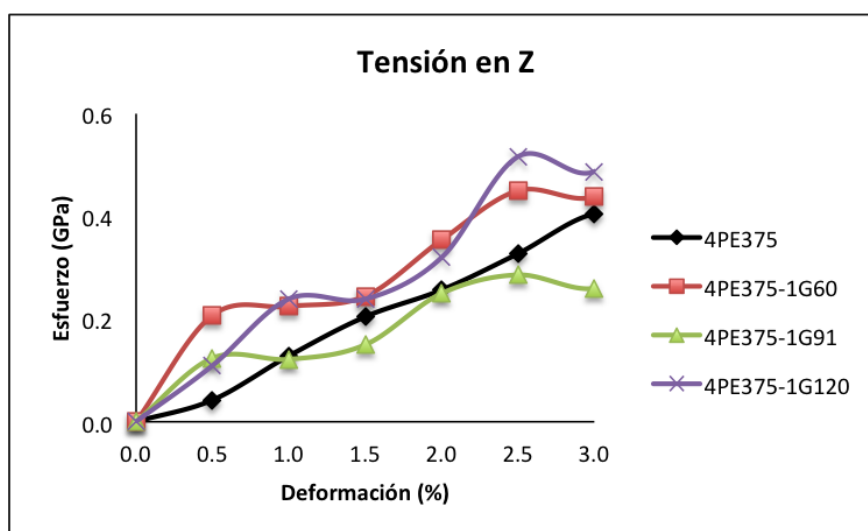


Figura 5.9: Gráfica Esfuerzo-Deformación. Tensión en Z. Sistema 4PE375

por encima del 5%. Para todos los sistemas estudiados (2PE375, 3PE375 y 4PE375) se puede establecer la zona elástica proporcional para deformaciones máximas del 1%.

Los resultados resumidos de estos ajustes se presentan en la Tabla 5.5. En ella se observa que todos los sistemas estudiados presentan un incremento en el módulo de Young, lográndose el mayor incremento en los sistemas con mayor número de cadenas poliméricas (sistemas 4PE375).

Tabla 5.5: Resultados. Módulo de Young, Tensión Unidireccional en Z.

Sistema 2PE375		
Sistema	E (GPa)	% Variación
2PE375	0.1801	
2PE375-1G60	0.2192	21.71
2PE375-1G91	0.2725	51.41
2PE375-1G120	0.7173	298.27
Sistema 4PE375		
Sistema	E (GPa)	% Variación
4PE375	0.1196	
4PE375-1G60	0.2417	102.09
4PE375-1G91	0.1984	65.88
4PE375-1G120	0.2353	96.73

5.3. Conclusiones

Finalmente se podría decir que en el caso de los sistemas sometidos a una tensión hidrostática, se observa que en la mayoría de los nanocompuestos se presentó una disminución en el esfuerzo requerido para lograr la deformación, en relación al esfuerzo del polímero base. Para estos sistemas, la adición de la placa de mayor tamaño fue la que provocó el mayor incremento en el esfuerzo (y por consiguiente en las constantes elásticas), por lo menos en los sistemas formados por dos cadenas poliméricas.

De manera general, los valores numéricos de los esfuerzos obtenidos para una tensión hidrostática, disminuyen, tanto para los nanocompuestos como para el polímero, conforme se incrementa el tamaño del sistemas. Es decir, entre mayor número de cadenas poliméricas tenga el sistema simulado, menor será el valor numérico del esfuerzo requerido para deformarlo.

Para las deformaciones unidireccionales en X se observó que en los sistemas simulados con un ensamble NVT-Hoover, el comportamiento de los nanocompuestos es muy similar al correspondiente al del polímero base. Observándose nuevamente que la adición de la placa de mayor tamaño es la que brinda mejores resultados. Para los sistemas formados por 4 cadenas poliméricas se observa que para la deformación unidireccional en X, como para la tensión hidrostática, la adición de la placa de tamaño intermedio provoca una disminución en el esfuerzo necesario para lograr la deformación.

En el caso de las deformaciones unidireccionales en Y, no se observó un mejoramiento significativo. Al contrario, varios de los nanocompuestos presentan una disminución en el

esfuerzo requerido para poder deformar el sistema. Este comportamiento se puede deber al acomodo disperso que logran las cadenas poliméricas, lo cual se comentó en la Sección 5.2.3.

Finalmente, los mejores resultados se observan cuando los sistemas son sometidos a una deformación unidireccional en Z. Se observa que al tener una deformación normal a la placa, prácticamente todos los nanocompuestos incrementan el esfuerzo necesario para lograr dicha deformación. Observándose, por consiguiente, un incremento en sus constantes elásticas.

Adicionalmente se puede observar que los sistemas más pequeños (es decir, los formados por dos cadenas poliméricas) son los que presentan mejores resultados. Esto se puede deber a que al tener una caja de simulación más pequeña, existe un mayor contacto entre la placa y el polímero.

Por tal motivo, se puede decir, que el mejoramiento del material se logra en la dirección normal a la placa. Por lo que, una distribución de partícula del tipo exfoliado sería la más adecuada para lograr un mejoramiento general del material. Sin embargo, dependiendo de las características que se busquen en el material, tendría que ser la orientación de la placa de grafeno.

Sin embargo, aún queda mucho por estudiar, por lo que sería interesante estudiar el comportamiento de sistemas más grandes en los cuales se tuvieran diversas distribuciones de partículas, y adicionalmente se permitiera la movilidad de las mismas.

Capítulo 6

Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones derivadas del presente trabajo. De manera generalizada, tanto para los sistemas formados por cadenas de 500 unidades repetitivas como los sistemas formados por cadenas de 375 unidades, se tienen algunas conclusiones.

En los dos tipos de sistemas simulados los potenciales de no enlace entre las partículas se representan por medio de un potencial del tipo Lennard-Jones. En ambos casos, la distancia a la cual el potencial entre las partículas es cero, es prácticamente el mismo, sin embargo, la profundidad del potencial cambia de un sistema a otro. En el caso de los sistemas formados por cadenas de 500 unidades repetitivas, esta profundidad es mayor en las interacciones CH_2-CH_2 y CH_2-CH_3 . Sin embargo, en el caso de los sistemas formados por cadenas de 375 unidades repetitivas, la profundidad del pozo para las interacciones CH_3-CH_3 es mayor que las utilizadas en las cadenas de 500 unidades. Para las otras interacciones ($CR-CR$, CH_2-CR , CH_3-CR), la profundidad del pozo es muy similar entre ambos sistemas. Debido a que existe un mayor número de interacciones entre segmentos CH_2-CH_2 que entre segmentos CH_3-CH_3 , la energía potencial obtenida para los sistemas formados por cadenas de 500 unidades tiende a ser mayor que la de las cadenas de 375 unidades. Adicionalmente, al tener un mayor número de segmentos en cada cadena, la energía potencial de la misma tiende a ser mayor. Esto se puede apreciar en los resultados obtenidos, los cuales indican que los parámetros del potencial Lennard-Jones tienen una fuerte influencia en los resultados cuantitativos de las simulaciones. Por lo que los valores numéricos de los tensores de esfuerzo de los sistemas formados por cadenas de 500 unidades son mayores que los obtenidos para los sistemas formados por cadenas de 375 unidades. Por lo tanto, si se busca tener resultados cuantitativos más apegados a los resultados experimentales se tendrían que emplear valores mayores si se simulan sistemas pequeños.

De manera particular se presentan las conclusiones para cada los sistemas formados por cadenas de 500 y 375 unidades repetitivas, en ese orden.

6.1. Sistemas PE500

En términos generales para los sistemas formados por cadenas poliméricas de 500 unidades repetitivas se pueden concluir algunas cosas. Por ejemplo, en los sistemas formados por cadenas de 500 unidades repetitivas se observa que los sistemas formados por una sola cadena presenta una mayor variación en su densidad que los sistemas formados por dos cadenas. Esta variación puede deberse a que las placas de grafeno permanecen fijas dentro de la caja de simulación, lo que provoca que al tener una sola cadena, el volumen final de la caja de simulación esté más influenciado por el volumen y la disposición de la placa de grafeno. Esto provoca que el volumen de los diferentes nanocompuestos formados por una cadena sean diferentes entre sí. Por otro lado, también se observa que las densidades de los sistemas formados por una sola cadena son mayores que las obtenidas en los sistemas formados por dos cadenas. Esto se produce ya que al tener menos cadenas, éstas van a estar más ordenas, por lo que si se relaciona esto con el grado de empaquetamiento, el volumen será menor y por consecuencia la densidad será mayor. Aún cuando en los polímeros reales, la densidad está influenciada por varios factores como el grado de empaquetamiento, las ramificaciones o la disposición de las moléculas y no por solo uno, en este trabajo la única variación que se tiene es el número de cadenas agregadas.

6.1.1. Propiedades Elásticas

En el caso de las propiedades elásticas de los sistemas simulados se observa que tanto el módulo de volumen como el módulo de Young calculados son mayores (numéricamente hablando) para los sistemas pequeños que para los sistemas más grandes. Esto resulta lógico si se considera que al tener una sola cadena polimérica resultará más difícil su deformación (es decir, se tendrá que aplicar una mayor fuerza de tensión o compresión al sistema) que si se tienen más cadenas. Esto debido a que se tendría que estirar o comprimir una sola cadena, en cambio, si se tienen más cadenas la deformación se logra al deformar segmentos que no necesariamente están unidos entre sí. Otra conclusión lógica resulta al observar que los valores de los módulos elásticos son mayores cuando se trata de deformaciones de compresión que cuando se tienen deformaciones de tensión. Esto básicamente se debe a que es posible romper los enlaces en el caso de una tensión (al

menos teóricamente), pero no es posible comprimir los sistemas por encima de un cierto valor.

6.1.2. Efecto del tamaño y la cantidad de grafeno sobre las propiedades elásticas

Por otro lado se puede observar que el incremento en el módulo de volumen o de Young está directamente relacionado al porcentaje de inclusión de nanopartícula en la matriz polimérica. Es decir, a mayor porcentaje en peso de nanopartícula, mayor incremento en el módulo de Young. En este caso, este incremento se debe a que las placas de grafeno permanecen fijas dentro de la caja de simulación, lo que provoca que al tener mayor cantidad de placas se requiera un mayor esfuerzo para alcanzar la deformación deseada. Sin embargo, aún cuando el esfuerzo numérico es mayor, lo que se estudia en este trabajo es el porcentaje en el incremento de dicho esfuerzo.

Como ya se mencionó, en el caso de los sistemas formados por cadenas de 500 unidades repetitivas se emplean distintos tipos de placas: una placa cuadrada y una placa rectangular, las cuales representarían una distribución de placa del tipo exfoliado, y dos placas cuadradas con una distinta separación entre ellas, las cuales representan distribuciones del tipo tactoide e intercalado. En este caso, la adición de una placa con geometría cuadrada es la que conduce a mayores incrementos en los módulos calculados. Al utilizar una placa de geometría cuadrada que se encuentra fija al centro de la caja de simulación se observa que las interacciones entre la placa y las cadenas poliméricas son similares en las direcciones paralelas a la orientación de la placa. Por este motivo, al deformar la caja de simulación, los esfuerzos se incrementan en la dirección de la deformación, provocando un mayor incremento en los módulos calculados.

6.1.3. Relación entre el grado de dispersión de la placa y las propiedades elásticas

Cabe señalar que la adición de una sola nanoplaca representaría una distribución del tipo exfoliado puesto que únicamente se analiza el efecto de una placa sobre la matriz polimérica. Por lo que de manera general se puede decir que una distribución exfoliada de placas con geometría cuadrada es la que produce mayores incrementos en las constantes elásticas (módulos de volumen y de Young).

Por otro lado, es importante mencionar que la curva típica esfuerzo-deformación, que

se forma al llevar a cabo pruebas experimentales, se observa más claramente en las gráficas correspondientes a las tensiones hidrostáticas. Esto se puede explicar por el hecho de que al aplicar una tensión hidrostática se deforma la caja de simulación en las tres dimensiones, mientras que al aplicar una tensión unidireccional, las otras dos dimensiones permanecen constante. Esto último provoca que al no variar las otras dimensiones de la caja de simulación el esfuerzo requerido para lograr la deformación deseada tienda a ser lineal. Es por ello, que para un trabajo futuro se sugiere variar estas dimensiones de acuerdo a una relación de Poisson determinada.

Finalmente se puede decir que en la mayoría de los sistemas estudiados, los mayores incrementos en los módulos de Young y de volumen se observan a deformaciones pequeñas (0.5% - 1%), siendo estos valores de deformación los que se podrían alcanzar al hacer ensayos experimentales. Por lo que es posible decir que las placas de grafeno representan una buena opción para el reforzamiento de materiales.

6.2. Sistemas PE375

Para los sistemas formados por cadenas poliméricas de 375 unidades repetitivas se tienen las siguientes conclusiones. En el caso de los sistemas formados por cadenas de 375 unidades repetitivas se observó que al igual que para los sistemas formados por cadenas de 500 unidades, la densidad de los polímeros es menor que la de sus correspondientes nanocompuestos. También se observó que a medida que aumenta el tamaño de los sistemas, la densidad de los mismos disminuye debido al ordenamiento de sus cadenas. De manera general se puede decir que a mayor tamaño de la placa de grafeno agregada, mayor es la densidad obtenida. Debido a que las características de los sistemas y los potenciales empleados son los mismos en ambos casos, se puede decir que el ensamble NPT-Berendsen comprime ligeramente más los sistemas. Sin embargo, la variación de volumen con uno u otro ensamble es de solo el 3%.

6.2.1. Propiedades Elásticas

En cuanto a los resultados obtenidos para los módulos elásticos se observa que la adición de la nanoplaca de mayor tamaño es la que produce un mayor incremento en los módulos elásticos. Por tal motivo se puede decir que entre mayor sea el área de contacto, es decir, entre más grande sea la placa de grafeno mayores serán los módulos. Esto difiere a lo obtenido con la adición de nanoesferas, en donde se obtiene que a menor tamaño de

la esfera mayor será el incremento en las constantes elásticas [45].

Para los sistemas formados por cadenas de 375 unidades repetitivas solamente se llevaron a cabo simulaciones correspondientes a las deformaciones de tensión. En este caso se observó que para la tensión hidrostática simulada con un ensamble NVT-Hoover, prácticamente todos los nanocompuestos presentaron un incremento en el módulo de volumen.

6.2.2. Efecto del tamaño y la cantidad de grafeno sobre las propiedades elásticas

En ellos se observa que el mayor incremento se logra cuando la placa agregada a la matriz polimérica es más grande. Sin embargo, en este caso se observa que el porcentaje de placa agregada no tiene un efecto directo en dicho incremento. Se observa, por ejemplo, que una adición del 8% de placas produce diferentes incrementos dependiendo del sistema. En el caso de los sistemas simulados en un ensamble NVT-Hoover presenta una disminución en el módulo de volumen cuando se simulan sistemas formados por dos cadenas de 375 unidades. Por otro lado, cuando el mismo porcentaje se adiciona a un sistema formado por cuatro cadenas, éste produce el mayor incremento en el módulo de volumen. Por tal motivo, se puede decir que para los sistemas simulados en un ensamble NVT-Hoover, el incremento en el módulo de volumen no está directamente relacionado con el porcentaje de placas de grafeno agregadas. Sin embargo, este incremento sí depende del tamaño de la placa en relación al tamaño del sistema. En términos generales se puede decir que a medida que se incrementa el tamaño del sistema se incrementa el porcentaje de mejoramiento del módulo de volumen. Adicionalmente, la placa más grande (formada por 120 carbonos) es la que produce un mayor incremento en el módulo de volumen, seguida de la placa más pequeña (formada por 60 carbonos), mientras que la placa intermedia (formada por 91 carbonos) es la que presenta un menor incremento.

En el caso de los sistemas sometidos a una tensión hidrostática y simulados con un ensamble NVT-Berendsen, no se observa una tendencia clara en el incremento del módulo de volumen. De manera general se presentan disminuciones en el módulo de volumen, aunque también se puede observar que para los sistemas formados por dos cadenas poliméricas la placa más grande (formada por 120 carbonos) es la que presenta un mayor incremento en el módulo de volumen. Estos resultados muestran que el ensamble Berendsen es adecuado para llevar a cabo la equilibración de los sistemas, pero no es una buena alternativa a emplear en la etapa de producción.

Por otro lado, se observó que cuando se llevaron a cabo deformaciones unidireccionales,

los sistemas simulados con un ensamble NVT-Berendsen no presentan, en la mayoría de los casos un incremento en el módulo de Young. Además, de manera general, los resultados no muestran una tendencia, por lo tanto se mantiene la conclusión de que el ensamble Berendsen es útil solamente durante la etapa de equilibración. Sin embargo, cuando los sistemas son simulados con un ensamble NVT-Hoover se observa que en la mayoría de los casos se presenta un incremento en el módulo de Young. En estos casos, contrario a lo que ocurría cuando el sistema era sometido a una tensión unidireccional, se observa que para las deformaciones en las direcciones X y Z los sistemas más pequeños son los que producen un mayor incremento en el módulo de Young. También se observa que los sistemas más grandes, los formados por cuatro cadenas poliméricas, producen un incremento en el módulo de Young.

En términos generales se puede decir que los mayores incrementos en el módulo de Young se observa cuando las deformaciones son en la dirección X y Z. En la Figura 6.1 se muestran las placas empleadas para la formación de los nanocompuestos.

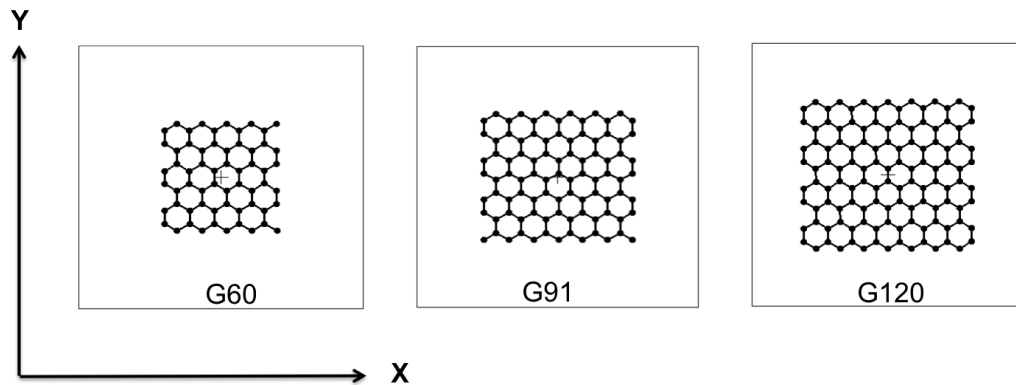


Figura 6.1: Placas empleadas en los sistemas PE375

En ella se muestra la orientación de las placas. De acuerdo a los resultados obtenidos es posible decir que la orientación de la placa influye directamente en el reforzamiento del material, sobre todo cuando se trata de sistemas pequeños, como aquellos formados por dos cadenas poliméricas, en donde el mayor reforzamiento se da en la dirección X. Aun cuando en los sistemas más grandes (formados por cuatro cadenas) se observa un reforzamiento en las tres direcciones, es posible decir que son los sistemas pequeños los que producen un mayor incremento en el módulo de Young, al menos en las direcciones X y Z. Esto indica que entre mayor es el contacto entre la placa y el polímero mayor es el incremento en los módulos elásticos.

De lo anterior se concluye que una distribución de partícula del tipo exfoliado será la

más adecuada para lograr incrementos en los módulos elásticos.

Finalmente se observó que los sistemas simulados con un ensamble Berendsen presentan valores numéricos de los tensores de esfuerzos ligeramente mayores que los obtenidos mediante un ensamble Hoover. Sin embargo, la mayoría de las simulaciones realizadas en este ensamble presentan comportamientos similares. Por lo que se puede decir, que los ensambles Berendsen son útiles para equilibrar los sistemas a simular, pero los ensamble NVT-Hoover resultan ser más apropiados para el cálculo de propiedades.

6.3. Trabajo Futuro

En la medida en la que se avanza en los trabajos de investigación es posible determinar que aún queda mucho por investigar y proponer. Por tal motivo, algunas de las propuestas relacionadas al presente trabajo son las siguientes:

- Incluir en el modelo de los sistemas un campo de fuerzas más específico, sobre todo para el caso de las placas de grafeno.
- Estudiar sistemas de mayor tamaño, en los cuales incluso se pueda variar no solo el tamaño total del sistema a simular, sino también el tamaño de las cadenas poliméricas. Esto con la finalidad de estudiar la variación de las propiedades elásticas en función del tamaño de los sistemas.
- Incluir diversas distribuciones de partículas en los sistemas a simular. Es decir, simular sistemas más grandes en los que se puedan tener distribuciones de las placas de grafeno del tipo tactoide, intercalado y exfoliado. En la segunda parte de este trabajo se realizaron simulaciones de sistemas adicionados con una sola placa de grafeno, lo que representa una distribución del tipo exfoliado. Sin embargo, sería interesante estudiar el comportamiento de los sistemas cuando son reforzados por la adición de un mayor número de placas.
- Permitir la movilidad de las placas. El presente trabajo se realizó considerando que la nanoplaca permanecía fija e indeformable dentro de la caja de simulación. Por lo que sería interesante permitir la movilidad y deformación de la nanoplaca, y de esta forma estudiar el efecto que éstas puedan tener sobre las propiedades elásticas del sistema.

-
- Estudiar sistemas formados por otras matrices poliméricas. En este caso se podría variar la estructura de las cadenas poliméricas (ramificaciones) y ver la influencia que éstas tienen sobre las propiedades elásticas.
 - Incluir el módulo de Poisson dentro de las deformaciones. Este es un aspecto muy importante, ya que en el presente trabajo se estudió la variación de los módulos elásticos al deformar una dimensión de la caja de simulación, pero manteniendo las otras dos indeformables. Sin embargo, en sistemas reales se observa que en la medida que se deforma una cara del material, las otras también lo hacen.
 - Estudiar las constantes elásticas cuando los sistemas son sometidos a deformaciones y esfuerzos de corte.

Apéndice A

Termostatos y Barostatos

A.1. Termostato Nosé-Hoover

En el algoritmo Nosé-Hoover [71] las ecuaciones de movimiento son modificadas de tal forma que se tiene:

$$\frac{d\underline{r}(t)}{dt} = \underline{v}(t) \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{d\underline{v}(t)}{dt} = \frac{\underline{f}(t)}{m} - \chi(t)\underline{v}(t) \quad (\text{A.2})$$

En la segunda ecuación, el coeficiente de fricción χ es controlado por la siguiente ecuación diferencial de primer orden:

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q} (\mathbb{T}(t) - T_{ext}) \quad (\text{A.3})$$

donde $Q = N_f k_B T_{ext} \tau_T^2$ es la masa efectiva del termostato, τ_T es una constante de tiempo específico (el cual normalmente está en el rango de [0.5, 2] ps) y N_f es el número de grados de libertad en el sistema. $\mathbb{T}(t)$ es la temperatura instantánea del sistema en el tiempo t .

A.1.1. Algoritmo Leap-Frog

Cuando se utiliza el algoritmo Leap-Frog en el software empleado en este trabajo, DL-POLY, el coeficiente de fricción χ es almacenado cada medio paso de integración, quedando la integración como:

$$\begin{aligned}
\chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \chi\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \frac{N_f k_B}{Q} (\mathbb{T}(t) - T_{ext}) \\
\chi(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\chi\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \right] \\
\underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \underline{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \left[\frac{f(t)}{m} - \chi(t) \underline{v}(t) \right] \\
\underline{v}(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\underline{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \right] \\
\underline{r}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)
\end{aligned} \tag{A.4}$$

A.1.2. Algoritmo Velocity-Verlet

En el caso de la utilización del integrador Velocity-Verlet, el algoritmo Hoover se divide en etapas [72] para tener integradores reversible. Po lo tanto, el procedimiento aplicado es:

$$\begin{aligned}
\chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \chi(t) + \frac{\Delta t N_f k_B}{2Q} (\mathbb{T}(t) - T_{ext}) \\
v'(t) &\leftarrow \underline{v}(t) - \frac{\Delta t}{2} \chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \underline{v}(t) \\
\underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \underline{v}'(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t)}{m} \\
\underline{r}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \\
\underline{v}'(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t + \Delta t)}{m} \\
\chi(t + \Delta t) &\leftarrow \chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\Delta t N_f k_B}{2Q} (\mathbb{T}(t + \Delta t) - T_{ext}) \\
\underline{v}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{v}'(t + \Delta t) - \frac{\Delta t}{2} \chi(t + \Delta t) \underline{v}'(t + \Delta t)
\end{aligned} \tag{A.5}$$

A.2. Termostato Berendsen

En el caso del algoritmo para el termostato Berendsen la temperatura instantánea es llevada hasta la temperatura deseada por medio de un escalamiento de las velocidades en cada paso:

$$\chi(t) \leftarrow \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_t} \left(\frac{T_{ext}}{T(t)} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (\text{A.6})$$

A.2.1. Algoritmo Leap-Frog

La rutina Leap-Frog utilizada en el DL_POLY para el termostato Berendsen es la siguiente:

$$\begin{aligned} \underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) &\leftarrow \left[\underline{v} \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \Delta t \frac{f(t)}{m} \right] \chi(t) \\ \underline{v}(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\underline{v} \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \right] \\ \underline{r}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

A.2.2. Algoritmo Velocity-Verlet

Para el termostato Berendsen, el algoritmo Velocity-Verlet queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) &\leftarrow \underline{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t)}{m} \\ \underline{r}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \\ \underline{v}' \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) &\leftarrow \underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t + \Delta t)}{m} \\ \chi &\leftarrow \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{\tau}{T_{ext}} - 1 \right) \right]^{1/2} \end{aligned}$$

$$\underline{v}(t + \Delta t) \leftarrow \chi \underline{v}'(t + \Delta t) \quad (\text{A.8})$$

A.3. Barostato Nosé-Hoover

Variaciones de Tamaño. Para fluctuaciones isotrópicas, las ecuaciones de movimiento son las siguientes:

$$\begin{aligned} \frac{d\underline{r}}{dt} &= \underline{v}(t) + \eta(\underline{r}(t) - \underline{R}_0) \\ \frac{d\underline{v}}{dt} &= \frac{\underline{f}(t)}{m} - [\chi(t) + \eta(t)]\underline{v}(t) \\ \frac{d\chi(t)}{dt} &= \frac{N_f k_B}{Q} (T(t) - T_{ext}) + \frac{1}{Q} (W\eta(t)^2 - k_B T_{ext}) \\ \frac{d\eta(t)}{dt} &= \frac{3}{W} V(t) (P(t) - P_{ext}) - \chi(t)\eta(t) \\ \frac{dV(t)}{dt} &= [3\eta(t)] V(t) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

donde $Q = N_f k_B T_{ext} \tau_T^2$ es la masa efectiva del termostato y $W = N_f k_B T_{ext} \tau_P^2$ es la masa efectiva del barostato. N_f es el número de grados de libertad, η es el coeficiente de fricción del barostato, R_0 el centro de masa del sistema, τ_T y τ_P son las constantes de tiempo específicas para las fluctuaciones de temperatura y presión respectivamente, $P(t)$ es la presión instantánea y V el volumen del sistema.

En este caso, lo que se conserva es la energía libre de Gibbs del sistema:

$$H_{NPT} = U + KE + P_{ext} V(t) + \frac{1}{2} Q \chi(t)^2 + \frac{1}{2} W \eta(t)^2 + \int_0^t \left(\frac{Q}{\tau_T^2} \chi(s) + k_B \tau_{ext} \right) ds \quad (\text{A.10})$$

A.3.1. Algoritmo Leap-Frog

El algoritmo Leap-Frog empleado en el DL_POLY es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 \chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \chi\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\Delta t N_f k_B}{Q} (\mathbb{T}(t) - T_{ext}) + \frac{\Delta t}{Q} (W\eta(t)^2 - k_B T_{ext}) \\
 \chi(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\chi\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \right] \\
 \eta\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \eta\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \left\{ \frac{3V(t)}{W} (P(t) - P_{ext}) - \chi(t)\eta(t) \right\} \\
 \eta(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\eta\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \eta\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \right] \\
 \underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \underline{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \left[\frac{\underline{f}(t)}{m} - [\chi(t) + \eta(t)] \underline{v}(t) \right] \\
 \underline{v}(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\underline{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \right] \\
 \underline{r}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \left(\underline{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \eta\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \left[\underline{r}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) - \underline{R}_0 \right] \right) \\
 \underline{r}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &\leftarrow \frac{1}{2} [\underline{r}(t) + \underline{r}(t + \Delta t)] \tag{A.11}
 \end{aligned}$$

El cambio en el tamaño de la caja de simulación requiere el siguiente algoritmo:

$$\begin{aligned}
 V(t + \Delta t) &\leftarrow V(t) \exp \left[3\Delta t \eta \left(t + \frac{1}{2}\Delta t \right) \right] \\
 \underline{\underline{H}}(t + \Delta t) &\leftarrow \exp \left[\Delta t \eta \left(t + \frac{1}{2}\Delta t \right) \right] \underline{\underline{H}}(t) \tag{A.12}
 \end{aligned}$$

donde $\underline{\underline{H}}$ es la matriz de la celda.

A.3.2. Algoritmo Velocity-Verlet

La implementación del algoritmo Velocity-Verlet sigue el siguiente esquema:

$$\chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \leftarrow \chi(t) + \frac{\Delta t N_f k_B}{Q} (\mathbb{T}(t) - T_{ext}) + \frac{\Delta t}{2Q} (W\eta(t)^2 - k_B T_{ext})$$

$$\begin{aligned}
 \underline{v}'(t) &\leftarrow \underline{v}(t) - \frac{\Delta t}{2} \chi \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \underline{v}(t) \\
 \eta \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) &\leftarrow \eta(t) + \frac{\Delta t}{2} \left\{ \frac{3V(t)}{W} (P(t) - P_{ext}) - \chi(t) \eta(t) \right\} \\
 \underline{v}''(t) &\leftarrow \underline{v}'(t) - \frac{\Delta t}{2} \eta \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \underline{v}'(t) \\
 \underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) &\leftarrow \underline{v}''(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t)}{m} \\
 \underline{r}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \\
 V(t + \Delta t) &\leftarrow V(t) \exp \left[3 \Delta t \eta \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \right] \\
 \underline{H}(t + \Delta t) &\leftarrow \exp \left[\Delta t \eta \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \right] \underline{H}(t) \\
 \underline{v}'(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t + \Delta t)}{m} \\
 \eta(t + \Delta t) &\leftarrow \eta \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + \frac{\Delta t}{2} \left\{ \frac{V(t + \Delta t)}{W} (P(t) - P_{ext}) - \chi(t + \Delta t) \eta(t + \Delta t) \right\} \\
 \underline{v}''(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{v}'(t + \Delta t) - \frac{\Delta t}{2} \eta(t + \Delta t) \underline{v}(t + \Delta t) \\
 \chi(t + \Delta t) &\leftarrow \chi \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + \frac{\Delta t N_f k_B}{2Q} (\Gamma(t + \Delta t) - T_{ext}) + \frac{\Delta t}{2Q} (W \eta(t + \Delta t)^2 - k_B T_{ext}) \\
 \underline{v}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{v}''(t + \Delta t) + \frac{\Delta t}{2} \chi(t + \Delta t) \underline{v}''(t + \Delta t) \tag{A.13}
 \end{aligned}$$

Variaciones de Tamaño y Forma. Los algoritmos isotrópicos pueden permitir que la forma de la caja de simulación cambie, definiendo η como un tensor $\underline{\eta}$.

A.3.3. Algoritmo Leap-Frog

Las ecuaciones de movimiento del algoritmo Leap-Frog son:

$$\begin{aligned}
 \chi \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) &\leftarrow \chi \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \frac{\Delta t N_f k_B}{Q} (T(t) - T_{ext}) + \frac{\Delta t}{Q} \left(W T_r \left(\underline{\underline{\eta}}(t) \right)^2 - 9 k_B T_{ext} \right) \\
 \chi(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\chi \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \chi \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \right] \\
 \underline{\underline{\eta}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) &\leftarrow \underline{\underline{\eta}} \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \frac{\Delta t V(t)}{W} (\underline{\underline{\sigma}}(t) - P_{ext} \underline{\underline{1}}) - \chi(t) T_r \left(\underline{\underline{\eta}}(t) \right) \\
 \underline{\underline{\eta}}(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\underline{\underline{\eta}} \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \underline{\underline{\eta}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \right] \\
 \underline{\underline{v}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) &\leftarrow \underline{\underline{v}} \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \Delta t \left[\frac{f(t)}{m} - \left[\chi(t) \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\eta}}(t) \right] \underline{\underline{v}}(t) \right] \\
 \underline{\underline{v}}(t) &\leftarrow \frac{1}{2} \left[\underline{\underline{v}} \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \underline{\underline{v}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \right] \\
 \underline{\underline{r}}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{\underline{r}}(t) + \Delta t \left(\underline{\underline{v}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + \underline{\underline{\eta}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \left[\underline{\underline{r}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) - \underline{\underline{R}}_0 \right] \right) \\
 \underline{\underline{r}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) &\leftarrow \frac{1}{2} [\underline{\underline{v}}(t) + \underline{\underline{v}}(t + \Delta t)] \tag{A.14}
 \end{aligned}$$

donde $\underline{\underline{1}}$ es la matriz identidad y $\underline{\underline{\eta}}$ es el tensor de presión. Los vectores de la celda son calculados a partir de la ecuación:

$$\underline{\underline{H}}(t + \Delta t) \leftarrow \exp \left[\Delta t \underline{\underline{\eta}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \right] \underline{\underline{H}}(t) \tag{A.15}$$

El nuevo volumen se calcula a partir de:

$$V(t + \Delta t) \leftarrow V(t) \exp \left[\Delta t T_r \underline{\underline{\eta}} \right] \tag{A.16}$$

La cantidad conservada es:

$$H_{NST} = U + KE + P_{ext}V(t) + \frac{1}{2}WT_r \left(\underline{\underline{\eta}}(t) \right)^2 + \int_0^t \left(\frac{Q}{\tau_T^2} \chi(s) + 9k_B T_{ext} \right) ds \quad (\text{A.17})$$

A.3.4. Algoritmo Velocity-Verlet

El algoritmo Velocity-Verlet es implementado de la siguiente forma:

$$\chi \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \leftarrow \chi(t) + \frac{\Delta t N_f k_B}{Q} (T(t) - T_{ext}) + \frac{\Delta t}{2Q} \left(WT_r \left(\underline{\underline{\eta}}(t) \right)^2 - 9k_B T_{ext} \right)$$

$$\underline{v}'(t) \leftarrow \underline{v}(t) - \frac{\Delta t}{2} \chi \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \underline{v}(t)$$

$$\underline{\underline{\eta}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \leftarrow \underline{\underline{\eta}}(t) + \frac{\Delta t}{2} \left\{ \frac{V(t)}{W} (\underline{\underline{\sigma}}(t) - P_{ext} \underline{\underline{1}}) - \chi(t) T_r \left(\underline{\underline{\eta}}(t) \right) \right\}$$

$$\underline{v}''(t) \leftarrow \underline{v}'(t) - \frac{\Delta t}{2} \underline{\underline{\eta}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \underline{v}'(t)$$

$$\underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \leftarrow \underline{v}''(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t)}{m}$$

$$\underline{r}(t + \Delta t) \leftarrow \underline{r}(t) - \Delta t \underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right)$$

$$V(t + \Delta t) \leftarrow V(t) \exp \left[3\Delta t \eta \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \right]$$

$$\underline{\underline{H}}(t + \Delta t) \leftarrow \exp \left[\Delta t \underline{\underline{\eta}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \right] \underline{\underline{H}}(t)$$

$$\underline{v}'(t + \Delta t) \leftarrow \underline{v} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t + \Delta t)}{m}$$

$$\underline{\underline{\eta}}(t + \Delta t) \leftarrow \underline{\underline{\eta}} \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + \frac{\Delta t}{2} \left\{ \frac{V(t + \Delta t)}{W} \left(\underline{\underline{\eta}}(t + \Delta t) - P_{ext} \underline{\underline{1}} \right) - \chi(t + \Delta t) T_r \left(\underline{\underline{\eta}}(t + \Delta t) \right) \right\}$$

$$\begin{aligned} \underline{v}''(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{v}(t + \Delta t) - \frac{\Delta t}{2} \underline{\eta}(t + \Delta t) \underline{v}'(t + \Delta t) \\ \chi(t + \Delta t) &\leftarrow \chi\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\Delta t N_f k_B}{2Q} (\mathbb{T}(t + \Delta t) - T_{ext}) + \frac{\Delta t}{2Q} \left(WT_r \left(\underline{\eta}(t + \Delta t) \right)^2 - 9k_B T_{ext} \right) \\ \underline{v}(t + \Delta t) &\leftarrow \underline{v}''(t + \Delta t) + \frac{\Delta t}{2} \chi(t + \Delta t) \underline{v}''(t + \Delta t) \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

A.4. Barostato Berendsen

Utilizando el barostato Berendsen el sistema se rige por la siguiente ecuación de movimiento:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{(P_{ext} - P)}{\tau_P} \quad (\text{A.19})$$

Variaciones de Tamaño. Para las fluctuaciones isotrópicas en el barostato Berendsen, en cada paso el volumen de la celda es escalado por medio de un factor η , mientras que las coordenadas y los vectores de la celda por un factor $\eta^{1/3}$ donde

$$\eta = 1 - \frac{\beta \Delta t}{\tau_P} (P_{ext} - P) \quad (\text{A.20})$$

y β es la compresibilidad isotérmica del sistema.

Variaciones de Tamaño y Forma. En este caso el tensor $\underline{\eta}$ se define como:

$$\underline{\eta} = \underline{\mathbb{1}} - \frac{\beta \Delta t}{\tau_P} (P_{ext} \underline{\mathbb{1}} - \underline{\sigma}) \quad (\text{A.21})$$

mientras que los vectores de la nueva celda de simulación están dados por:

$$\underline{\underline{H}}(t + \Delta t) \leftarrow \underline{\underline{\eta}} \underline{\underline{H}}(t) \quad (\text{A.22})$$

Apéndice B

Campos de Fuerzas. Dreiding

B.1. Introducción

En términos de simulación molecular, un campo de fuerzas se define como la suma de los términos que modelan o describen las fuerzas de los enlaces, los ángulos, las torsiones, las interacciones de Van der Waals, las interacciones electrostáticas y/o las de los puentes de hidrógeno que existene entre las partículas que se están simulando.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{enlace}} + E_{\text{ángulos}} + E_{\text{diedros}} + E_{V\text{dW}} + E_{\text{electrostática}} + E_{\text{puntosdeHidrógeno}} \quad (\text{B.1})$$

La aproximación de los campos de fuerza permite describir:

- las partículas que se simulan, para lo que se emplea un conjunto de términos que permite establecer distancias de enlace, ángulos que se forman, torsiones, diedros, etc.
- la energía potencial debida a interacciones entre átomos enlazados y las debidas a las iteracciones entre átomos no enlazados, como pueden ser las interacciones de van der Waals o las electrostáticas.

El campo de fuerzas contiene un conjunto de elementos que permiten realizar los cálculos de energía y fuerza, entre los cuales se pueden mencionar los siguientes:

- los tipos de átomos que se simulan.
- las cargas atómicas (en caso de que sean necesarias).

- la forma funcional de los componentes de las expresiones de energía.
- parámetros de cada uno de los términos.

La forma funcional de los campos de fuerzas puede abarcar desde simples formas cuadráticas a funciones de Morse, expansiones de Fourier, potenciales Lennard-Jones, etc.

B.2. Campo de Fuerzas Dreiding

Las constantes generales y los parámetros de geometría para el campo de fuerzas Dreiding se basan en reglas de hibridación simples, en lugar de combinaciones específicas de átomos.

El campo de fuerzas Dreiding contiene términos armónicos y términos de torsión de expansiones de coseno-Fourier. Las interacciones van der Waals se describen por medio de potenciales Lennard-Jones. Las interacciones electrostáticas se describen por medio de términos coulómicos, mientras que los puentes de hidrógeno son descritos con un potencial Lennard-Jones 12-10 [62].

El potencial Dreiding se emplea ampliamente en moléculas orgánicas, biológicas y en los grupos inorgánicos principales.

La nomenclatura utilizada en el potencial Dreiding para describir el tipo de átomo que se utiliza es sencilla y se compone de cinco caracteres:

- los primeros dos caracteres corresponden al símbolo del elemento (por ejemplo, C_{-} para el carbono o Na para el sodio).
- el tercer carácter (si es que se presenta) representa el estado de hibridación del elemento (por ejemplo, 1 = lineal, sp^1 ; 2 = trigonal, sp^2 ; 3 = tetraedros, sp^3 ; R = átomos con hibridación sp^2 dentro de estructuras resonante).
- el cuarto carácter (si se presenta) indica el número de átomos de hidrógeno implícitos en el átomo principal.
- el quinto carácter (si se presenta) se destina para indicar algunas otras características especiales del átomo (por ejemplo, $H_{---}A$ indica que se tiene un átomo de hidrógeno que puede formar puentes de hidrógeno).

Apéndice C

Módulos Elásticos

Cuando se habla de materiales, éstos pueden ser representados por ecuaciones que describen su comportamiento. Los modelos que describen el comportamiento mecánico de la materia:

- La partícula puntual. Consiste en reducirlo a un simple punto en el espacio, es decir, un punto matemático, lo cual implica un volumen nulo. La masa del cuerpo es entonces asociada a este punto. A este modelo solamente se le asignan movimientos de traslación, correspondientes a tres grados de libertad. Este modelo es apropiado cuando no se tienen que considerar efectos de estructura interna o tamaño, por mencionar algunos.
- El sólido rígido. Se puede considerar como un cuerpo continuo compuesto por infinitas partículas puntuales. Sin embargo, por definición, las distancias relativas entre todas las partículas que lo forman deben ser constantes, por lo que no son deformables. Estas consideraciones hacen que se tengan seis grados de libertad, tres que determinan el movimiento de traslación y tres el movimiento de rotación (orientación). Dichos movimientos se pueden formular a partir de ecuaciones diferenciales ordinarias.
- El medio continuo deformable, donde se distingue entre el sólido elástico, ya sea lineal o no lineal, y el fluido, ideal o viscoso.

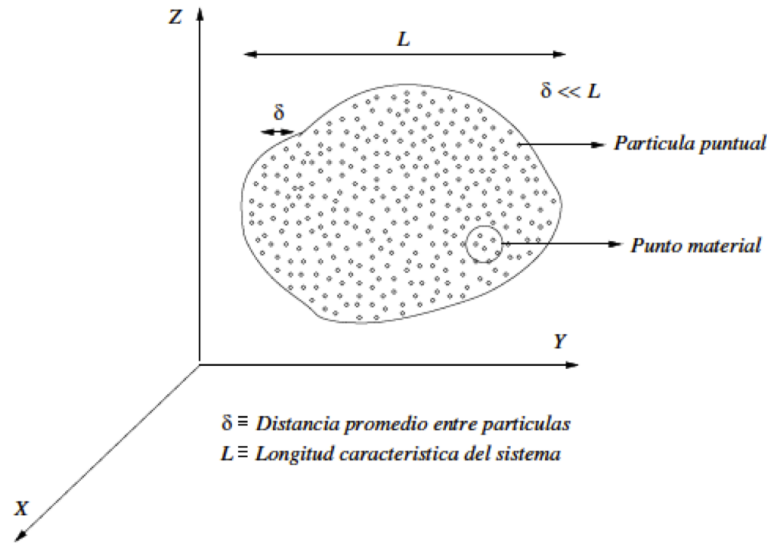


Figura C.1: Punto material en el medio continuo deformable

C.1. Medio Continuo Deformable

Este modelo está formado por infinitas partículas puntuales. Las interacciones entre estas partículas son muy importantes, sin embargo, las fuerzas de interacción no conducen a ligaduras geométricas, por lo que el sistema tiene infinitos grados de libertad. En este caso se tienen que considerar las deformaciones o distorsiones del cuerpo, por lo tanto, las distancias entre partículas ya no son constantes. El modelamiento de su comportamiento dinámico se obtiene a partir de un conjunto de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales.

El sistema formado es macroscópico, debido al número de partículas que lo constituyen, por lo que se le asignan magnitudes macroscópicas como la temperatura o la entropía. Sin embargo, el punto material es lo suficientemente pequeño como para que no existan fluctuaciones en él, teniendo así un sistema termodinámico en equilibrio, llamado *Principio del equilibrio local*. Cabe mencionar que se habla de una propiedad *local* cuando se tiene un punto material, mientras que se habla de una propiedad *global* cuando se habla de una región, o bien, todo el espacio del sistema, Figura C.1.

Para el estudio dinámico de un medio continuo deformable es necesario definir una infinidad de vectores de posición, \vec{r} , para las infinitas partículas puntuales.

C.1.1. Campo de desplazamientos

Si se desea describir una deformación en un medio continuo deformable se define el *campo de desplazamientos*, $\vec{u}(\vec{r})$, el cual indica la dirección, el módulo y el sentido de la traslación de un punto dado del medio continuo después de sufrir una deformación.

El tensor gradiente de desplazamientos es un tensor cuyos elementos son magnitudes adimensionales que miden relaciones entre longitudes. Debido a que éste es un tensor cartesiano de segundo orden, se puede descomponer en una parte simétrica y otra antisimétrica:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{C.1})$$

En la ecuación, el primer término representa la parte simétrica que se conoce como tensor de deformación, mientras que la segunda parte es la antisimétrica y se conoce como tensor de rotación.

C.1.2. Tensor de Rotación

El tensor de rotación se denota como \widehat{R} , y sus componentes son los siguientes:

$$r_{i,j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Siendo el tensor de rotación un tensor asimétrico.

C.1.3. Tensor de Deformación

Por otra parte, el tensor de deformación, \widehat{E} , es un tensor simétrico:

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Por lo que tiene en realidad, sólo seis elementos distintos:

$$\widehat{E} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{12} & e_{22} & e_{23} \\ e_{13} & e_{23} & e_{33} \end{pmatrix}$$

Debido a que el tensor de deformación es simétrico, éste puede ser diagonalizable en todos los puntos del medio, por lo que existen tres direcciones principales mutuamente perpendiculares. Si se diagonaliza el tensor en cada punto, se tienen las deformaciones unitarias principales:

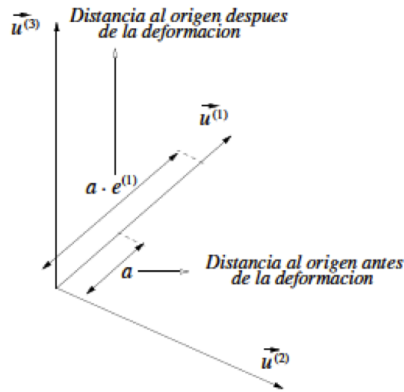


Figura C.2: Efecto de una deformación sobre un punto en un eje principal

$$\begin{pmatrix} e^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & e^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & e^{(3)} \end{pmatrix}$$

Si se tiene un segmento en una de las direcciones principales, $\vec{u}^{(i)}$, la deformación de dicho segmento tendrá un efecto de multiplicar el valor de la deformación, $e^{(i)}$, asociada al vector $\vec{u}^{(1)}$. Esto se muestra en la Figura C.2.

C.1.4. Tensor de Esfuerzos

Considerando la segunda ley de Newton para un sistema de partículas contenidas en un volumen de control (Ω , región ocupada por el medio continuo donde se definen sus características dinámicas, energéticas y termodinámicas), la cantidad de movimiento, \hat{P} , total del sistema está dada por:

$$\frac{D\hat{P}}{Dt} = \sum \vec{F} = \sum \vec{F}^{ext} + \sum \vec{F}^{int}$$

En donde las fuerzas interiores son las ejercidas entre sí por las partículas del medio continuo, consideradas fuerzas de corto alcance; mientras que las fuerzas externas están asociadas a campos externos al medio continuo.

$$\sum \vec{F}^{ext} = \int_{\Omega} \rho \vec{f} dV$$

Donde \vec{f} es la fuerza externa por unidad de masa.

$$\sum \vec{F}^{\text{int}} = \int_{\Omega} \vec{f}^{\text{int}} dV$$

Donde \vec{f}^{int} es la fuerza interna por unidad de volumen.

Cuando se tiene la integral de volumen de un vector, este vector debe ser la divergencia de un tensor de rango dos:

$$\vec{F}^{\text{int}} = \int_{\Omega} \vec{f} dV \rightarrow F_i^{\text{int}} = \int_{\Omega} f_i dV = \int_{\Omega} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} dV = \oint_{\Sigma} \sigma_{ij} da_j$$

Donde $\hat{\sigma}$ es el tensor de esfuerzos.

Según el teorema de Gauss en cálculo tensorial:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial A_{i_1, i_2, \dots, i_n}}{\partial x_{i_n}} dV = \oint_{\Sigma} A_{i_1, i_2, \dots, i_n} da_{i_n}$$

y considerando tensores cartesianos de segundo orde:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial A_{ij}}{\partial x_j} dV = \oint_{\Sigma} A_{ij} da_j$$

Dando como resultado:

$$\frac{D\vec{P}}{Dt} = \frac{D}{Dt} \int_{\Omega} \rho \vec{v} dV = \int_{\Omega} \rho \vec{f} dV + \int_{\Omega} (\nabla \cdot \hat{\sigma}) dV = \int_{\Omega} \rho \frac{D\vec{v}}{Dt} dV$$

Empleando el teorema de Reynolds, igualando e integrando:

$$\rho \frac{D\nu_i}{Dt} = \rho f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (i = 1, 2, 3)$$

Finalmente, desarrollando la expresión de la derivada sustancial de ν_i :

$$\rho \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial t} + \nu_j \frac{\partial \nu_i}{\partial x_j} \right) = \rho f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (i = 1, 2, 3)$$

Expresada en forma vectorial:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = \rho \vec{f} + \nabla \cdot \hat{\sigma}$$

Esta ecuación es la ecuación de cantidad de movimiento.

Para la superficie Σ limitante del volumen de control, Ω , la fuerza neta que actúa sobre el elemento de superficie dS es:

$$dS\vec{\sigma} = dS\hat{\sigma} \cdot \vec{n}$$

Donde \vec{n} es el vector unitario normal exterior a la superficie.

Por lo que el vector de tensión es:

$$\vec{\sigma} = \hat{\sigma} \cdot \vec{n}$$

El vector $\vec{\sigma}$ se expresa en función de las componentes σ_{ij} del tensor de esfuerzos:

$$\begin{aligned} \vec{\sigma} = & (\sigma_{11}n_1 + \sigma_{12}n_2 + \sigma_{13}n_3) \vec{e}_1 + (\sigma_{21}n_1 + \sigma_{22}n_2 + \sigma_{23}n_3) \vec{e}_2 \\ & + (\sigma_{31}n_1 + \sigma_{32}n_2 + \sigma_{33}n_3) \vec{e}_3 \end{aligned}$$

- Para $i = j$, la componente σ_{ij} recibe el nombre de *esfuerzo normal*.
- Para $i \neq j$, la componente σ_{ij} recibe el nombre de *esfuerzo de cizalladura, de corte o tangencial*.

C.2. Elasticidad Lineal

C.2.1. Coeficientes de Elasticidad

Cuando se tienen sistemas elásticos, la relación entre los tensores y deformaciones se representa por medio de la *ley de Hooke*, la cual se expresa de la siguiente forma:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (\text{C.2})$$

Para un sistema sólido se tiene una configuración de equilibrio, estado *natural o no deformado*, para la cual se tiene lo siguiente:

- El tensor de fuerza es cero: $\hat{\sigma} = 0$. El tensor de deformación es cero: $\hat{\varepsilon} = 0$ Además: $\hat{\sigma}(0) = 0$

Un sistema sólido elástico se deforma cuando se tiene una configuración distinta a la de su estado no deformado. Es decir, se toma un estado de referencia, y a partir de él se miden las deformaciones entre distintas configuraciones del *medio continuo deformable*.

C.2.2. Medio elástico lineal, homogéneo e isótropo

Este medio es el más simple del sistema sólido elástico, en cuyo caso su comportamiento se describe por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} = \lambda\varepsilon_{kk}\delta_{ij} + 2\mu\varepsilon_{ij} \quad (\text{C.3})$$

Si se tiene un material isótropo, sólo dos elementos del tensor C_{ijkl} son independientes. Estos términos, λ y μ son los módulos elásticos, los cuales generalmente son función de la presión y la temperatura.

C.2.3. Módulos elásticos

El tensor de deformación puede descomponerse en dos partes: una parte esférica, ε_{ij}^l , y una parte llamada tensor desviador, ε_{ij}^d .

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^l + \varepsilon_{ij}^d$$

$$\varepsilon_{ij}^l = \frac{1}{3}\varepsilon_{ij}\delta_{ij}$$

$$\varepsilon_{ij}^d = \varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\varepsilon_{ij}\delta_{ij}$$

Donde ε_{kk} es la traza del tensor de deformaciones:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{3}\varepsilon_{kk}\delta_{ij} + \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\varepsilon_{kk}\delta_{ij} \right)$$

Si esto se sustituye en la Ecuación C.2 se tiene:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \left(\lambda\delta_{ij}\varepsilon_{kk} + 2\mu \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\varepsilon_{kk} \right) + \frac{2}{3}\mu\delta_{ij}\varepsilon_{kk} \right) \\ \sigma_{ij} &= \left(\lambda + \frac{2}{3}\mu \right) \delta_{ij}\varepsilon_{kk} + 2\mu \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\varepsilon_{kk} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

En donde la parte esférica del tensor de tensiones es:

$$\left(\lambda + \frac{2}{3}\mu \right) \varepsilon_{kk}\delta_{ij}$$

y será diferente de cero cuando se tengan deformaciones con variación de volumen.

Por otro lado, la parte del tensor desviador es:

$$2\mu \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \varepsilon_{kk} \delta_{ij} \right)$$

la cual será diferente de cero cuando se tengan deformaciones sin variación de volumen.

Los módulos elásticos del medio elástico dependen de la deformación que se observa cuando el medio es sometido a diversos tipos de esfuerzo.

Si se toma la traza de la Ecuación C.4:

$$\sigma_{ij} = (3\lambda + 2\mu) \varepsilon_{kk}$$

y se despeja dicha traza del tensor de tensiones:

$$\varepsilon_{kk} = \frac{\sigma_{ii}}{(3\lambda + 2\mu)}$$

Empleando la Ecuación C.4 y reagrupando, se tiene:

$$\sigma_{ij} - \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \delta_{ij} \varepsilon_{kk} = 2\mu \varepsilon_{ij} - \frac{2}{3} \mu \delta_{ij} \varepsilon_{kk}$$

$$\sigma_{ij} - \lambda \delta_{ij} \varepsilon_{kk} = 2\mu \varepsilon_{ij}$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2\mu} (\sigma_{ij} - \lambda \delta_{ij} \varepsilon_{kk})$$

Finalmente, introduciendo la traza del tensor de deformaciones ε_{kk} se tiene la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2\mu} \sigma_{ij} - \frac{\lambda}{2\mu(3\lambda + 2\mu)} \delta_{ij} \sigma_{kk} \quad (\text{C.5})$$

Tracción uniaxial

Este tipo de esfuerzo se da cuando al medio elástico se le aplica una tensión a lo largo de uno de sus ejes, tal como se muestra en la Figura C.3.

En este caso, el tensor de esfuerzos tiene la forma:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

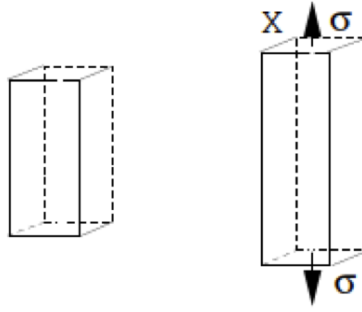


Figura C.3: Tensión uniaxial de un material elástico

Por lo que el tensor de deformaciones será:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\sigma \delta_{ij}}{3(3\lambda + 2\mu)} + \frac{1}{2\mu} \left(\sigma_{ij} - \frac{1}{3} \sigma \delta_{ij} \right)$$

- Si $i \neq j$ las componentes ε_{ij} con índices diferentes son cero.
- Si $i = j = 1$

$$\varepsilon_{11} = \frac{\sigma}{3(3\lambda + 2\mu)} + \frac{1}{2\mu} \left(\sigma - \frac{1}{3} \sigma \right)$$

$$\varepsilon_{11} = \frac{\lambda + \mu}{\mu(3\lambda + 2\mu)} \sigma$$

Por lo tanto, la deformación es directamente proporcional al esfuerzo, por lo que la constante de proporcionalidad será:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}$$

Este módulo elástico se conoce como *módulo de Young* y determina la relación entre el esfuerzo y la deformación del material en la dirección en que es aplicado el esfuerzo.

$$\sigma = E\varepsilon_{11} \tag{C.6}$$

En el caso de los materiales isotrópicos, las deformaciones en cualquier dirección ortogonal a la del esfuerzo debe ser la misma:

$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} \tag{C.7}$$

Por lo que se tiene:

$$\varepsilon_{22} = \sigma \left(\frac{1}{3(3\lambda + 2\mu)} - \frac{1}{6\mu} \right) = \sigma \left(\frac{2\mu - (3\lambda + 2\mu)}{6\mu(3\lambda + 2\mu)} \right) = -\sigma \left(\frac{\lambda}{2\mu(3\lambda + 2\mu)} \right) \quad (\text{C.8})$$

En donde el signo negativo indica una contracción en la dirección ortogonal a la deformación del material.

Por lo tanto:

$$\varepsilon_{22} = -\varepsilon_{11} \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (\text{C.9})$$

Definiendo el módulo de Poisson:

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (\text{C.10})$$

se tiene:

$$\varepsilon_{22} - \nu\varepsilon_{11} \quad (\text{C.11})$$

El módulo de Poisson es la relación que existe entre las deformaciones en la dirección ortogonal al esfuerzo y la deformación en la dirección en que ésta se aplicó.

$$\nu = \left| \frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \right| \quad (\text{C.12})$$

La variación del volumen después de la deformación queda expresada de la siguiente forma:

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \frac{\sigma(1 + 2\nu)}{E}$$

Para sólidos homogéneos e isotrópicos, se pueden expresar los módulos elásticos en función del *módulo de Young* y del *módulo de Poisson*:

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1 - 2\nu)(1 + \nu)} \quad (\text{C.13})$$

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{C.14})$$

Por lo tanto, el tensor de deformaciones se puede expresar en función del *módulo de*

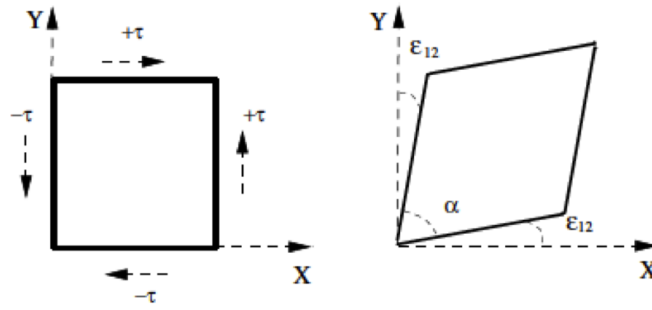


Figura C.4: Esfuerzo de corte sobre un material elástico

Young y del módulo de Poisson:

$$\varepsilon_{ij} = \sigma_{ij} \frac{1 + \nu}{E} - \delta_{ij} \sigma_{kk} \frac{\nu}{E} \quad (\text{C.15})$$

Cizalladura o Esfuerzo de Corte

Cuando un material está sometido a un esfuerzo de corte, Figura C.4, el tensor de esfuerzos tiene la siguiente forma:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

La traza del tensor de esfuerzos es cero, $\sigma_{kk} = 0$ y los términos diferentes de cero serán no diagonales:

$$\varepsilon_{ij} = \sigma_{ij} \frac{1}{2\mu} \quad (\text{C.16})$$

por lo tanto:

$$\varepsilon_{12} = \sigma_{12} \frac{1}{2\mu} = \tau \frac{1}{2\mu}$$

Para este tipo de esfuerzos se tiene que la traza del tensor tiene que ser cero, es decir, el sistema no experimenta un cambio de volumena, solamente deformación.

Si se observa la Figura C.4 se tiene que el ángulo de formado es $\gamma = (\frac{\pi}{2} - \alpha)$ y adicionalmente se cumple que $\gamma = 2\varepsilon_{12}$.

Por lo tanto, la deformación está dada por el ángulo deformado:

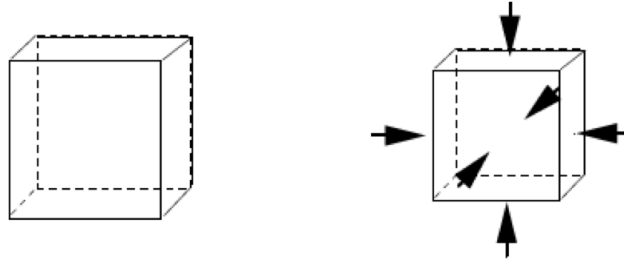


Figura C.5: Compresión hidrostática de un material elástico

$$2\varepsilon_{12} = \gamma = \frac{\tau}{\nu}\tau = \mu\gamma$$

Esta ecuación se conoce como *ley de Hooke para la cizalladura*. En este caso, la constante de proporcionalidad μ se conoce como *módulo de cizalladura*.

Compresión hidrostática

Cuando un cubo del material elástico es sometido a un esfuerzo igual en cada cara y ortogonal a la superficie, se dice que se tiene una compresión hidrostática, tal como se muestra en la Figura C.5.

En este caso, el tensor de esfuerzos tiene la siguiente forma:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} = -p\delta_{ij}$$

Las deformaciones para este tipo de esfuerzos son las siguientes:

$$\varepsilon_{11} = (-p) \frac{1}{2\mu} - (-3p) \frac{-\lambda}{2\mu(3\lambda + 2\mu)}$$

Si las deformaciones son iguales en todas las direcciones:

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$$

$$\varepsilon_{11} = \frac{-p}{(3\lambda + 2\mu)} \tag{C.17}$$

El cambio unitario de volumen es el siguiente:

$$\varepsilon_{kk} = \frac{\Delta V}{V}$$

O bien:

$$\varepsilon_{kk} = -\frac{3p}{(3\lambda + 2\mu)} = -\frac{p}{K}$$

Donde K es el *módulo de volumen*:

$$K = \frac{3\lambda + 2\mu}{3} \quad (\text{C.18})$$

Por lo tanto:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{p}{K}$$

El cambio de volumen está dado por la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{3p}{(3\lambda + 2\mu)}$$

A partir de las siguientes ecuaciones se relaciona el *módulo de volumen* con la *compresibilidad*:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{p}{K}$$

$$\frac{1}{K} = -\frac{\partial \frac{\Delta V}{V}}{\partial p} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Delta V}{\partial p}$$

En este caso, la *compresibilidad* está definida como:

$$C = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)$$

Por lo que el *módulo de volumen* se expresa de la siguiente forma:

$$K = \frac{1}{C} = \frac{3\lambda + 2\mu}{3}$$

El módulo de volumen mide que tan rígido es el material, por lo que también es conocido como *módulo de rigidez*.

Apéndice D

DL_Poly

Para llevar a cabo las simulaciones en equilibrio se utiliza el DL_POLY [63], el cual es un paquete de subrutinas, programas y archivos de datos que permiten simular desde moléculas simples hasta complejas macromoléculas.

D.1. Archivos de Entrada

El DL_POLY requiere al menos de tres archivos de entrada para que se pueda realizar la simulación, los cuales se describen brevemente a continuación [73]:

1. **CONFIG**: contiene los datos necesarios de la configuración inicial del sistema, como son posiciones, velocidades y fuerzas, así como datos de las condiciones de frontera a aplicar.
2. **CONTROL**: contiene la información necesaria para poder controlar la simulación, como es temperatura, presión, ensamble utilizado, pasos de simulación, tamaño del paso de simulación, entre otras.
3. **FIELD**: contiene información acerca de los potenciales empleados para el modelamiento del sistemas, como son ángulos de enlace, parámetros para las interacciones entre partículas, por mencionar algunas.

En las Figuras D.1-D.3e se muestran algunos ejemplos de los archivos de entrada antes mencionados.

En la Figura D.1 se muestra un ejemplo del archivo CONFIG. En la primera línea del archivo se escribe el nombre del mismo. La segunda línea contiene información acerca de

si el archivo tiene datos iniciales de posiciones, velocidades y fuerzas de las partículas que forman el sistema, las condiciones de frontera periódicas y el tamaño del paso de integración, por mencionar algunos. Las tres líneas siguientes contienen datos de las dimensiones de la caja de simulación. Las cuatro líneas posteriores incluyen los datos propios de cada una de las partículas del sistema: 1) identificadores de las partículas, 2) posiciones, 3) velocidades, y 4) fuerzas.

```

Amorphous polymer with 375 units
      2      2 27500000  0.5000000000E-03
34.194906200900  0.000000000000  0.000000000000
0.000000000000  34.194906200900  0.000000000000
0.000000000000  0.000000000000  34.194906200900
C_332      1
  9.744494835      9.986094329      8.397855517
  6.16137444109  0.315237928668      3.55652542230
 -2421.85420719 -986.920667416      117.447632449
C_32      2
  8.756890693      8.854609053      8.733624770
 -1.81120349822  1.89286967874     -5.39940623660
 -3741.68067489  1679.12788737      2499.94777954
C_32      3
  7.337781146      9.395894158      9.051457041
  0.858617621649  0.315698193988E-01  5.37860828515
  8075.91665008  2127.54036096     -2739.02262435
C_32      4
  6.440622135      8.348313527      9.679867726
  5.20171763085  7.40394717967     -6.96454337003
 -8409.08624447 -295.644774283     -1395.62365488
C_32      5
  4.971491640      8.841873303      9.535034112
 -5.24633603758 -10.2650203327     -2.05509025915
 -4846.56985310 -8224.31563036      7292.07294939
C_32      6
  3.945340236      7.826146695      10.14945730
  3.15594427801  3.12498947985      0.935474268129
  6174.31666527  7367.34532618     -3664.86818163
C_32      7
  2.468585773      8.274804896      10.36233157
 -8.75707827691  4.21085324871      3.29755592026
  9049.57282895 -834.370369374     -1308.37438988
C_32      8
  1.841052504      7.025541498      10.96950918
 -0.420231117520 -7.31199911250     -3.16943776937
 -6650.49286758 -3162.58849681      2627.44199427
C_32      9
  0.3926020988      7.243045672      11.45285518
 -0.223619435685 -3.58618124311     -6.15145514678
  6954.21247399  7224.66478558     -4043.72136492
C_32     10
 -0.2290940561      6.007785614      12.07231044
 -7.66929858440 -4.83524695809      2.68815014000
 -9290.40815638  1463.23887238      3733.73832808
    
```

Figura D.1: Ejemplo del archivo CONFIG

Un ejemplo del archivo CONTROL se muestra en la Figura D.2. En este archivo se tienen datos como el tipo de integrador a usar durante la simulación, tipo de ensemble, temperatura, presión, paso de integración, pasos totales y de equilibración, radios de corte, entre otros. Asimismo, en este archivo se especifican los archivos que generará la simulación, como son el archivo HISTORY o el RDFDAT, los cuales se detallan más adelante.

```
4PE375 - HARMONIC

integrator leapfrog verlet
temperature      300.00
pressure         0.0010
ensemble nvt hoover      0.50  0.50

restart
steps           30000000
scale           10
print           1000
stack           100
stats           1000
trajectory      10000  10000  2
rdf             1000

timestep        0.00050

cutoff          10.000
delr            1.500
rvdw            10.000

no electrostatics
cap forces      1000
shake tolerance 1.0E-5
quaternion tolerance 1.0E-5
zdensity       5000  0.1  20
print rdf

job time        1000000.00
close time      300.00

finish█
```

Figura D.2: Ejemplo del archivo CONTROL

En la Figura D.3 se muestra un ejemplo del archivo FIELD. Este archivo contiene información acerca del tipo de potencial y los parámetros utilizados durante la simulación.

```

Amorphous polymer with 375 units
UNITS kcal
MOLECULES      1
Species        0
NUMMOLS        4
ATOMS          375
C_332          15.0350000  0.00000000
C_32           14.0270000  0.00000000
C_32           14.0270000  0.00000000
C_32           14.0270000  0.00000000
C_32           14.0270000  0.00000000
    
```

(a)

```

BONDS          374
harm           1      2  700.000000  1.53000000  0.00000000
harm           2      3  700.000000  1.53000000  0.00000000
harm           3      4  700.000000  1.53000000  0.00000000
harm           4      5  700.000000  1.53000000  0.00000000
harm           5      6  700.000000  1.53000000  0.00000000
    
```

(b)

```

ANGLES          373
hcos           1      2      3  112.499693  109.471000  0.00000000
hcos           2      3      4  112.499693  109.471000  0.00000000
hcos           3      4      5  112.499693  109.471000  0.00000000
hcos           4      5      6  112.499693  109.471000  0.00000000
hcos           5      6      7  112.499693  109.471000  0.00000000
    
```

(c)

```

DIHEDRALS      372
cos            1      2      3      4  1.00000000  0.00000000  3.00000000  1.00000000  1.00000000
cos            2      3      4      5  1.00000000  0.00000000  3.00000000  1.00000000  1.00000000
cos            3      4      5      6  1.00000000  0.00000000  3.00000000  1.00000000  1.00000000
cos            4      5      6      7  1.00000000  0.00000000  3.00000000  1.00000000  1.00000000
cos            5      6      7      8  1.00000000  0.00000000  3.00000000  1.00000000  1.00000000
    
```

(d)

```

VDW            3
C_332          C_332  LJ    0.206531214  3.910000000000
C_332          C_32   LJ    0.137057172  3.920000000000
C_32           C_32   LJ    0.090953169  3.930000000000
CLOSE
    
```

(e)

Figura D.3: Ejemplo del archivo FIELD

En la Figura D.3a se muestra el encabezado del archivo de campos de fuerzas, el cual incluye las unidades en las que se va a trabajar, y la cantidad de moléculas distintas con las que cuenta el sistema a simular. Posteriormente se especifica la especie (tipo de molécula) y el número de moles de dicha molécula. Enseguida viene la descripción de esa especie, la cual comienza definiendo el número de átomos que formarán dicha molécula, así como el identificador de cada átomo, su masa atómica y su carga eléctrica, por mencionar algunos datos.

Posteriormente se establecen los enlaces entre los átomos de una misma molécula. En la Figura D.3b se muestra la información que contiene el archivo FIELD. En él se tiene que incluir el número de enlaces, el tipo de enlace que se tiene, y entre cuáles átomos se está realizando dicho enlace. Asimismo, se tienen los parámetros correspondientes.

Al igual que en los potenciales de enlace, los potenciales de ángulo y de torsión (diedros) se describen por medio de un potencial, el cual se muestra en las Figuras D.3c y D.3d. Aquí, al igual que en el caso de los enlaces, se especifican las especies entre las cuales se forma el ángulo o el diedro, así como los parámetros utilizados.

Finalmente en la Figura D.3e se muestran las interacciones de Van der Waals que ocurren, ya sea entre átomos adyacentes, o bien, entre átomos no adyacentes.

D.2. Archivos de Salida

DL_POLY produce hasta ocho archivos de salida [73]:

1. HISTORY: coordenadas atómicas, velocidades y fuerzas.
2. DEFECTS: coordenadas atómicas de partículas y sitios vacíos.
3. OUTPUT: resumen de la simulación.
4. REVCN: configuración final
5. REVIVE: la estadística final.
6. RDFDAT: funciones de distribución radia.
7. ZDNDAT: densidad z
8. STATIS: estadística de la simulación.

Algunos ejemplos de los archivos de salida se muestran en las Figuras D.4 - D.7. En la Figura D.4 se muestra un ejemplo del archivo HISTORY. En este archivo se almacenan datos de configuraciones, velocidades y fuerzas de cada una de las partículas que forman el sistema, cada ciertos pasos de integración. Es importante tener cuidado con este tipo de archivos, ya que si se guardan datos de posiciones, velocidades y fuerzas cada pocos pasos de integración, el archivo generado puede ser muy grande, y en ocasiones hasta resulta complicado de abrir para poder leer los datos.

```

Amorphous polymer with 375 units
      2      2      1500
timestep 10000 1500 2
 34.19 0.000 0.000
 0.000 34.19 0.000
 0.000 0.000 34.19
C_332 1 15.035000 0.000000
-7.4159E+00 1.0546E+01 8.2377E+00
-3.3835E-01 -9.0841E-01 -6.5380E+00
 2.5166E+03 -7.5337E+03 8.9973E+03
C_32 2 14.027000 0.000000
-6.6156E+00 9.8456E+00 9.3974E+00
 5.6586E+00 -4.2072E+00 1.3973E-02
 2.5058E+03 1.3570E+04 -1.0852E+04
C_32 3 14.027000 0.000000
-7.2415E+00 8.6995E+00 1.0143E+01
 3.1381E+00 3.1013E+00 3.2342E+00
-1.2093E+03 -6.1193E+03 4.1374E+03
C_32 4 14.027000 0.000000
-6.2030E+00 8.1728E+00 1.1157E+01
-5.8996E+00 8.1258E-01 -8.9738E-01
-6.5271E+03 2.7982E+03 -7.1005E+03
C_32 5 14.027000 0.000000
-6.7176E+00 6.8670E+00 1.1745E+01
 1.4857E+00 -3.9751E+00 1.4129E+00
 4.6910E+03 4.1618E+03 -1.4727E+02
C_32 6 14.027000 0.000000
-5.6580E+00 6.4718E+00 1.2770E+01
 5.8856E+00 -7.0870E+00 -9.3278E-02
-9.1765E+03 -6.5174E+03 -3.8101E+02
C_32 7 14.027000 0.000000
-6.3389E+00 5.2315E+00 1.3359E+01
-7.7822E+00 1.2676E+00 -5.2104E+00
 8.5365E+03 5.8209E+02 5.0589E+03
C_32 8 14.027000 0.000000
-5.5546E+00 4.8919E+00 1.4646E+01
 1.0813E+01 -4.5562E+00 7.9425E-01
-1.9680E+03 1.9601E+02 -9.2114E+02
C_32 9 14.027000 0.000000
-6.0378E+00 3.5485E+00 1.5186E+01
 5.3298E+00 2.0202E+00 5.0229E+00
-1.8737E+03 1.0207E+03 4.0270E+03
C_32 10 14.027000 0.000000
-5.9011E+00 3.4595E+00 1.6720E+01
-1.7020E+00 -7.4806E+00 -1.2282E+00
 1.4914E+03 1.9455E+03 -1.0012E+04

```

Figura D.4: Ejemplo del archivo History

Por su parte, la Figura D.5 muestra un ejemplo del encabezado de un archivo OUTPUT. En ella se puede apreciar, que al inicio de este archivo aparece una leyenda que indica la versión de DL.POLY en la cual se corrió la simulación, así como el número de procesadores empleados. Posteriormente se escriben los parámetros de control de la simulación, los cuales fueron incluidos en el archivo CONTROL.

```

DL_POLY Version 2.18
Running on 1 nodes

*****
*****
*****
***** 4PE375 - HARMONIC *****
*****
*****

SIMULATION CONTROL PARAMETERS

leapfrog verlet integration selected

simulation temperature      3.0000E+02
simulation pressure (katm)  1.0000E-03
Nose-Hoover
thermostat relaxation time  5.0000E-01
restart requested

selected number of timesteps 3000000

temperature scaling on
temperature scaling interval      10

data printing interval      1000

data stacking interval      100

statistics file interval      1000

trajectory file option on
trajectory file start          10000
trajectory file interval      10000
trajectory file info key      2

radial distribution functions on
g(r) collection interval      1000
g(r) bin width                5.0000E-02

simulation timestep        5.0000E-04
real space cut off            1.0000E+01

```

Figura D.5: Ejemplo del encabezado del archivo OUTPUT

La Figura D.6, a su vez, muestra un ejemplo del contenido de un archivo OUTPUT.

```

number of specified pair potentials      3

      atom 1  atom 2    key                parameters
      C_332  C_332    lj                 2.06531E-01  3.91000E+00
      C_332  C_32     lj                 1.37057E-01  3.92000E+00
      C_32   C_32     lj                 9.09532E-02  3.93000E+00

configuration file name:
      Amorphous polymer with 375 units

selected image convention                2

simulation cell vectors

      34.194906   0.000000   0.000000
      0.000000   34.194906   0.000000
      0.000000   0.000000   34.194906

system volume      39983.8169285

total degrees of freedom      4497.
rotational degrees of freedom      0.
shell pseudo degrees of freedom    0.

sample of starting configuration

      i      x(i)      y(i)      z(i)      vx(i)      vy(i)      vz(i)      fx(i)      fy(i)      fz(i)
      1  9.7445E+00  9.9861E+00  8.3979E+00  6.1614E+00  3.1524E-01  3.5565E+00 -2.4219E+03 -9.8692E+02  1.1745E+02
      76 -1.5137E+01 -1.2231E+01 -1.1186E+01 -2.8197E+00 -1.5386E+00 -4.5828E+00 -2.6485E+03 -1.7878E+03 -1.0527E+04
      151 -1.4871E+01 -5.5136E+00  3.4468E+00  3.2856E+00  5.2957E+00 -3.2658E+00  2.0826E+03 -5.1203E+02  3.1365E+02
      226 -2.9237E-01 -9.6493E+00 -6.2774E+00  1.1167E+00 -4.4465E+00  3.6621E+00  2.5213E+04 -3.1891E+03  2.0569E+03
      301 2.9092E+00 -1.4502E+01 -5.3788E+00  2.0636E+00 -2.7772E+00  1.0979E+00 -1.7157E+03 -5.2231E+03 -1.3415E+04
    
```

(a)

```

long range correction for: ydw energy      -0.158597E+03
                        : ydw pressure    -0.543290E+00

time elapsed since job start =           0.048 seconds

-----
      step      eng_tot      temp_tot      eng_cfa      eng_vdw      eng_cou      eng_bnd      eng_ang      eng_dih      eng_tet
      time(ps)  eng_pv      temp_rot      vir_cfa      vir_vdw      vir_cou      vir_bnd      vir_ang      vir_con      vir_tet
      cpu (s)   volume      temp_shl      eng_shl      vir_shl      alpha      beta      gamma      vir_rmf      press
-----
27501000  1.2946E+03  2.9866E+02  -2.8217E+01  -1.5738E+03  0.0000E+00  4.4353E+02  4.5686E+02  6.4516E+02  0.0000E+00
*****  1.8467E+03  0.0000E+00  1.0476E+03  -3.0277E+03  0.0000E+00  4.0753E+03  0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00
      16.67  3.9984E+04  0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00  9.0000E+01  9.0000E+01  9.0000E+01  0.0000E+00  9.2684E-01

rolling  1.2945E+03  3.0249E+02  -4.4207E+01  -1.5883E+03  0.0000E+00  4.4387E+02  4.5649E+02  6.4373E+02  0.0000E+00
averages  1.0387E+03  0.0000E+00  3.5092E+03  -2.8019E+03  0.0000E+00  6.3111E+03  0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00
      3.9984E+04  0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00  9.0000E+01  9.0000E+01  9.0000E+01  0.0000E+00  -4.6077E-01

-----
27502000  1.2945E+03  3.0075E+02  -4.3564E+01  -1.5707E+03  0.0000E+00  4.3905E+02  4.7601E+02  6.1203E+02  0.0000E+00
*****  1.8955E+03  0.0000E+00  9.0198E+02  -3.3039E+03  0.0000E+00  4.2059E+03  0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00
      33.17  3.9984E+04  0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00  9.0000E+01  9.0000E+01  9.0000E+01  0.0000E+00  1.0207E+00

rolling  1.2945E+03  3.0140E+02  -4.6592E+01  -1.5713E+03  0.0000E+00  4.4175E+02  4.6205E+02  6.2095E+02  0.0000E+00
averages  9.3112E+02  0.0000E+00  3.8005E+03  -3.3016E+03  0.0000E+00  7.1022E+03  0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00
      3.9984E+04  0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00  9.0000E+01  9.0000E+01  9.0000E+01  0.0000E+00  -6.3284E-01
    
```

(b)

Figura D.6: Ejemplo del contenido del archivo OUTPUT

En la Figura D.6a se muestran algunos datos que incluye el archivo OUTPUT, como son los parámetros de los potenciales Lennar-Jones, las dimensiones de la caja de simulación, así como un ejemplo de la configuración inicial del sistema. Por su parte, en la Figura D.6b se observan algunos datos que se almacenan en el archivo OUTPUT cada ciertos pasos de integración. Dichos datos son el paso de integración, la energía total del sistema, la temperatura total, la energía configuracional, la energía coulómbica (si es que existe), la energía de enlace, de ángulo, de torsión, la presión, el volumen, entre otros.

Finalmente, en la Figura D.7 se muestran los datos almacenados en el archivo STATIS, los cuales son prácticamente los mismos descritos en la Figura D.6b.

```

Amorphous polymer with 375 units
ENERGY UNITS=kcal/mol
1000 5.000000E-01 38
1.294407E+03 3.103774E+02 -7.861848E+01 -1.577462E+03 0.000000E+00
4.205487E+02 4.494376E+02 6.288576E+02 0.000000E+00 2.014285E+03
0.000000E+00 6.555175E+02 -3.261332E+03 0.000000E+00 3.916850E+03
0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 3.998382E+04 0.000000E+00
0.000000E+00 0.000000E+00 9.000000E+01 9.000000E+01 9.000000E+01
0.000000E+00 1.210823E+00 9.418633E-01 7.730663E-01 1.554908E+00
-1.409589E-01 6.603708E-02 -1.409589E-01 5.773375E-01 4.111160E-02
6.603708E-02 4.111160E-02 1.500222E+00
2000 1.000000E+00 38
1.294311E+03 3.005160E+02 -2.453113E+01 -1.552439E+03 0.000000E+00
4.372537E+02 4.869930E+02 6.036607E+02 0.000000E+00 1.843871E+03
0.000000E+00 1.108704E+03 -3.624118E+03 0.000000E+00 4.732822E+03
0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 3.998382E+04 0.000000E+00
0.000000E+00 0.000000E+00 9.000000E+01 9.000000E+01 9.000000E+01
0.000000E+00 9.013887E-01 1.782189E+00 1.534762E+00 6.405728E-01
2.706496E-01 -1.175606E+00 2.706496E-01 5.301767E-01 -7.517266E-01
-1.175606E+00 -7.517266E-01 1.533417E+00
3000 1.500000E+00 38
1.294310E+03 3.021074E+02 -3.078367E+01 -1.529082E+03 0.000000E+00
4.186210E+02 4.680885E+02 6.115884E+02 0.000000E+00 1.993941E+03
0.000000E+00 6.752897E+02 -3.901369E+03 0.000000E+00 4.576659E+03
0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 3.998382E+04 0.000000E+00
0.000000E+00 0.000000E+00 9.000000E+01 9.000000E+01 9.000000E+01
0.000000E+00 1.157273E+00 2.218473E+00 2.082266E+00 1.461453E+00
7.516311E-02 -9.629279E-01 7.516311E-02 9.950097E-02 2.257074E-02
-9.629279E-01 2.257074E-02 1.910866E+00
4000 2.000000E+00 38
1.294115E+03 3.009420E+02 -2.910442E+01 -1.573977E+03 0.000000E+00
4.389837E+02 4.870825E+02 6.188066E+02 0.000000E+00 1.400502E+03
0.000000E+00 2.434608E+03 -3.374184E+03 0.000000E+00 5.808792E+03
0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 3.998382E+04 0.000000E+00
0.000000E+00 0.000000E+00 9.000000E+01 9.000000E+01 9.000000E+01
0.000000E+00 1.456314E-01 2.598343E+00 2.697565E+00 6.896786E-01
-6.113305E-01 -5.118400E-01 -6.113305E-01 -6.790803E-01 -2.877432E-01
-5.118400E-01 -2.877432E-01 4.262958E-01
5000 2.500000E+00 38
1.294531E+03 2.981301E+02 -2.186358E+01 -1.572024E+03 0.000000E+00
4.661735E+02 4.530166E+02 6.309707E+02 0.000000E+00 7.332709E+02
0.000000E+00 4.395203E+03 -3.188804E+03 0.000000E+00 7.584008E+03
0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 3.998382E+04 0.000000E+00
0.000000E+00 0.000000E+00 9.000000E+01 9.000000E+01 9.000000E+01
0.000000E+00 -9.894779E-01 4.676419E+00 3.221446E+00 -1.409217E+00
-5.246091E-01 -6.128564E-01 -5.246091E-01 -7.828705E-01 -6.368456E-01
-6.128564E-01 -6.368456E-01 -7.763458E-01
    
```

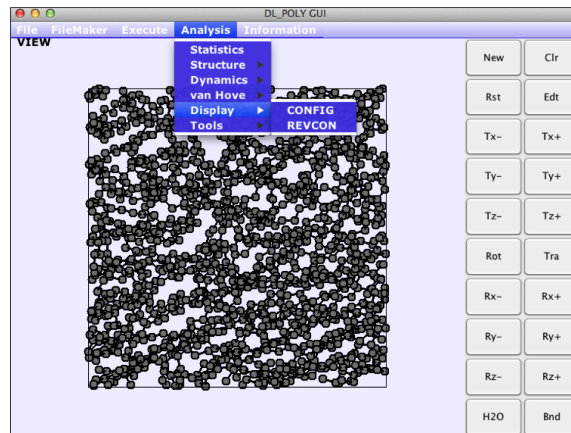
Figura D.7: Ejemplo del archivo STATIS

D.3. Interfaz Gráfica

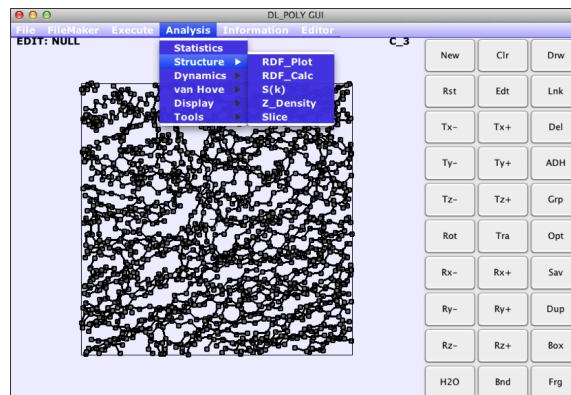
El paquete DL_POLY cuenta también con una interfaz gráfica que permite crear configuraciones y analizar los archivos de salida. La interfaz gráfica cuenta con dos modos gráficos:

1. **View:** permite ver las estructuras moleculares de los archivos de configuración y llevar a cabo ciertas operaciones generales, como replicar moléculas o agregar moléculas de agua.
2. **Edit:** permite editar las estructuras de la configuración, cambiando las moléculas o átomos, o bien, agregando o quitando moléculas o átomos.

En la Figura D.8 se muestra la interfaz gráfica del DL_POLY. La cual se utilizó para generar y visualizar algunos archivos.



(a)



(b)

Figura D.8: Interfaz gráfica del DL_POLY: (a) modo VIEW, (b) modo EDIT.

Apéndice E

Algoritmos de Integración

E.1. Verlet

En el método Verlet, las nuevas posiciones se calculan a partir de la aceleración y las posiciones anteriores.

$$\begin{aligned}r(t + \Delta t) &= r(t) + \Delta t v(t) + \frac{\Delta t^2 a(t)}{2} \\r(t - \Delta t) &= r(t) - \Delta t v(t) + \frac{\Delta t^2 a(t)}{2} \\r(t + \Delta t) &= 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 a(t) \\v(t) &= \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}\end{aligned}$$

- Ventajas

Es un algoritmo simple y rápido.

Es combinable con otros algoritmos.

- Desventajas

El método Verlet no es demasiado preciso ya que trunca la expansión luego del tercer término.

E.2. Leap-Frog

$$\begin{aligned} r(t + \Delta t) &= r(t) + \Delta t v(t + \frac{\Delta t}{2}) \\ v(t + \frac{\Delta t}{2}) &= v(t - \frac{\Delta t}{2}) + \Delta t a(t) \end{aligned}$$

- Ventajas

Es un método simple.

Permite calcular las velocidades de manera explícita.

- Desventajas

Con este algoritmo no puede saberse la contribución cinética a la energía total a la vez que se determinan las posiciones.

E.3. Velocity Verlet

En el algoritmo Velocity Verlet, las posiciones se calculan igual que en el algoritmo Verlet pero al igual que leap frog las velocidades se calculan explícitamente en los mismos momentos que las posiciones.

$$\begin{aligned} r(t + \Delta t) &= r(t) + \Delta t v(t) + \frac{\Delta t^2 a(t)}{2} \\ v(t + \Delta t) &= v(t) + \frac{\Delta t [a(t) + a(t + \Delta t)]}{2} \end{aligned}$$

E.4. Beeman

El algoritmo asume una variación lineal de la aceleración en el intervalo Δt .

$$\begin{aligned} a(t + \Delta t) &= a(t) + \frac{t[a(t) - a(t - \Delta t)]}{\Delta t} \\ r(t + \Delta t) &= r(t) + \Delta t v(t) + \frac{2}{3} \Delta t^2 a(t) - \frac{1}{6} \Delta t^2 a(t - \Delta t) \\ v(t + \Delta t) &= v(t) + \frac{1}{3} \Delta t a(t - \Delta t) + \frac{5}{6} \Delta t a(t) - \frac{1}{6} \Delta t a(t - \Delta t) \end{aligned}$$

El método Beeman es de orden mayor que los anteriores pues asume una variación temporal de la aceleración en el intervalo en vez de considerarla constante.

- Ventajas

Tiene una mayor precisión que otros métodos.

Mayor tamaño de Δt .

Permite un cálculo explícito de las velocidades.

- Desventajas

Requiere mayor costo computacional.

E.5. Gear (predictor-corrector)

El método requiere de tres pasos:

1. Predicción de $r(t + \Delta t)$, $v(t + \Delta t)$, $a(t + \Delta t)$, etc, a partir de expansiones de Taylor.
2. Cálculo de la fuerza en las nuevas posiciones y obtención de $a(t + \Delta t)$.
3. Comparación de $a(t + \Delta t)$ calculadas y predichas.

La diferencia entre los valores predichos y calculados se usan para corregir las posiciones, velocidades, etc., en el paso de corrección.

$$\begin{aligned}\Delta a(t + \Delta t) &= a^c(t + \Delta t) - a(t + \Delta t) \\ r^c(t + \Delta t) &= r(t + \Delta t) + c_0 \Delta a(t + \Delta t) \\ v^c(t + \Delta t) &= v(t + \Delta t) + c_1 \Delta a(t + \Delta t) \\ \frac{a^c(t + \Delta t)}{2} &= \frac{a(t + \Delta t)}{2} + c_2 \Delta a(t + \Delta t) \\ \frac{b^c(t + \Delta t)}{6} &= \frac{b(t + \Delta t)}{6} + c_3 \Delta a(t + \Delta t)\end{aligned}$$

Los métodos predictores-correctores forman una familia de algoritmos de los cuales se puede seleccionar uno que sea correcto a un orden dado.

Se debe asignar valores a los coeficientes de las expansiones.

- Ventajas

El método es de gran precisión.

Se permite el uso de Δt mayor.

- Desventajas

- Requiere mayor espacio de almacenamiento.

- Es necesaria una evaluación doble de las fuerzas en cada Δt .

Bibliografía

- [1] Giannelis, E.P., *Polymer layered silicate nanocomposites*, *Advanced Mater* 8(1996) 29-35.
- [2] Krishnamoorti, R, Vaia, R.A., *Polymer nanocomposites: synthesis, characterization, and modeling*, Washington, DC: American Chemical Society, 2001.
- [3] Dubois, P., Alexandre, M., *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, *Materials Science and Engineering* 28(2000) 1-63.
- [4] Ray, S.S., Okamoto, M., *Polymer-layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, *Prog Polymer Science* 28(2003) 1539-1641.
- [5] Komarneni, S., *Nanophase and nanocomposite materials IV*, Warrendale: Materials Research Society, 2001.
- [6] Tjong S., *Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites*, *Matter Science Engineering* 53(2006) 73-197.
- [7] Okada, A., Usuki A., *Twenty years of polymer-clay nanocomposites*, *Macromolecular Matter Engineering* 291(2006) 1449-1476.
- [8] The Royal Society and the Royal Academy of Engineering, *Nanoscience and Nanotechnologies*, Final Report, Julio 2004.
- [9] Zeng, Q.H., *Fundamental Studies of Organoclays and Polymer Nanocomposites*, School of Materials and Engineering, 2004, University of New South Wales; Sydney.
- [10] Wikipedia, la enciclopedia libre, *Alótropos del Carbono*, http://es.wikipedia.org/wiki/Alótropos_del_carbono.

- [11] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., *C60: Buckminsterfullerene*, Nature, 318, no.6042, (1985)162-163.
- [12] Baughman, R., Galvao, D., Cui, Ch., *Fullereneynes: a new family of porous fullerenes*, Chemical Physics Letters 20(1993) 8-14.
- [13] Balandrán, R., Romero, G., Mendoza, A., Sotelo, R., *Nanotubos de carbono y bionanotecnología*, Interciencia 33(2008) 331-336.
- [14] Wikipedia, la enciclopedia libre, *Grafito*, <http://es.wikipedia.org/wiki/Grafito>.
- [15] Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *Synthesis and properties of polyimide clay hybrid*, Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 31(1993) 2493-2498
- [16] Heinemann, J., Reichert, P., Thomas, R., Mulhaupt, R., *Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of layered silicates*, Macromolecular Rapid Communications 20(1999) 423-430.
- [17] Vaia, R., Giannelis, A., Chemistry Matter 5(1993) 1694.
- [18] Okada, A., Fukumori, K., Usuki, A., Kojima, Y., Sato, N., Kurauchi, T., , J. Mat. Sci. Lett. 12(1993), 889.
- [19] Scherer, C., *The New Plastics'99*, London(1999).
- [20] Ray, S.S, Yamada, K., Ogami, A., Okamoto, M., Ueda, K., , Macromol. Rapid Commun. 23(2002) 943.
- [21] Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M., Ogami, A., Ueda, K., Chem. Mater. 15(2003) 1456.
- [22] Jimenez, G., Ogata, N., Kawai, H., Ogihara, T., , J. Appl. Polym. Sci. 64(1997) 2211.
- [23] Lee, D.C., Jang, L.W., , J. Appl. Polym. Sci. 68 (1998) 1997.
- [24] Choi, H.J., Kim, J.H., Kim, J., , Macromol. Symp. 119 (1997) 149.
- [25] Park, S.H., Lim, S.T., Shin, T.K., Choi, H.J., Jhon, M.S., , Polymer 42 (2001) 5737.

- [26] Lepoittevin, B., Pantoustier, N., Alexandre, M., Calberg, C., Jerome, R., Dubois, P., J. Mater. Chem. 12 (2002) 3528.
- [27] Cypes, S.H., Saltzman, W.M., Giannelis, E.P., J. Controlled Release 90 (2003) 163.
- [28] Lee, W.F., Fu, Y.T., J. Appl. Polym. Sci. 89 (2003) 3652.
- [29] Lee, W.F., Lou, L.L., J. Appl. Polym. Sci. 94 (2004) 74.
- [30] Lin, F.H., Lee, Y.H., Jian, C.H., Wong, J.M., Shieh, M.J., Wang, C.Y., Biomaterials 23 (2002) 1981.
- [31] Kelly, H.M., Deasy, P.B., Ziaka, E., Claffey, N., Int. J. Pharm. 274 (2004) 167.
- [32] Levis, S.R., Deasy, P.B., I. J. Pharm. 253 (2003) 145.
- [33] Liang, L., Liu, J., Gong, X.Y., Langmuir 16 (2000) 9895.
- [34] Messersmith, P.B., Znidarsich, F., Mater. Res. Soc. Symp. 457 (1997) 507.
- [35] Churochkina, N.A., Starodoubtsev, S.G., Khokhlov, A.R., Polym. Gels Netw. 6 (1998) 205.
- [36] Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q., Standish, R.K., *Molecular Dynamics Simulation of Organic-Inorganic Nanocomposites: Layering Behaviour and Interlayer Structure of Organoclays*, Chem. Matter., 15(2003), 4732-4738.
- [37] Paul, D.R., Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q., *The interlayer swelling and molecular packing in organoclays*, Journal of Colloid and Interface Science, 292(2005), 462-468.
- [38] Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q., Standish, R.K., *Molecular Dynamics Simulation of Structural and Dynamic Properties of Dioctadecylmethyl Ammoniums in Organoclays*, J. Phys. Chem., 108(2004), 10025-10033.
- [39] Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q., *Molecular Dynamics Simulations of Organoclays and Polymer Nanocomposites*, Developments in Composites: Advanced, Infrastructural, Natural, and Nano-Composites, UNSW, Sydney, Australia; 11-14 Julio 2006.
- [40] Fermiglia, M., Ferrone, M., Prisci S., *Computer Simulation of Nylon-6/Organoclay Nanocomposites: Prediction of the Binding Energy, Fluid Phase Equilibria*, 212(2003), 315-329.

- [41] Tanaka, G., Goettler, L.A., *Predicting the Binding Energy for nylon-6/Clay Nanocomposites by Molecular Modeling*, Polymer, 43(2002), 541-553.
- [42] Toth, R., Coslanich, A., Ferrone, M., Fermeglia, M., Pricl, S., Miertus, S., Chieffini, E., *Computer Simulation of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites: Characterization of Atomic Scale Structure and Prediction of Binding Energy*, Polymer, 45(2004), 8075-8083.
- [43] Smith G.D., Bedrov D., Li L., Byutner O., *A molecular dynamics simulation study of the viscoelastic properties of polymer nanocomposites*, Journal of Chemical Physics, 117(2002), 9478-9489.
- [44] Frankland, S.J.V., Harik, V.M., Odegard, G.M., Brenner, D.W., Gates, T.S., *The stress-strain behavior of polymer-nanotube composites from molecular dynamics simulation*, Composites Science and Technology, 63(2003), 1655-1661.
- [45] Adnan, A., Sun C.T., Mahfuz H., *A molecular dynamics simulation study to investigate the effect of filler size on elastic properties of polymer nanocomposites*, Composites Science and Technology, 67(2006), 348-356.
- [46] Cho J., Sun C.T., *A molecular dynamics simulation study of inclusion size effect on polymeric nanocomposites*, Computational Material Science, 41(2007), 54-62.
- [47] Chowdhury, S.C., Okabe, T., *Computer simulation of carbon nanotube pull-out from polymer by the molecular dynamics method*, Composites: Part A, 38(2007) 747-754.
- [48] Odegard, G.M., Frankland, S.J.V., Gates, T.S., *Effect of nanotube functionalization on the elastic properties of polyethylene nanotube composites*, AIAA Journal, 43(2005), 1828-1835.
- [49] Bedrov D., Smith G.D., Smit J.S., *Matrix-induced nanoparticle interactions in a polymer melt: A molecular dynamics simulation study*, Journal of Chemical Physics, 119(2003), 10438-10447.
- [50] Smith J.S., Bedrov D., Smith G.D., *A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer-nanoparticle composite*, Composites Science and Technology, 63(2003), 1599-1605.
- [51] Kaufmann, W., Smarr, L., *Supercomputing and the transformation of science*, Scientific American Library, New York, 1993.

- [52] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller E., Journal of Chemical Physics, 21(1953) 1087.
- [53] Heerman, D.W., *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag, 1986.
- [54] Haile, J.M., *Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods*. John Wiley, New York, 1997.
- [55] Allen, M.P., Tildesley, D., *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [56] Rappaport, D.E., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge Univ. Press, 1996.
- [57] Cicotti, G., Frenkel, D., and Mc Donald, I.R., *Simulation of Liquids and Solids*, Amsterdam, 1987.
- [58] Hoover, W.G., *Computational Statistical Mechanics*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [59] Hoover W.G., *Nonequilibrium Molecular Dynamics*, Nuclear Physics, A545(1992) 523c-536c.
- [60] Hoover, W.G., Hoover C.G., *Nonequilibrium Molecular Dynamics*, Condensed Matter Physics, 8(2005) 247-260.
- [61] Chen, B., Martin, M.G., Siepmann, J.I., *Thermodynamic properties of the Williams, OPLS-AA and MMFF94 all-atom force fields for normal alkanes*, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 25782586.
- [62] Mayo, S., Olafson, B., Goddard, W., *Dreiding: A generic force field for molecular simulations*, Journal of Physics and Chemistry 94(1990) 8897-8909.
- [63] Forest, T.R., Smith W., *DL_POLY Molecular Dynamics Code*, CCP5 of the EPSRC; Engineering and Physical Science Research Council; Swindon, U.K., 1995.
- [64] Griebel, Michael, Hamaekers, Jan, *Molecular dynamics simulations of the elastic of moduli of polymer-carbon nanotube composites*, Computer methods in applied mechanics and engineering, 193(2004)1773-1788.
- [65] Girifalco, L.A., Hodak, Mirislav, Lee Roland S., *Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential*, Physical Review B, 62(2000)13 104- 13 110.

- [66] Berthelot, Daniel *Sur le mélange des gaz*, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, 126(1898) 1703-1855.
- [67] Lorentz, H.A., *Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase*, Annalen der Physik, 12(1881) 127-136.
- [68] Delhommelle, J., Millié, P., *Inadequacy of the Lorentz-Berthelot combining rules for accurate predictions of a simple mixture* Molecular Physics, 99(2001) 619-625.
- [69] Boda, D., Henderson D., *The effects of deviations from Lorentz-Berthelot rules on the properties of a simple mixture*, Molecular Physics, 106(2008) 2367-2370.
- [70] Dill, K.A., Bromberg, S., *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience*, Second Edition, Garland Science, 2011.
- [71] Hoover, W. G., *Phys. Rev.*, A31(1985), 1695.
- [72] Martyna, G., Tuckerman, M., Tobias, D., and Klein, M., *Molecular Physics*, 87(1996), 1117.
- [73] Todorov, I.T., Smith, W., DLPOLY-3.07 manual; 2006. URL: www.cse.clrc.ac.uk/msi/software/DL_POLY/MANUALS/USRMAN3.pdf