

**UNIVERSIDAD PERUANA CAYETANO HEREDIA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS Y FILOSOFÍA**  
**“ALBERTO CAZORLA TALLERI”**



**“SIMULACIÓN DE NANOCOMPOSITOS**  
**TERMOPLÁSTICOS POR UN NUEVO PROTOCOLO DE**  
**TEMPLADO MOLECULAR”**

**TESIS**  
**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE**  
**LICENCIADO EN QUÍMICA**

**AUTOR**

**Bach. Gonzalo Javier Villegas Rodríguez**

**LIMA, PERÚ**

**2022**

**ASESOR**

PhD. Eduardo R. Cruz Chú

Sección Química – Departamento de Ciencias Exactas

## **Agradecimientos**

*Gracias a mis padres, Carmen A. Rodríguez Best y Elvito F. Villegas Silva,  
y a mi hermano, Fernando F. Villegas Rodríguez,  
por apoyarme incondicionalmente.*

*Gracias a mi asesor y mentor, Dr. Eduardo R. Cruz Chú,  
por todas sus enseñanzas y su tiempo.*

# Índice

<b>Índice de figuras</b>	<b>III</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>2</b>
1.1 Simulaciones computacionales . . . . .	4
1.2 Mecánica Cuántica . . . . .	4
1.3 Monte Carlo . . . . .	6
1.4 Dinámica Molecular . . . . .	7
1.4.1 Force field . . . . .	7
1.4.2 Algoritmo de Verlet . . . . .	8
1.5 Termodinámica estadística . . . . .	9
<b>2 Hipótesis o Pregunta de Investigación y Objetivos</b>	<b>11</b>
2.1 Problema de investigación . . . . .	11
2.2 Hipótesis . . . . .	11
2.3 Objetivos . . . . .	11
2.3.1 Objetivo general . . . . .	11
2.3.2 Objetivos específicos . . . . .	11
<b>3 Materiales y métodos</b>	<b>12</b>
3.1 Materiales . . . . .	12
3.2 Métodos . . . . .	12
<b>4 Resultados y Discusión</b>	<b>13</b>
4.1 nanocomposite . . . . .	13
4.1.1 randomGrid . . . . .	15
4.1.2 geoCollapse . . . . .	17
4.1.3 Phantom Volume . . . . .	19
4.1.4 Force Collapse . . . . .	20
4.1.5 Equilibración 1 . . . . .	22
4.1.6 Annealing 1 . . . . .	23
4.1.7 Opening . . . . .	24
4.1.8 Equilibración 2 . . . . .	26
4.1.9 Annealing 2 . . . . .	26
4.1.10 Expand . . . . .	27
4.1.11 Contract . . . . .	28
4.2 Modelos de nanocompositos . . . . .	30
4.3 Análisis de trayectorias . . . . .	33
4.3.1 PS Bulk . . . . .	33
4.3.2 PS Nanocomposito . . . . .	37

4.3.3	PEEK bulk . . . . .	39
4.3.4	PEEK Nanocomposito . . . . .	44
4.4	Formación de cristal . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>48</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>49</b>
<b>A</b>	<b>Disponibilidad de datos</b>	<b>54</b>

## Índice de figuras

Figura 1: Muestra macroscópica de nanocomposito y su respectivo modelo computacional	2
Figura 2: Diagrama de flujo de <b>nanocomposite</b>	13
Figura 3: Resultados de <i>geoCollapse</i>	15
Figura 4: Ejemplos de polímeros	15
Figura 5: Colapso de polímeros hacia el origen con <i>geoCollapse</i>	17
Figura 6: Grids de exclusión	20
Figura 7: <i>Force Collapse para PS</i>	21
Figura 8: <i>Force Collapse para PEEK</i>	22
Figura 9: Polímero Bulk de PS	24
Figura 10: Opening	25
Figura 11: Nanocomposito PS-CNT	27
Figura 12: Modelos de nanocompositos	31
Figura 13: Densidades de PS bulk	33
Figura 14: Ángulos dihedros para PS bulk y para PS+CNT 1	34
Figura 15: Ángulos dihedros para PS bulk y para PS+CNT 2	35
Figura 16: Radio de giro PS bulk y PS nanocomposito	36
Figura 17: RMSD PS bulk	36
Figura 18: Conformación ordenada de PS	37
Figura 19: Densidad del lumen de los CNTs	38
Figura 20: RMSD de PS+CNT	39
Figura 21: Densidades de PEEK bulk	40
Figura 22: Ángulos dihedros para PEEK bulk y para PS+CNT 1	41
Figura 23: Ángulos dihedros para PEEK bulk y para PS+CNT 2	42
Figura 24: Radio de giro PEEK bulk y PEEK nanocomposito	43
Figura 25: RMSD de PEEK bulk	43
Figura 26: Densidad del lumen de los CNTs	44
Figura 27: RMSD de PEEK+CNT	45
Figura 28: Polímero al interior de CNTs	46

## Resumen

Los nanocompositos son materiales compuestos que han demostrado ser prometedores. Por ejemplo, si se adiciona menos de 5 % en peso de nanotubos de carbono a resinas epóxicas, se observa una mejora de la tenacidad a la fractura en 23 % sin la variación significativa de otras propiedades mecánicas [1, 2]. A pesar de los diversos estudios experimentales, aún no hay un completo entendimiento y descripción de las interacciones que ocurren a nivel atómico. Estudios computacionales han intentado proveer una descripción atómica; sin embargo, el modelamiento de sistemas poliméricos compactos a gran escala es un reto. En especial, si se las cadenas poliméricas son largas (100 o más residuos). En este trabajo presentamos un nuevo protocolo computacional basado en simulaciones de dinámica molecular, que ha sido usado para crear modelos de nanocompositos con cadenas largas de polímero. El análisis de las simulaciones mostró la cristalización de polímero al interior de los nanotubos de carbono. Debido a la poca información sobre las interacciones al interior de los nanotubos, estos resultados son útiles para futuras síntesis de nanocompositos.

Palabras clave: Nanocomposito, Polímero, Dinámica Molecular, Simulaciones Computacionales

## Abstract

Nanocomposites of polymers and carbon nanotubes are promising materials. For instance, if less than 5 % in weight of carbon nanotube is added to epoxic resin, there is an enhancement in the fracture toughness by 23 % without a significant variation of other mechanical properties [1, 2]. Even though there have been several experimental studies, there is not a complete understanding and description of interactions at the atomic level. Computational studies have tried to provide atomic descriptions; however, the simulation of compact polymeric systems at large scale is challenging. Specially, if the polymer chains are large (100 or more residues). In this work we report a new computational protocol based on molecular dynamics simulations, which has been used to build nanocomposites with long-chain polymers. The analysis of the simulations showed polymer crystallization at the nanotube lumen. Due to the lack of information regarding the interactions polymer-nanotube, these results are useful for nanocomposite syntheses.

Key words: Nanocomposite, Polymer, Molecular Dynamics, Computational Simulations

# 1. Introducción

Los nanocompositos son materiales que constan de diversos componentes a escala nanométrica (Figura 1). Los nanocompositos de polímeros (PNCs) combinan alótopos de carbono, como los nanotubos de carbono (CNTs), y polímeros. Específicamente, los CNTs son más livianos que el aluminio, más fuertes que el acero y tienen una alta tensión de fractura; haciendo que los nanocompositos de polímeros tengan propiedades mejoradas. Los CNTs refuerzan los PNCs así como las barras de acero refuerzan la columna de un edificio [4–7]. Los nanocompositos presentan complicaciones en su manufactura, y los elevados precios del grafeno o los CNTs evitan que haya una aplicación comercial con gran demanda de estos materiales [8]. A pesar de las complicaciones hay nanocompositos presentes artículos deportivos y otros productos comerciales [2, 9, 10]. Estudios computacionales han revelado interacciones y predicho propiedades de los PNCs, pero aún no hay un completo entendimiento de las interacciones polímero-CNT, especialmente en sistemas compactos. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo estudios teóricos computacionales a nivel atómico para que continúe el desarrollo de los PNCs.

Las simulaciones de Dinámica Molecular (MD) revelan mecanismos y propiedades intrínsecas de los sistemas de estudio a nivel atómico [11]. Por eso son adecuadas para estudiar las interacciones moleculares de los PNCs. La dinámica molecular es una técnica de simulación computacional [12] que consiste en resolver numéricamente la segunda ley de Newton para un sistema de muchas partículas, donde cada partícula representa un átomo. La energía es calculada tomando en cuenta interacciones intramoleculares (como energía de enlace) e interacciones intermoleculares (energía de van der Waals). Como resultado, se obtiene la trayectoria de cada átomo en el sistema.

En los primeros estudios computacionales de nanocompositos se han simulado sistemas pequeños y altamente dispersos, a partir de los cuales no se puede obtener información mecánica [13–16]. Hay dos formas de modelar un nanocomposito: (1) Se dispersan CNTs en una caja vacía, se agregan las cadenas de polímero y se simula hasta que el sistema se equilibre. (2) Se modela una caja de polímero compacto, se insertan los nanotubos de carbono y se equilibra. La ventaja del segundo método es que nos permite confirmar que el modelo de polímero coincide con datos experimentales.

Los modelos de PNCs construidos agregando una dispersión de polímero a un sistema de CNTs sugieren que se obtienen las mejores propiedades mecánicas cuando los CNTs están ho-

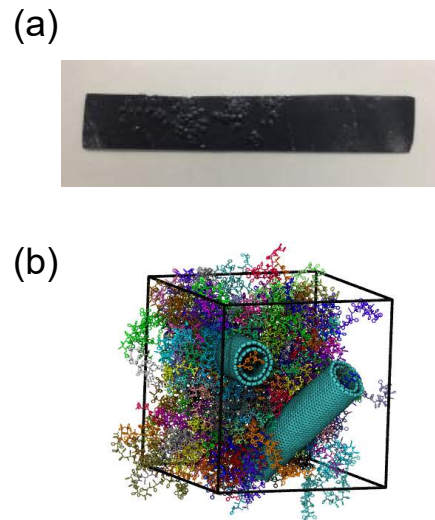


Figura 1: (a) Muestra macroscópica de nanocomposito y su respectivo (b) modelo computacional Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.



mogéneamente distribuidos [17]. De esta manera se han podido construir modelos de gran tamaño ( $8.3 \times 10^5$  átomos) y con mayor concordancia con datos experimentales, los cuales establecen guías para futuras simulaciones [18]. Otra manera de agregar el polímero consiste en conectar monómeros de manera consecutiva (polimerización) para un sistema de CNTs [19] o usar algoritmos [20].

Alternativamente, se puede modelar PNCs generando primero una caja de polímero compacto, para luego insertar los CNTs. Diversas técnicas computacionales nos permiten construir bloques de polímero. Las simulaciones Monte Carlo (MC) de polimerización permiten alargar una cadena polimérica hasta saturación de la celda [21–23]; pero existe el riesgo de dejar espacios vacíos conllevando a un bloque de polímero no homogéneo. Las técnicas coarse-grained (grano grueso) jerárquicas permiten simplificar los segmentos del polímero e insertan los detalles atómicos gradualmente [24, 25]; pero se requieren modelos con diversas reparametrizaciones de las interacciones, los cuales no siempre están disponibles [11]. Con dinámica molecular (MD) se realizan ciclos de templado molecular a diferentes presiones y temperaturas para obtener la caja de polímero [26, 27]. Estas simulaciones toman en cuenta todos los átomos y sus interacciones [9, 10], por eso los ciclos de templado son superiores a otras técnicas. Para introducir los CNTs al bloque de polímero se debe abrir una cavidad e insertarlos. No podemos recurrir a eliminar cadenas enteras de polímero porque se van a dejar espacios vacíos a lo largo de la caja de polímero, nuestro sistema perdería homogeneidad. El algoritmo FADE permite insertar moléculas gradualmente, pero hay riesgo que ciertos enlaces atraviesen los anillos aromáticos de la estructura insertada [28]. Los protocolos para insertar proteínas transmembrana en membranas lipídicas tampoco son aplicables porque requieren eliminar moléculas o no son adecuados para moléculas de gran tamaño como las cadenas de polímero [29–31]. En particular, la técnica GRID-SMD desplaza átomos según una grid de exclusión y no requiere eliminar átomos [32]. Esta sería la técnica más adecuada para insertar los CNTs a una caja de polímero compacto.

Actualmente no existe una herramienta integrada para construir un modelo computacional de nanocompositos de termoplástico-CNT basada en ciclos de templado. Este protocolo evitaría la pérdida de detalle atómico en cualquiera de los pasos y se obtendrían sistemas más homogéneos, lo que puede conllevar a un modelo más confiable. Además de desarrollar este protocolo, proponemos simular los CNTs con polímero dentro de su cavidad. Esto no se ha realizado antes para nanocompositos de gran volumen CNT, a pesar de que en simulaciones de sistemas dispersos las cadenas poliméricas adoptan conformaciones ordenadas en el lumen del CNT [15]. En otras palabras se obtendrían nuevos protocolos para modelar bloques de polímero de gran tamaño molecular y para generar nanocompositos, junto con la descripción a nivel molecular de la interacción del polímero con el interior del CNT. Este trabajo contribuiría, en el futuro, a la predicción de propiedades mecánicas para guiar desarrollos experimentales.

## 1.1. Simulaciones computacionales

Las simulaciones computacionales se pueden llevar a cabo para diversos sistemas de diversas escalas. Para el presente trabajo nos interesan los sistemas de escala atómica ( $\approx 10^{-10}$  m), en estos se describen los átomos como partículas puntuales. Los force fields son usados para calcular la energía potencial del sistema, estos toman en cuenta las interacciones entre los átomos. A partir de la energía potencial se puede obtener la aceleración que es usada para calcular numéricamente la trayectoria de los átomos o trayectoria del sistema. Es necesario establecer el tiempo para la integración numérica, para esto se toma en cuenta el proceso más rápido, que es la vibración de los enlaces C–H para sistemas de moléculas orgánicas. El periodo vibracional de estos enlaces es de  $\approx 10$  fs ( $3000 \text{ cm}^{-1}$  en espectro infrarrojo [33]), por lo que es usual usar intervalos de 1 fs en las integraciones numéricas de dinámica molecular, así habrán 10 medidas para describir el periodo vibracional más corto. Las técnicas de simulación más usadas para estos sistemas son Monte Carlo (enfoque estocástico) y Dinámica Molecular (enfoque determinista) [11, 12].

## 1.2. Mecánica Cuántica

En este trabajo deseamos simular materiales con detalle atómico. Para representar los fenómenos atómicos de manera precisa se requiere resolver la ecuación de Schrödinger para todos los electrones y núcleos del sistema. Particularmente, la aproximación de Born-Oppenheimer permiten simplificar los cálculos en las simulaciones computacionales [11]. Esta aproximación se basa en que el movimiento de los electrones es mucho mayor al de los núcleos, hablaremos de ello en esta sección

A continuación presentamos la ecuación independiente del tiempo para una partícula con función de onda  $\Phi(\mathbf{r})_k$ , en un estado de energía  $E_k$ , con el potencial  $U(\mathbf{r})_k$ , vector posición  $\mathbf{r}$  y masa  $m$ .

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})_k \right) \Phi(\mathbf{r})_k = E_k \Phi(\mathbf{r})_k \quad (1)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck. Para un material con  $i$  electrones de masa  $m_{el}$ , de carga  $-e$  y de coordenadas  $\mathbf{r}_{el_i}$ ; y  $j$  núcleos con masa  $m_n$  y con carga  $z_n e$  (siendo  $z_n$  el número atómico) y las coordenadas  $\mathbf{r}_{n_j}$ . La energía potencial en el sistema es electrostática, por lo que, la Ecuación 1

se modifica a:

$$\begin{aligned}
& K_k^{el} + K_k^n + \\
& \left( \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_1 \neq i_2}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{el_{i_1}} - \mathbf{r}_{el_{i_2}}|} - \sum_{i,j} \frac{z_j e^2}{|\mathbf{r}_{el_i} - \mathbf{r}_{n_j}|} + \sum_{\substack{j_1, j_2 \\ j_1 \neq j_2}} \frac{z_{j_1} z_{j_2} e^2}{|\mathbf{r}_{n_{j_1}} - \mathbf{r}_{n_{j_2}}|} \right) \\
& \Phi(\mathbf{r}_{el_1}, \mathbf{r}_{el_2}, \dots, \mathbf{r}_{el_i}, \mathbf{r}_{n_1}, \mathbf{r}_{n_2}, \dots, \mathbf{r}_{n_j})_k \\
& = E_k \Phi(\mathbf{r}_{el_1}, \mathbf{r}_{el_2}, \dots, \mathbf{r}_{el_i}, \mathbf{r}_{n_1}, \mathbf{r}_{n_2}, \dots, \mathbf{r}_{n_j})_k
\end{aligned} \tag{2}$$

Donde  $K_k^{el}$  y  $K_k^n$  son las sumas de las energías cinéticas de los electrones y núcleos, respectivamente. Born y Oppenheimer propusieron una estrategia para separar funciones de onda, considerando que el movimiento de los electrones es más veloz que el de los núcleos. Se asume que los electrones permanecen en su estado basal sin importar la posición de los núcleos, esto permite definir una función de onda para electrones ( $\varpi$ ) y núcleos ( $\varphi$ )

$$\Phi(\mathbf{r}_{el_1}, \mathbf{r}_{el_2}, \dots, \mathbf{r}_{el_i}, \mathbf{r}_{n_1}, \mathbf{r}_{n_2}, \dots, \mathbf{r}_{n_j}) = \varpi(\mathbf{r}_{el_1}, \mathbf{r}_{el_2}, \dots, \mathbf{r}_{el_i}) \varphi(\mathbf{r}_{n_1}, \mathbf{r}_{n_2}, \dots, \mathbf{r}_{n_j}) \tag{3}$$

Consecuentemente, la ecuación de onda para los electrones en el estado de energía  $E_k^{el}$  es

$$\begin{aligned}
& \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_{el}} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_1 \neq i_2}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{el_{i_1}} - \mathbf{r}_{el_{i_2}}|} - \sum_{i,j} \frac{z_j e^2}{|\mathbf{r}_{el_i} - \mathbf{r}_{n_j}|} \right) \varpi(\mathbf{r}_{el_1}, \mathbf{r}_{el_2}, \dots, \mathbf{r}_{el_i}) \\
& = E_k^{el} \varpi(\mathbf{r}_{el_1}, \mathbf{r}_{el_2}, \dots, \mathbf{r}_{el_i})
\end{aligned} \tag{4}$$

y la función de onda para los núcleos en el estado de energía  $E_k^n$  es

$$\begin{aligned}
& \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_{el}} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_{i,j} \frac{z_j e^2}{|\mathbf{r}_{el_i} - \mathbf{r}_{n_j}|} + \sum_{\substack{j_1, j_2 \\ j_1 \neq j_2}} \frac{z_{j_1} z_{j_2} e^2}{|\mathbf{r}_{n_{j_1}} - \mathbf{r}_{n_{j_2}}|} \right) \varphi(\mathbf{r}_{n_1}, \mathbf{r}_{n_2}, \dots, \mathbf{r}_{n_j}) \\
& = E_k^n \varphi(\mathbf{r}_{n_1}, \mathbf{r}_{n_2}, \dots, \mathbf{r}_{n_j})
\end{aligned} \tag{5}$$

La aproximación de Born-Oppenheimer ha probado ser efectiva para simulaciones atomísticas de diversos materiales [11]. Aunque puede considerarse que resolver la ecuación de Schrödinger es el problema fundamental de la mecánica cuántica; cabe mencionar que la función de onda no es observable experimentalmente. La probabilidad de que los electrones estén en una región del espacio sí es observable, esta se calcula multiplicando la función de onda por su conjugado (para un sistema con N electrones,  $\Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ ). Debido a

que los electrones son indistinguibles, la densidad electrónica ( $n(\mathbf{r})$ ) solamente será función de las coordenadas y no de la posición de cada electrón [34]. Esto se expresa a continuación

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (6)$$

la anterior suma abarca las funciones de onda individuales de los electrones. El factor 2 aparece debido al principio de exclusión de Pauli, el cual establece que cada función de onda (que define el orbital) puede ser ocupada por 2 electrones con espines opuestos. En otras palabras  $n(\mathbf{r})$  es una función de 3 dimensiones.

### 1.3. Monte Carlo

Los métodos de simulación Monte Carlo incluyen una gran cantidad de experimentos estocásticos de computadora que incorporan números aleatorios no correlacionados. Monte Carlo puede ser usado para imitar ensambles estacionarios al explorar diversos estados en la fase espacial correspondiente. Este método consiste en (1) traducción del fenómeno físico investigado en un modelo probabilístico análogo; (2) resolver el modelo obtenido mediante una gran cantidad de experimentos estocásticos de muestreo numérico; y (3) analizar los datos obtenidos utilizando métodos estadísticos. El método de muestreo se puede acomodar al problema que se desea resolver, este algoritmo de muestreo con peso es el principio del algoritmo Monte Carlo Metrópolis (MCM). En MCM para ensambles canónicos y/o microcanónicos (sección 1.5) con  $N$  átomos, se llega a una nueva configuración escogiendo aleatoria- o sistemáticamente un átomo y moviéndolo de una posición inicial  $i$  a una posición temporaria de prueba  $j$ . En consecuencia, el estado inicial del sistema  $\Gamma_i$  se cambia al estado de prueba  $\Gamma_j$ . Este desplazamiento altera el Hamiltoniano o energía total del sistema ( $H(\Gamma)$ ) [11], lo cual se expresa a continuación

$$\Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j}) = H(\Gamma_i) - H(\Gamma_j) \quad (7)$$

Si este cambio conlleva a un menor estado energético,  $\Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j}) < 0$ , el átomo permanece en la nueva posición. Caso contrario, el movimiento se acepta con probabilidad  $p_{i \rightarrow j}$  que es proporcional a

$$p_{i \rightarrow j} \propto \exp\left(-\frac{\Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j})}{kT}\right) \quad (8)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$ , temperatura. En Monte Carlo Metrópolis se genera un número aleatorio  $\zeta$  entre 0 y 1. El movimiento impuesto es aceptado si  $\zeta \leq \exp\left(-\frac{\Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j})}{kT}\right)$ . si el movimiento no es aceptado, el átomo permanece en su posición inicial y todo el procedimiento es repetido considerando un nuevo átomo escogido aleatoriamente. Los métodos Monte Carlo se pueden aplicar a sistemas de diversos tamaños con tal que se tenga un modelo estadístico adecuado. Cabe mencionar que los métodos Monte Carlo fueron diseñados originalmente para simular los estados de equilibrio de un sistema [11].

## 1.4. Dinámica Molecular

La dinámica molecular es el método computacional que se utiliza en el presente trabajo. Este es un método computacional determinista que se basa en resolver numéricamente la segunda ecuación la segunda ley de Newton.

$$m_\alpha \frac{d^2 \mathbf{r}_\alpha}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\alpha} U_{\text{total}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad \alpha = 1, 2, \dots, N \quad (9)$$

donde  $t$  es tiempo,  $m_\alpha$  es la masa del átomo  $\alpha$ ,  $\mathbf{r}$  es el vector posición, y  $U_{\text{total}}$  es la energía potencial total que depende de todas las posiciones de los átomos. Esta energía potencial es representada por el «force field» de Dinámica Molecular, el cual debe representar de manera confiable las interacciones entre átomos y ser simple para evitar un alto costo computacional (precisión vs. eficiencia computacional) [12].

Para evitar efectos superficiales en las fronteras del sistema, se pueden usar condiciones de fronteras periódicas. Se define una celda repetitiva en la que están todas las partículas del sistema, si un átomo deja la celda por una cara se reemplaza por una copia entrante a la celda por la otra cara. Y los átomos interactúan con todos los otros átomos del sistema, incluyendo las imágenes periódicas [12].

### 1.4.1. Force field

En las simulaciones de dinámica molecular se asume que cada átomo experimenta una fuerza especificada por el Force field, el cual toma en cuenta las interacciones con el resto del sistema. El forcefield CHARMM tiene los parámetros necesarios para calcular  $U_{\text{total}}$ , incluyendo la conectividad, carga y masa de átomos, y valores de constantes de interacción [35, 36].  $U_{\text{total}}$  se calcula según

$$U_{\text{total}} = U_{\text{enlace}} + U_{\text{ángulo}} + U_{\text{dihedro}} + U_{\text{impropio}} + U_{\text{vdW}} + U_{\text{Coulomb}} \quad (10)$$

Los primeros términos describen el estiramiento, doblado torsión de enlaces

$$U_{\text{enlace}} = \sum_{\text{enlaces } i} k_i^{\text{enlace}} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0i})^2 \quad (11)$$

$$U_{\text{ángulo}} = \sum_{\text{ángulo } i} k_i^{\text{ángulo}} (\theta_i - \theta_{0i})^2 \quad (12)$$

$$U_{\text{dihedro}} = \sum_{\text{dihedro } i} k_i^{\text{dihedro}} [1 + \cos(n_i \phi_i - \delta_i)] \quad (13)$$

$$U_{\text{impropio}} = \sum_{\text{impropio } i} k_i^{\text{impropio}} (\varphi_i - \varphi_{0i})^2 \quad (14)$$

ecuaciones tomadas de la ref. [35]. Se simulan los enlaces como resortes, lo cual solo es válido para valores pequeños de desplazamiento del enlace (Ecuación 11). De manera similar se simula el ángulo de enlace (Ecuación 12). El ángulo dihedro se define para 4 átomos consecutivos, la ecuación de la energía potencial tiene mínimos para los ángulos dihedros que usualmente se observan experimentalmente (Ecuación 13), esto define la rotación de un enlace. En algunas estructuras hay 4 átomos conectados que deben tener una configuración adecuada (ya sea un plano o una pirámide), la cual se logra tomando en cuenta el ángulos dihedro impropio (Ecuación 14). Los dos últimos términos de la Ecuación 10 corresponden a las interacciones de van der Waals (aproximadas por el potencial de Lennard-Jones, Ecuación 15) y las interacciones electrostáticas (Ecuación 16), respectivamente.

$$U_{\text{vdW}} = \sum_i \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (15)$$

$$U_{\text{Coulomb}} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (16)$$

las constantes de las anteriores ecuaciones se hallan mediante técnicas empíricas y cálculos de mecánica cuántica; es decir, CHARMM se ha parametrizado de manera semiempírica [35]. Estas ecuaciones son aproximaciones del fenómeno real que evitan un alto costo computacional. Por ejemplo, la Ecuación 11 muestra que se simula al enlace químico como un resorte cuando en realidad el potencial tiende a cero a grandes distancias entre los átomos.

Para aliviar el costo computacional del cálculo de las interacciones de van der Waals y electrostáticas, NAMD (software de Dinámica Molecular) trunca la interacción de van der Waals a partir de cierta distancia (switching distance) para que vaya aumentando la energía de interacción hasta llegar a cero a cierta distancia definida (cutoff distance) [12]. Para reducir el costo computacional del cálculo de las interacciones electrostáticas, en sistemas con condiciones de fronteras periódicas, se usa la técnica de sumas de Ewald. En esta técnica la carga es distribuida entre los puntos de una grid tridimensional que subdividen el sistema. Para la distribución se usan funciones peso de acuerdo a la distancia de los puntos a la carga, esto permite usar el método de Transformada Rápida de Fourier reduciendo el costo computacional del cálculo de interacción electrostática [12, 37].

#### 1.4.2. Algoritmo de Verlet

Una vez calculadas las energías potenciales para todos los átomos, podemos obtener la fuerza ejercida sobre cada átomo ( $\mathbf{f}(t)$ ). Paso seguido se lleva a cabo la integración numérica de la segunda ley de Newton (Ecuación 9), para esto se usa generalmente el Algoritmo de Verlet (Ecuación 17) tiene un costo computacional reducido debido a su simplicidad [38].

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m} \Delta t^2 \quad (17)$$

La estimación de la nueva posición va a tener un error del orden  $\Delta t^4$ , donde  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo entre cada cálculo o intervalo de integración. En Dinámica Molecular de átomos se suele usar un intervalo de 1 fs, como explicamos anteriormente en la sección 1.1. Cabe mencionar que este algoritmo no requiere calcular la velocidad para obtener la nueva posición, pero una variante nos permite calcular la velocidad (Ecuación 18) [38].

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (18)$$

## 1.5. Termodinámica estadística

La termodinámica estadística es el vínculo entre las propiedades moleculares individuales y las propiedades macroscópicas, debemos reconocer que estas últimas consideran el comportamiento promedio de un gran número de moléculas. Aunque conozcamos la energía  $E$  de un sistema, es imposible definir cómo esta repartida entre las  $N$  moléculas de este. Un intento de descripción puede ser la descripción de la población de los estados, es decir, la descripción de el número promedio de moléculas ( $n_i$ ) en un estado de energía ( $\epsilon_i$ ). En términos generales, la Mecánica Estadística proporciona una justificación molecular del concepto de temperatura y nos permite relacionar los ordenamientos moleculares con las funciones de estado [39].

Para un sistema de  $N$  moléculas, en cualquier instantese espera  $n_0$  moléculas en el estado de energía  $\epsilon_0$ ,  $n_1$  con  $\epsilon_1$ , y así consecutivamente. Estas poblaciones definen la configuración instantánea del sistema. El peso de configuración ( $W$ ) define de cuántas maneras se puede llegar a una configuración, matemáticamente se expresa como

$$W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots} \quad (19)$$

hay mayor probabilidad de encontrar a los sistemas en configuraciones de mayor peso debido a que estas se pueden formar de mayores maneras. Para hallar la configuración predominante se debe maximizar  $W$ , que es función de  $n_i$ . Al maximizar el peso de configuración, Boltzmann encontró la siguiente distribución

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} \quad (20)$$

donde  $T$  es la temperatura y  $k$  es la constante de Boltzmann. De acuerdo con esta distribución «la temperatura termodinámica es el único parámetro que gobierna las poblaciones más probables de los estados de un sistema en equilibrio térmico» [39]. La distribución de Boltzmann también puede expresarse de la siguiente manera

$$p_i = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{q} \quad (21)$$

donde  $p_i$  es la fracción de moléculas en el estado  $i$  que tiene energía  $\epsilon_i$  ( $p_i = n_i/N$ ) y  $q$  es la función de partición molecular.

$$q = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (22)$$

la función de partición ( $q$ ) es un indicador de la cantidad de estados accesibles por una molécula a la temperatura del sistema. La importancia de esta función radica en que nos permite calcular todas las propiedades termodinámicas de un sistema de partículas (o moléculas) independientes, como se observa a continuación

$$U - U(T = 0) = - \left( \frac{\partial(\ln q)}{\partial \beta} \right)_V \quad (23)$$

$$S = \frac{U - U(T = 0)}{T} + k \ln q \quad (24)$$

$$G - G(T = 0) = -k T \ln q + kTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T \quad (25)$$

siendo  $U$ , energía;  $S$ , entropía;  $V$ , volumen;  $G$ , energía libre de Gibbs; y  $\beta = (kT)^{-1}$ . Una ecuación fundamental en termodinámica estadística también es  $S=kT \ln(W)$ . Lo anterior muestra que todas las variables termodinámicas pueden ser interpretadas de una manera estadística.

En las simulaciones computacionales de sistemas de partículas uno debe escoger las características del sistema a simular. Esto incluye qué conjunto canónico se va a simular, concepto que definimos a continuación. Un conjunto canónico considera un sistema cerrado con volumen, composición y temperatura específicos; y asumimos que este está replicado  $\tilde{N}$  veces considerando que estos sistemas idénticos están en contacto térmico unos con otros de manera que pueden intercambiar energía. Esta colección de repeticiones imaginarias de un sistema con una temperatura común se conoce como conjunto canónico. Es decir, el conjunto canónico tiene  $N$ ,  $V$ ,  $T$  en común. Existen otros conjuntos: el conjunto microcanónico ( $N$ ,  $V$ ,  $E$  común), gran conjunto canónico (potencial( $\mu$ ),  $V$ ,  $T$  común), entre otros. Estos conjuntos también se pueden analizar cuantitativamente tomando en cuenta, solo que en la Ecuación 19  $N$  y  $n_i$  son reemplazados por el número de conjuntos totales ( $\tilde{N}$ ) y el número de conjuntos ( $\tilde{n}_i$ ) en cierto estado energético. Adicionalmente, se usa la función de partición canónica ( $Q$ ), y no la función de partición ( $q$ ), para los cálculos de los parámetros termodinámicos [39].

La dinámica molecular nos permite estudiar la evolución en el tiempo de un sistema de  $N$  partículas en un volumen  $V$ , tomando en cuenta que la energía total es una constante. Todo valor que se calcule se asume igual a los promedios de los conjuntos en un ensamble microcanónico. Sin embargo, para el estudio de otros sistemas puede que se requiera simular otros ensambles, por ejemplo  $NVT$  o  $NPT$ . Para poder simular estos sistemas se usan las ecuaciones de dinámica Lagrangiana. Para tener una temperatura constante se suele usar el termostato de Noseé-Hoover [38] y para mantener una presión constante se puede usar el piston de Langevin [40]. Ambos son aplicables con el software NAMD que se utiliza en este proyecto.



## **2. Hipótesis o Pregunta de Investigación y Objetivos**

### **2.1. Problema de investigación**

No hay un completo entendimiento de las interacciones polímero-CNT, especialmente en sistemas compactos.

### **2.2. Hipótesis**

Es posible construir y caracterizar teóricamente modelos de gran tamaño de nanocompositos de termoplástico-CNT usando técnicas de dinámica molecular.

### **2.3. Objetivos**

#### **2.3.1. Objetivo general**

- Obtener modelos computacionales de nanocompositos de termoplástico-CNT usando las técnicas computacionales de ciclos de templado y de GRID-SMD, y caracterizar computacionalmente los sistemas obtenidos. Proponemos usar poliestireno (PS) y poli (éter éter cetona) (PEEK).

#### **2.3.2. Objetivos específicos**

- Obtener una caja de termoplástico para polímeros de cadena larga.
- Insertar los CNTs en la caja de polímero.
- Obtener información sobre la estructura del sistema.
- Obtener información sobre las interacciones en el sistema.

### 3. Materiales y métodos

#### 3.1. Materiales

- Computadora portátil Lenovo con procesador Intel Core i7 - 2.10 GHz y 8 Gb de RAM.
- Acceso a tiempo de supercomputadora por 1 mes.

#### 3.2. Métodos

- Software para visualizar simulaciones y editar moléculas: Visual Molecular Dynamics (VMD) [41].
- Para realizar las simulaciones computacionales propuestas requerimos un software de dinámica molecular escalable con paso de mensaje paralelo como GROMACS [42], LAMMPS [43] o NAMD [12]. El último sería el más adecuado para desarrollar el protocolo computacional que proponemos, esto es debido a su implementación con el lenguaje Tcl.
- Herramienta TclBC [32] disponible para NAMD para ejercer fuerzas adicionales sobre los átomos.
- Técnica para crear cavidades en la caja de polímero: Grid-steered molecular dynamics (GRID-SMD) [32].
- Para todas las simulaciones se usó el force field CHARMM General Force Field (CGenFF) [44]. Este reproduce las propiedades de polímeros orgánicos. Esta ha sido usado para simular poli(ethilen glicol) diacrilato [45], poli(ácido lactico-*co*-glicólico) [46], poli(N-acriloilglicinamida) [47], y poliethylene tereftalato [26]. Además, CGenFF ha reproducido el módulo de Young de materiales basados en grafeno [48].
- Para el control de temperatura se usó la dinámica de Langevin.
- Para los ensamble NPT se usó el pistón de Langevin para el control de presión [40].
- Cada vez que se cambió la temperatura de una simulación se minimizó el sistema por 10000 pasos.

## 4. Resultados y Discusión

Los resultados que se presentarán a continuación han sido reportados por el autor en la referencia [3], incluyendo un tutorial de la herramienta computacional. El código de la herramienta computacional ha sido publicado en Github <https://github.com/nanocomposite/nnc>.

### 4.1. nanocomposite

Se construyó la herramienta computacional **nanocomposite**, la cual puede ser usada para modelar cajas de polímeros de cadena larga, e insertar estructuras de refuerzo para obtener un modelo de nanocomposito. Los modelos construidos pueden ser usados en simulaciones de Dinámica Molecular. La Figura 2 muestra el diagrama de flujo para construir un nanocomposito usando **nanocomposite**. Se realizaron diversas simulaciones para comprobar el buen funcionamiento de la herramienta computacional, estos esfuerzos se describen a continuación.

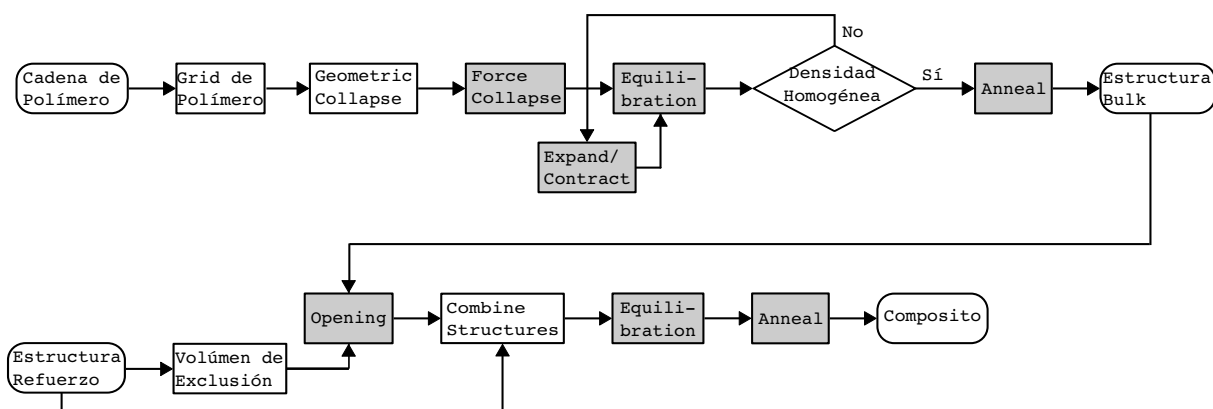


Figura 2: Diagrama de flujo para construir un modelo de nanocomposito usando la herramienta computacional **nanocomposite**. Para los pasos en cajas grises se requiere correr simulaciones de Dinámica Molecular en NAMD. Reproducido con cambio de ref. [3], ver licencia.

**nanocomposite** ha sido escrito en el lenguaje de programación Tcl, que puede ser usado en conjunto con el software de visualización VMD y el software de simulación computacional NAMD. Para detalles sobre VMD y NAMD se pueden visitar los siguientes enlaces:

- <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
- <https://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>

Para instalar **nanocomposite** se deben seguir los siguientes pasos en un sistema operativo Linux

1. Descargar **nanocomposite** en una computadora local:

```
git clone https://github.com/nanocomposite/nnc
```

2. Abrir VMD, seleccionar **Extensions** → **Tk Console** y especificar la localización de **nanocomposite**:

```
lappend :: auto_path $DIR
```

donde \$DIR es el camino al directorio de **nanocomposite** en la computadora

3. Cargar **nanocomposite**:

```
package require nanocomposite
```

Una vez cargado, las diferentes rutinas pueden ser llamadas usando el prefijo **nnc** de la siguiente manera:

**nnc** *comando* [ *opciones* ]

**nanocomposite** provee los siguientes cuatro comandos:

- *randomGrid* : construye grids de estructuras orientadas aleatoriamente.
- *geoCollapse* : colapso de las estructuras usando traslaciones y rotaciones.
- *phantomVolume* : genera una grid de exclusión.
- *namdConfiguration* : crea un archivo de configuración de NAMD para llevar a cabo simulaciones de Dinámica Molecular.

Cada comando de **nanocomposite** tiene diferentes opciones. Por ejemplo, *geoCollapse* puede ejecutarse usando solamente traslaciones (Figura 3a), o usando traslaciones y rotaciones (Figura 3b) con la opción `-scanAngle`. Para la última opción se obtiene un sistema más compacto pero con mayor cantidad de cálculos. Uno puede escoger entre un algoritmo rápido de 20 minutos solo para traslaciones; o uno de 2 horas usando traslaciones y rotaciones. Estos tiempos fueron obtenidos al usar una laptop Lenovo con un procesador Intel® Core i7 - 2.10 GHz, 8 GB de RAM, y Linux Ubuntu 18.02.

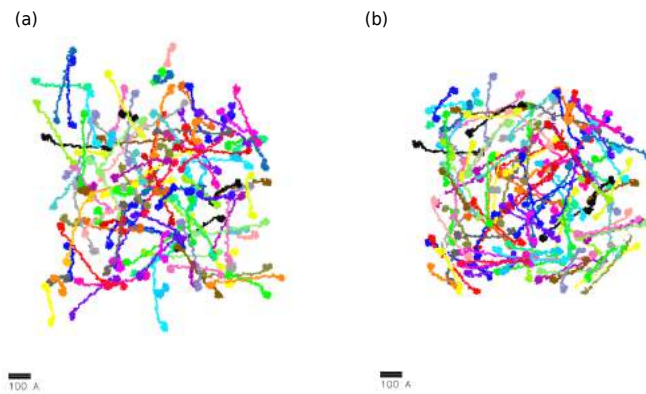


Figura 3: Resultados del algoritmo *geoCollapse* con traslaciones (a), y traslaciones y rotaciones (b). En ambos casos hay por lo menos 10 Å de espacio vacío entre las moléculas. Barras miden 100 Å. Tomado de ref. [3], ver licencia.

En la Figura 4 se observan ejemplos de polímeros que se han usado en este trabajo para comprobar el buen funcionamiento de **nanocomposite**. Explicaremos el resultado obtenido con cada uno de los comandos de la herramienta computacional. Se deben seguir el diagrama de flujo en la Figura 2.

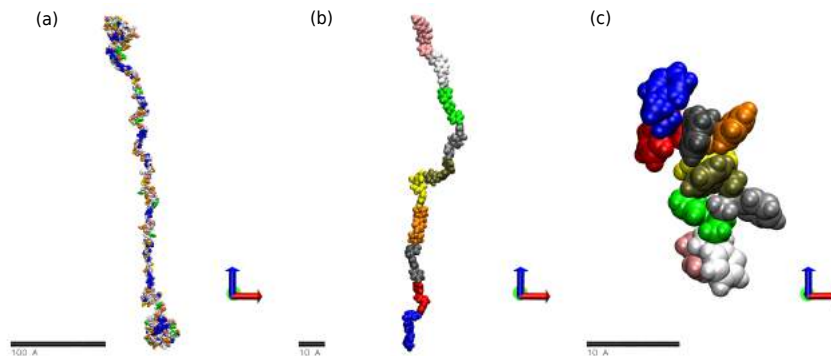


Figura 4: Ejemplos de polímeros que pueden ser usados para construir nanocompositos. Las cadenas están centradas en el origen y alineadas al eje z (línea azul). Cada color representa un residuo del polímero. (a) Proteína de seda de araña (Sp1) tiene 593 aminoácidos y mide  $\approx 350$  Å. Barra mide 100 Å. (b) Poli (éter éter cetona) con 10 residuos mide  $\approx 127$  Å. Barra mide 10 Å. (c) Poliestireno con 10 residuos mide  $\approx 23$  Å . Barra mide 10 Å. Tomado de ref. [3], ver licencia.

#### 4.1.1. randomGrid

Comando:

```
nnc randomGrid [ opciones ]
```

Options:

- psf : archivo de estructura, PSF
- coord : archivo de coordenadas, PDB o COOR
- lengthGrid : distancia entre los puntos de la grid en Å
- iGrid : número de repeticiones del polímero en el eje X (entero)
- jGrid : número de repeticiones del polímero en el eje Y (entero) (integer)
- kGrid : número de repeticiones del polímero en el eje Z (entero) (integer)
- seed : valor seed (semilla) para generar ángulos aleatorios usados en la distribución de polímeros. Valor por defecto: número de proceso actual (pid)
- outName : Nombre de los archivos a generar

Este comando crea una grid cúbica de estructuras aleatoriamente orientadas. La distancia entre polímeros es establecida con la opción `-lengthgrid`. El número de repeticiones en las direcciones X, Y y Z se definen con `-iGrid`, `-jGrid` y `-kGrid`; respectivamente. El valor en `-seed` inicia un número aleatorio para las rotaciones.

En la consola Tk de VMD tipeamos el siguiente comando:

```
package require nanocomposite

nnc randomGrid-psf Sp1,300K.psf \
    -coord Sp1,300K.pdb \
    -lengthGrid 400 \
    -iGrid 5 \
    -jGrid 5 \
    -kGrid 5 \
    -outName grid5x5x5
```

Se van a generar 3 archivos: `grid5x5x5.psf`, `grid5x5x5.coord` and `grid5x5x5.rp`. Los dos primeros corresponden a los archivos de estructura y coordenadas para la grid de seda de araña (Figura 5a). Las opciones `-psf` and `-coord` son usadas para seleccionar los archivos de estructura y coordenadas de la seda de araña. La distancia entre cada polímero adyacente es 400 Å (option `-lengthGrid`). El polímero mide 350 Å, por lo tanto es conveniente que el espacio entre cadenas sea mayor a la longitud del polímero. Así se evitan colisiones entre cadenas al rotar. Como se escogió 5 repeticiones en cada eje, se formaron 125 cadenas de polímero.

El comando *randomGrid* usa los ángulos de euler para las rotaciones, cada vez que se trasladan los polímeros estos puntos de referencia cambian. Los puntos de referencia son guardados en el archivo `grid5x5x5.rp`. Cabe mencionar que para llevar a cabo las rotaciones se usan ángulos de Euler.

## 4.1.2. geoCollapse

Comando:

```
nnc geoCollapse [ opciones ]
```

Opciones:

-psf : archivo de estructura, PSF

-coor : archivo de coordenadas, PDB o COOR

-outName : nombre de los archivos a generar

-rp : archivo con puntos de referencia usado para rotaciones. Se generó con *randomGrid* en la sección 4.1.1.

-gapLength : distancia mínima entre polímeros durante el colapso de polímero hacia el centro. Valor por defecto: 10 Å.

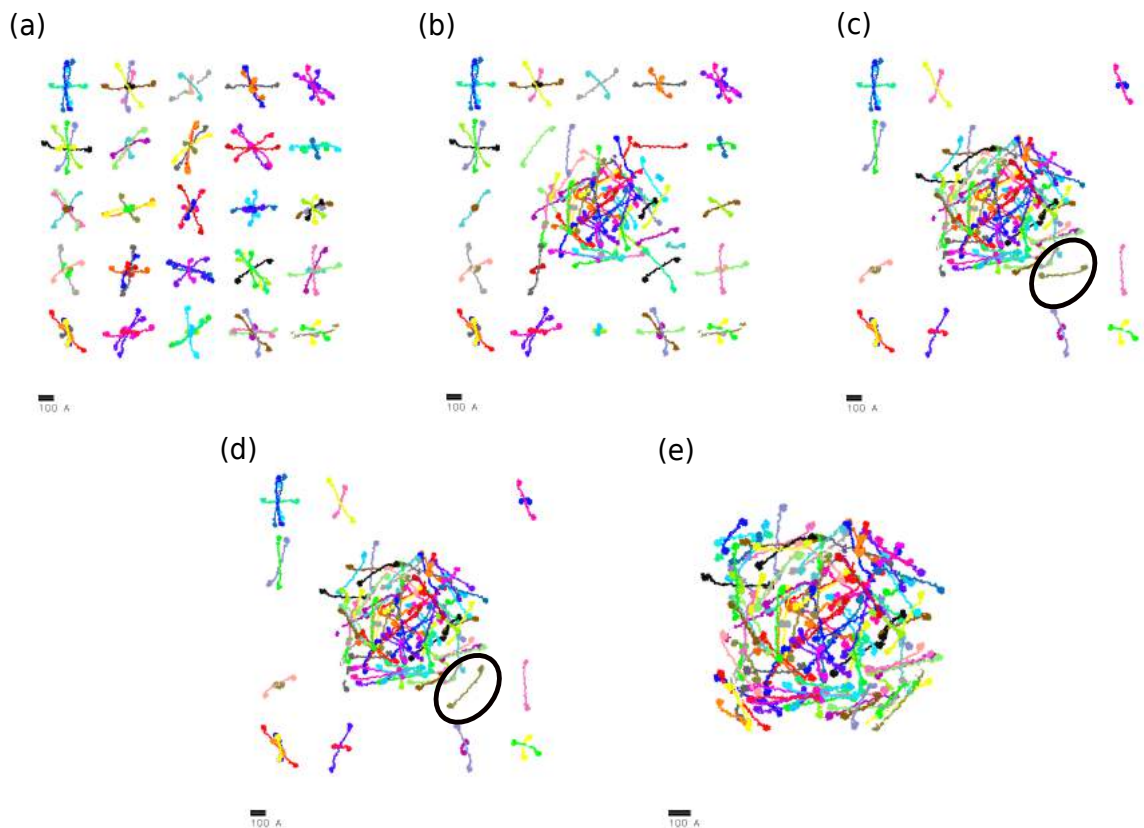


Figura 5: Colapso de polímeros hacia el origen con *geoCollapse*. (a) grid 5x5x5 de proteína de seda de araña, obtenida con *randomGrid*. (b), (c) y (d) son imágenes de *geoCollapse* en acción, y (e) es el resultado final. Barras miden 100 Å. Tomado de ref. [3], ver licencia.

-scanAngle : paso de rotación de ángulos para encontrar la orientación adecuada para el siguiente movimiento. Ángulos en grados sexagesimales. Valor por defecto: -1 (sin rotaciones).

-vortexPoint : Punto hacia el cual se van a dirigir las moléculas (vórtice). Valor por defecto: {0 0 0}.

-trj : guardar trayectoria. Si no es especificado solo se guardará el último fotograma de la simulación (Figura 5e).

Para generar una caja de polímero compacto, la grid de polímeros creada con *randomGrid* debe colapsarse hacia un punto con *geoCollapse*. *geoCollapse* calcula el espacio vacío alrededor de cada polímero, mueve el polímero hacia el punto determinado por *-vortexPoint*, y rota el polímero en caso esté bloqueado de seguir moviéndose, y se repiten los anteriores dos pasos. Se considera que el polímero está bloqueado cuando hay átomos dentro de la distancia definida por *-gapLength*.

La Figura 5 se muestra a *geoCollapse* trabajando. El colapso de la grid hacia el vórtice {0 0 0} comienza con las cadenas poliméricas más cercanas al centro. Si se usa un ángulo con la opción *-scanAngle*, se gira la molécula en pasos del ángulo definido hasta encontrar espacio vacío, o hasta dar una vuelta. Se puede observar la rotación de un polímero en la Figura 5c y d. En la Figura 5e la distancia entre cada polímero es de por lo menos 10 Å, esta distancia se estableció con *-gapLength*.

Para generar la estructura final (Figura 5e) se usaron los archivos creados en la anterior sección (*grid5x5x5.coor*, *grid5x5x5.psf* y *grid5x5x5.rf*). So movieron las cadenas poliméricas hacia el origen de coordenadas con el siguiente código

```
package require nanocomposite

set psfFile "grid5x5x5.psf"
set pdbFile "grid5x5x5.pdb"
set rpFile "grid5x5x5.rf"

nnc geoCollapse -psf $psfFile \
               -coor $pdbFile \
               -rp $rpFile \
               -gapLength 10 \
               -scanAngle 30 \
               -outName aggregateGRID
```

En la Figura 3 se observa que el agregado de polímeros es más compacto cuando se usan rotaciones. Mientras menor sea el ángulo de rotación se debe obtener una esfera más compacta,



pero a un mayor costo computacional.

Para construir el modelo de polímero compacto (polímero bulk) es necesario ejecutar Force Collapse, que consiste en correr simulaciones de Dinámica Molecular (Figura 2). Este se describe en la sección 4.1.4

### 4.1.3. Phantom Volume

Comando:

```
nnc phantomVolume [ opciones ]
```

Opciones:

-psf : archivo de estructura, PSF

-coor : archivo de coordenadas, PDB o COOR

-outName : nombre de los archivos a generar

-within : distancia que se cubre alrededor de la molécula. Valor por defecto: 5 Å

-dxRes : resolución de la grid de exclusión. Valor por defecto : 2 Å

*phantomVolume* crea un archivo DX que contiene una grid de exclusión. Este archivo es usado en el paso de apertura o paso Opening (Figura 2), para crear una cavidad en el modelo de polímero compacto (sección 4.1.7).

Se creó una grid de exclusión en base a un nanotubo de carbono, usando los siguientes comandos

```
package require nanocomposite
```

```
nnc phantomVolume -psf CNT.psf -coor CNT.pdb -within 10.0 -outName CNT
```

Se generó el archivo CNT.dx (Figura 6a). Cada punto de la grid tiene un valor asignado, estos son mayores al centro y menores a los extremos. Este gradiente definirá la fuerza aplicada sobre los átomos para formar la cavidad. El código está basado en un trabajo previo [49].

Las opciones -psf y -coor especifican la estructura de partida para la grid. Los bordes de la grid están determinados con la opción -within. La grid de la Figura 6a comprende una región de 10 Å de distancia al nanotubo de carbono. La resolución de la grid es 2 Å, es decir, esta es la distancia entre cada punto de la grid. El centro del nanotubo está cubierto por la grid, si usamos

un menor valor en `-within` podemos obtener una grid hueca. La grid en la Figura 6a fue obtenida con el siguiente código

```
nnc phantomVolume -psf CNT.psf \  
                  -coor CNT.pdb \  
                  -within 2,0 \  
                  -outName CNT-2
```

#### 4.1.4. Force Collapse

*forcecollapse* requiere correr simulaciones de Dinámica Molecular, el código descrito a continuación está basado en TclBC forces [32] y es usado para generar los archivos de configuración que permitirán correr la simulación con el software NAMD.

Para evitar tiempos largos de simulación se construyó una grid 3x3x3 de una cadena de 10 monómeros de Poliestireno (PS) con *Random Grid*. Se agregaron los polímeros en el origen de coordenadas usando *geoCollapse*, y se obtuvo la estructura en la Figura 7a. Se siguieron agregando los polímeros con *forcecollapse* hasta obtenerse la estructura de la Figura 7b.

La simulación *forcecollapse*, que comienza del resultado de *geoCollapse*, consiste en jalar con una fuerza constante los átomos de carbono fuera de una caja definida en dirección del origen de coordenadas. Este paso incrementa la densidad del modelo, la alta temperatura (700 K)

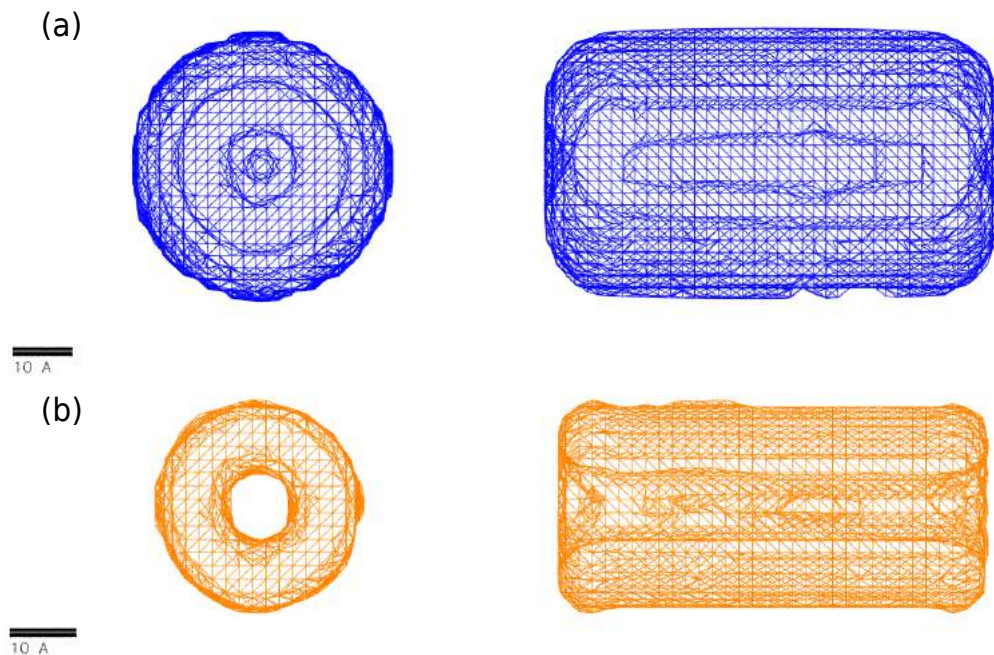


Figura 6: Grids de exclusión generadas con *phantomVolume*. Visualización con VMD de la vista frontal (izquierda) y lateral (derecha). Las grids abarcan una región de (a) 10 Å y (b) 5 Å alrededor del CNT. Barras miden 10 Å. Tomado de ref. [3], ver licencia.

evita que las cadenas de polímero se plieguen o entrelacen excesivamente. Para definir la caja se asumen que nuestro modelo compacto de polímero tiene una densidad de  $1 \text{ g cm}^{-3}$  (usual para polímeros orgánicos), a partir de la masa del sistema se haya el volumen con el cual se calculan las aristas del cubo que contendría al polímero. Solamente se seleccionan los átomos de carbono fuera de la caja definida y se aplica una fuerza constante en dirección del centro de la caja (usamos  $\{0\ 0\ 0\}$ ), la selección se actualiza cada cierto número de pasos. Para obtener el archivo de configuración para la simulación ejecutamos el siguiente código

```
package require nanocomposite

nnc namdConfiguration -type forcecollapse \
    -coor aggregateGRID.pdb \
    -psf PS3x3x3.psf \
    -par par_PNC.prm \
    -outName forcecol \
    -temp 700 -minsteps 10000 \
    -runsteps 400000 \
    -cteForce 0,072 \
    -numConfFiles 10
```

La simulación se corre usando NAMD. Se corre el sistema a 700 K por 0.4 ns, y se va a aplicar

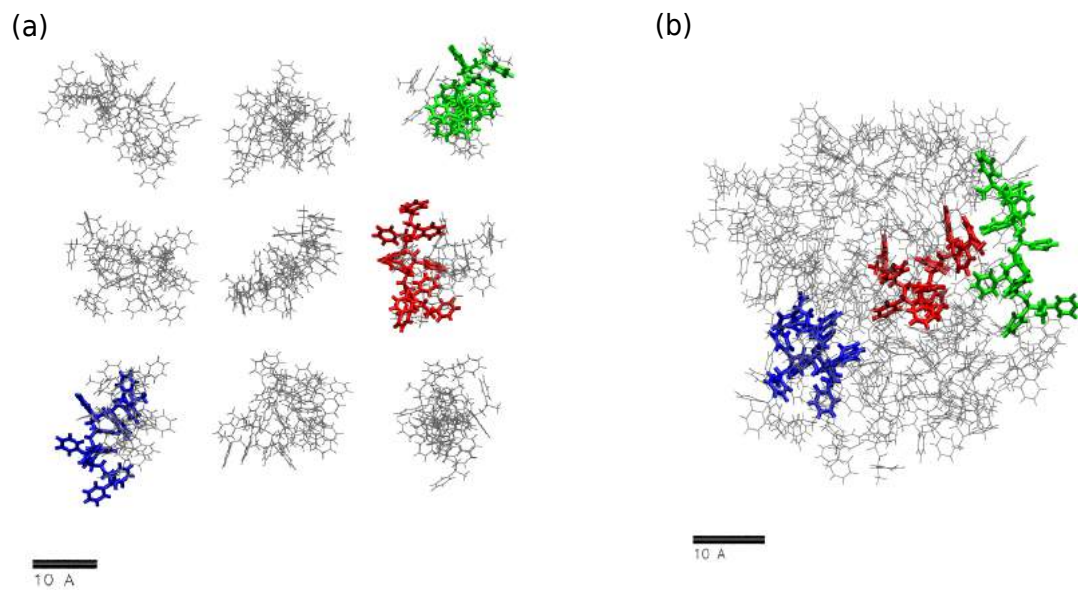


Figura 7: *Force Collapse* para PS. Se observa el cambio de la posición de los polímeros coloreados al inicio (a) y fin (b) de la simulación. (a) El frame inicial es el resultado de *geoCollapse*. Barras miden 10 Å. Tomado de ref. [3], ver licencia.

una fuerza de 5 pN (-cteForce 0.072 , 1 pN equivalente a  $0.0144 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ , unidades usadas en NAMD) a los átomos fuera de la caja definida. No hubo necesidad de reiniciar la simulación y se obtuvo un volumen constante al final de la simulación. En la Figura 7b se observa que la estructura no tiene forma de caja, hay cadenas que salen de la caja definida debido a la alta temperatura usada (700 K) que mantiene al polímero fluido. En la Figura 8b se observa a varias cadenas de Poli (éter éter cetona) luego de *forcecollapse*, se nota que hay mayor entrelazamiento entre cadenas para este polímero de mayor longitud. Para sistemas con cadenas largas es posible que haya un mayor entrelazamiento luego de *forcecollapse*.

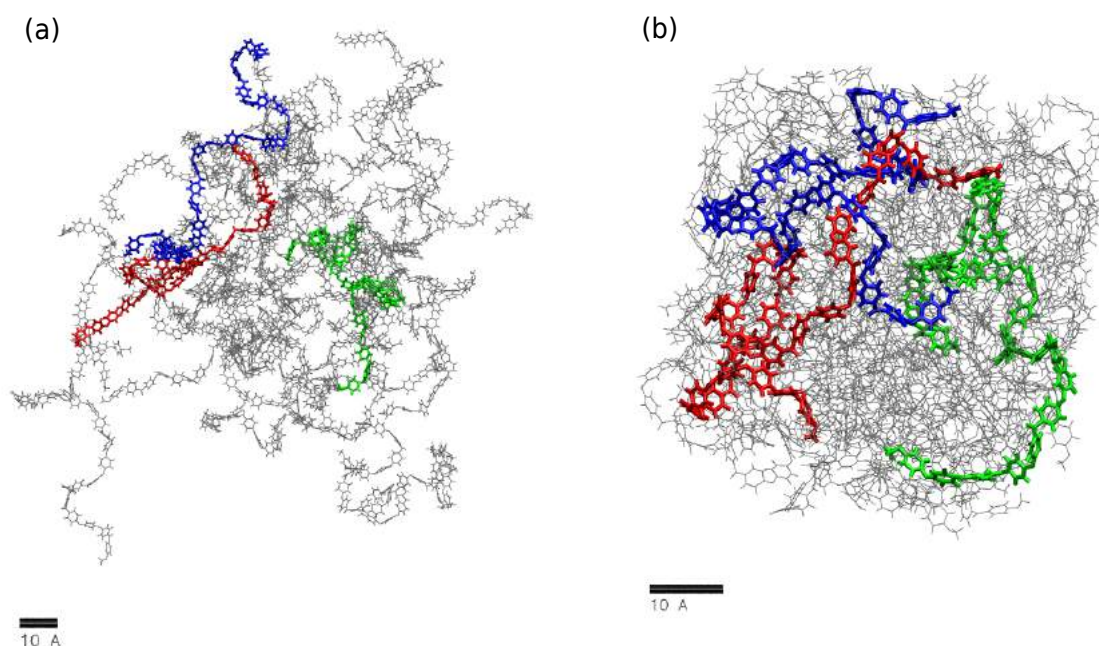


Figura 8: Force Collapse para PEEK. Se observa el cambio de la posición de los polímeros coloreados al inicio (a) y fin (b) de la simulación. Barras miden 10 Å. Tomado de ref. [3], ver licencia.

#### 4.1.5. Equilibración 1

Luego de *forcecollapse* se debe equilibrar el sistema. Para esto se simula un ensamble NVT partiendo de la estructura obtenida en *forcecollapse* (Figura 2). Para crear los archivos de configuración para la simulación se ejecutan los siguientes comandos

```
package require nanocomposite

nnc namdConfiguration -type equilibration \
    -coor aggregateGRID.pdb \
    -psf PS3x3x3.psf \
    -outName equilibrate \
```

```

-temp 700 \
-runsteps 300000 \
-par ../../common/par_PNC.prm \
-minsteps 10000 \
-prevConf forcecol,001.restart \
-numConfFiles 10 \
-ensemble NVT \
-a calculate

```

Con los archivos de configuración se corrió un ensamble NVT a 700 K por 0.3 ns que partió de los archivos de *forcacollapse*. Como se va a correr una simulación periódica necesitamos las dimensiones de la caja unitaria, para eso usamos la opción `-a calculate` que halla los puntos extremos de la estructura para definir la celda unitaria. Hubo convergencia de energía y volumen luego de 2 ns de simulación (se tuvo que reiniciar). La trayectoria mostró que se lograron llenar espacios vacíos en la celda periódica. Como no se observó entrelazamiento entre cadenas, no son necesarios los pasos de Expansión/Contracción (Figura 2).

#### 4.1.6. Annealing 1

El annealing o templado consiste en varias simulaciones de ensamble NPT a temperaturas decrecientes. Una vez equilibrado el sistema se reinició la simulación con una temperatura disminuida en 100 K. Al final del templado se obtiene el modelo de polímero compacto o polímero bulk. Para generar los archivos de configuración para las simulaciones en NAMD usamos los siguientes comandos

```

package require nanocomposite

nnc namdConfiguration -type equilibration \
    -coor aggregateGRID.pdb \
    -psf PS3x3x3.psf \
    -outName ann700 \
    -par par_PNC.prm \
    -temp 700 \
    -minsteps 10000 \
    -runsteps 1000000 \
    -prevConf equilibrate,000.restart \
    -numConfFiles 10 \
    -ensemble NPT \
    -wrap 1

```



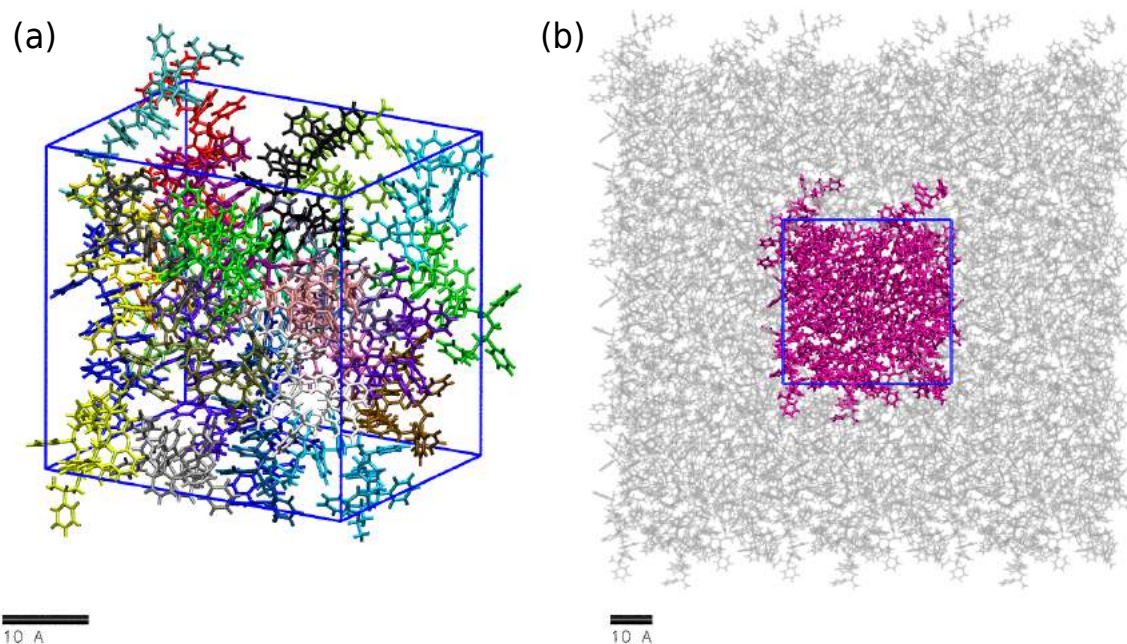


Figura 9: Polímero bulk de PS. Este es el sistema que se obtiene luego de las simulaciones de templado. La caja azul representa la celda periódica. (a) Los polímeros llenan la celda periódica, cada cadena de un color diferente. (b) El sistema (morado) con imágenes periódicas en  $\pm x$  y  $\pm y$  (gris). Barras miden 10 Å. Tomado de ref. [3], ver licencia.

Este script permite crear varios archivos que permiten reiniciar las simulaciones sin necesidad de realizar cambios en los archivos de configuración. En total, se corrieron 2 ns a 700 K, se observó convergencia de energía y volumen. También se simuló a 600 K, 500 K, 400 K y 300 K por 2ns, cada una. Para todas se obtuvo convergencia de volumen y energía. Para confirmar homogeneidad de densidad en el modelo final (a 300 K) se calculó la densidad de todo el modelo y de un cubo con mitad de volumen centrado en el origen. Se obtuvo  $0.98 \text{ g cm}^{-3}$  y  $0.97 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivamente, es decir nuestro protocolo nos permite obtener modelos compactos de polímero con densidad homogénea. En efecto, no fueron necesarios pasos adicionales para asegurar la homogeneidad de la densidad. El modelo de polímero compacto se puede observar en la Figura 9, también conocido como el polímero bulk o fusión de polímero (Figure 2).

#### 4.1.7. Opening

Este paso requiere usar la grid de exclusión a partir de CNT creada a partir de un CNT de 10 Å de largo y 10 Å de radio (sección 4.1.3) para abrir una cavidad en modelo de polímero compacto. Nos basamos en un método que encaja estructuras en mapas de microscopía electrónica [49].

Corrimos una simulación de GRID-SMD (GSMD) con la grid de exclusión, en esta simulación se abrió una cavidad en medio del polímero bulk. Primero se crearon los archivos de configuración con el comando

```
package require nanocomposite
```

```
nnc namdConfiguration -type grid \  
                    -coor aggregateGRID.pdb \  
                    -psf PS3x3x3.psf \  
                    -par par_PNC.prm \  
                    -outName opening \  
                    -temp 600 \  
                    -prevConf ann300,001.restart \  
                    -minsteps 10000 \  
                    -runsteps 2000000 \  
                    -gridforcefile PSgrid.gforce \  
                    -gridforcepotfile CNT-inner.dx \  
                    -numConfFiles 10
```

Los archivos creados permiten correr ensambles NPT a 600 K por 1 ns. La simulación se comienza del modelo alineado a 300 K de la anterior sección (ann300.001.restart.xsc, ann300.001.restart.vel y ann300.001.restart.coor). Las fueras aplicadas a los átomos de carbono de la columna del polímero para alejarlos de la zona de exclusión. La Figura 10 muestra la formación de la cavidad en el modelo de PS. Encontramos el fotograma más indicado para insertar el nanotubo de carbono (CNT) en la estructura, en este (Figura 10c) no había colisión entre nanotubo y polímero. Finalmente, se unieron las estructuras con `psfgen`, para terminar el nanocomposito se debe equilibrar y alinear el nuevo sistema.

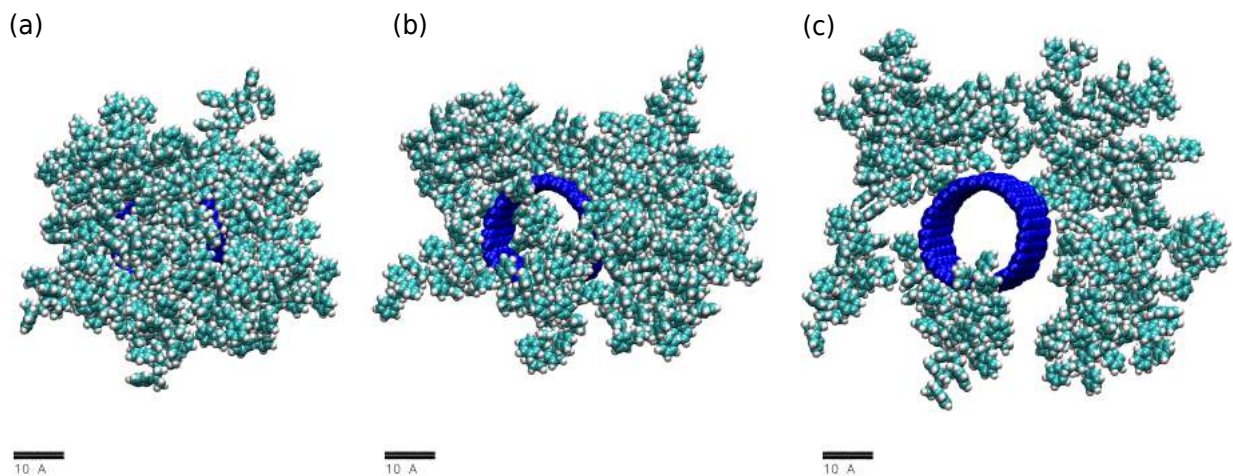


Figura 10: Opening. Cada imagen muestra un fotograma del proceso de formación de la cavidad en combinación con un CNT. (a) Fotograma inicial. En (b) y (c) notamos la cavidad en medio del sistema. Barras miden 10 Å. Tomado de ref. [3], ver licencia.

#### 4.1.8. Equilibración 2

En esta sección equilibramos el nanocomposito generado en la anterior sección. La principal diferencia entre esta sección y la sección 4.1.5 es el uso de Harmonic Restraints (Restricciones armónicas) para fijar la posición del CNT. Este método consiste en aplicar una fuerza proporcional a la distancia entre el átomo y la posición deseada.

Se generaron los archivos de configuración con el siguiente comando:

```
package require nanocomposite

nnc namdConfiguration -type equilibration \
    -coord PS-inNT.pdb \
    -psfPS-inNT.psf \
    -outName equi02 \
    -temp 500 \
    -runsteps 1000000 \
    -par par_PNC.prm \
    -numConfFiles 10 \
    -ensemble NPT \
    -xsc opening,000.restart.xsc \
    -hrestraint.pdb
```

Los archivos creados se usaron para correr la equilibración. Como no habían archivos de donde reiniciar la simulación, solo se usó el archivo XSC del paso Opening (-xsc opening,000.restart.xsc). Se simuló un ensamble NPT a 500 K por 1 ns, es conveniente usar presión constante para llenar los espacios vacíos luego de la inserción del CNT. Se obtuvo convergencia de energía y volumen.

#### 4.1.9. Annealing 2

El último paso para construir el nanocomposito es correr simulaciones de templado. Partiendo de la equilibración anterior se corrieron ensambles NPT a 400 K y 300K por 2 ns, cada uno. Se obtuvo convergencia de volumen, energía y Root Mean Square Deviation (RMSD) para el último ns. En la Figura 11 se observa que el polímero llenó el lumen del CNT. Se obtuvo una densidad de  $1.00 \text{ g cm}^{-3}$ . Todo lo expuesto anteriormente muestra que la herramienta computacional **nanocomposite** permite construir nanocompositos.



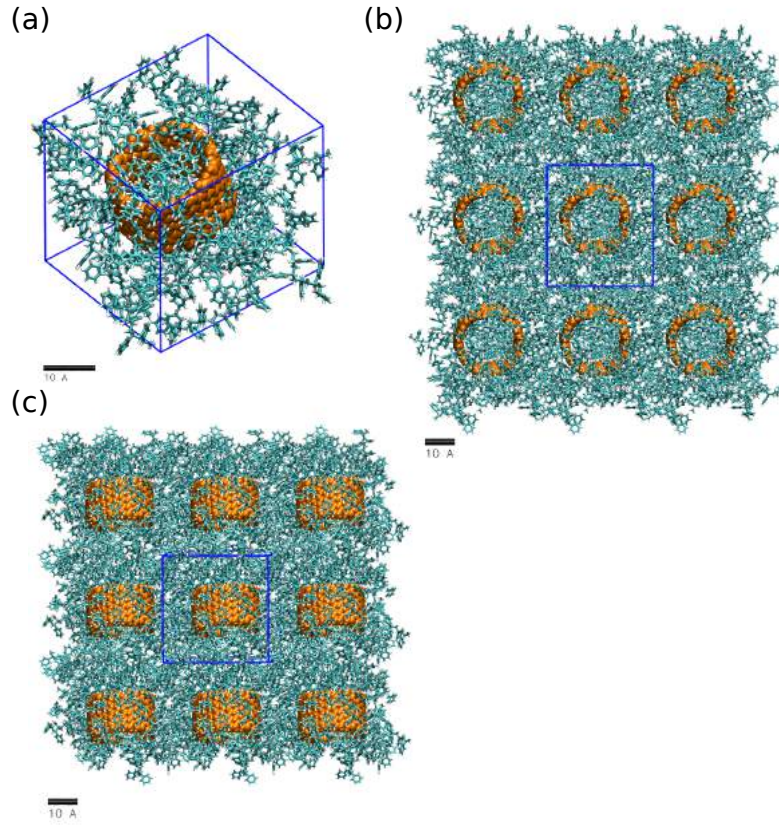


Figura 11: Nanocomposito PS-CNT. Caja periódica en azul. (a) El nanocomposito y la caja periódica. (b) Vista superior (eje  $z$ ) de las imágenes periódicas  $\pm x$  y  $\pm y$ . (c) Vista lateral de las imágenes periódicas  $\pm x$  y  $\pm z$ . Barras miden 10 Å. Tomado de ref. [3], ver licencia.

#### 4.1.10. Expand

Con las cadenas de Poliestireno de 10 monómeros construimos el modelo de nanocomposito. Debido a que las cadenas son cortas no hubieron mayores dificultades en que el polímero llene la caja periódica. Sin embargo, puede que con polímeros de cadena larga esto no ocurra. Si el sistema no tiene una densidad homogénea se van a requerir los pasos adicionales *Expand* y *Contract* (Figura 2). Para comprobar el funcionamiento correcto, se aplicarán estos pasos a un sistema de Poli (éter éter cetona) (PEEK). Luego de crear la grid  $3 \times 3 \times 3$ , ejecutar *geoCollapse* y equilibrar por 1 ns; observamos que no se logró llenar los vacíos en la celda periódica. En vez de continuar con la equilibración llevamos a cabo *Expand* (esta sección) y *Contract* (siguiente sección).

En *Expand* se aplican fuerzas a los átomos al interior de una caja definida, las cuales son proporcionales a la distancia desde el centro de la caja. El lado de la caja cúbica se define como  $L_{\text{expand}}$ .

$$L_{\text{expand}} = L_{\text{PBC}} - L_{\text{free}} \quad (26)$$

$L_{\text{PBC}}$  es la longitud de la celda periódica y  $L_{\text{free}}$  es 10 Å. La fuerza ( $\mathbf{f}_{\text{out}}$ ) está orientada al exterior

de la caja y es aplicada a todos los átomos de carbono dentro del cubo interno.

$$\mathbf{f}_{\text{out}} = f_e \frac{2 \mathbf{d}_{c2c}}{L_{\text{expand}}}, \quad (27)$$

donde  $f_e$  en 2 pN (valor recomendado) y  $\mathbf{d}_{c2c}$  es el vector distancia desde el centro de la caja hasta la posición del átomo.  $\mathbf{f}_{\text{out}}$  es de mayor magnitud donde hay más espacio vacío (bordes) y de menor magnitud en el centro de la caja que es de alta densidad. El parámetro  $L_{\text{free}}$  especifica una región cerca a los bordes en la cual  $\mathbf{f}_{\text{out}}$  es cero, previniendo que cambien de dirección cuando los átomos crucen la celda periódica. La simulación de expansión se lleva a cabo a volumen constante (NVT) para evitar que se agrande la celda periódica debido a las fuerzas aplicadas. Los archivos de configuración se crean con los siguientes comandos:

```
package require nanocomposite

nnc namdConfiguration -type expand \
    -coord ../../common/aggregateGRID.pdb \
    -psf ../../common/PEEK3x3x3.psf \
    -par ../../common/par_PNC.prm \
    -outName expand \
    -prevConf equip01,002.restart \
    -temp 700 \
    -dWall 40 \
    -fe 0,072 \
    -runsteps 200000 \
    -minsteps 10000
```

Se corrió la simulación con los archivos de configuración creados, un ensamble NVT, por 0.5 ns a 500 K. Usamos un valor de 5 pN (1 pN equivalente a  $0.0144 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ , unidades usadas en NAMD) para  $f_e$  en la ecuación 27. En la simulación se define una caja interna de 40 Å de lado (-dWall) y se aplicó una fuerza a todos los átomos de carbono al interior de la caja según la ecuación 26 en un intento para disminuir la densidad al centro del sistema. En la trayectoria de la simulación se observó una cavidad en el centro del sistema. El valor de  $f_e = 5$  pN es alto, deben usarse menores valores para evitar cambios drásticos en la estructura.

#### 4.1.11. Contract

Este paso consiste en aplicar fuerzas a los átomos dentro de una esfera en dirección del centro de la caja, este paso se ejecuta luego de *Expand*. La región esférica tiene un radio de  $0.35 * L_{\text{PBC}}$  centrado en el centro de la caja de polímero. Se aplica una fuerza de 1 pN (recomendado) a todos los átomos de carbono al interior de la región. Esta simulación consiste en un ensamble NPT que permite contracción de la celda periódica. Se crean los archivos de configuración con

el siguiente código

```
package require nanocomposite

nc namdConfiguration -type contract \
    -coord ../common/aggregateGRID.pdb \
    -psf ../common/PEEK3x3x3.psf \
    -par ../common/par_PNC.prm \
    -outName contract \
    -prevConf expand,002.restart \
    -temp 600 \
    -minsteps 10000 \
    -runsteps 200000 \
    -radSquare 332,0 \
    -cteForce 0,0432 \
    -numConfFiles10
```

Al correr la simulación a 600 K por 0.5 ns partiendo de la simulación de *Equilibration* se obtiene un sistema compacto, ahora sin cavidades. Para evaluar si el sistema obtenido es homogéneo es necesario correr una equilibración NPT primero (Figura 2).

Hasta este punto hemos evaluado lo que la herramienta computacional **nanocomposite** funciona según lo esperado. El siguiente paso es construir modelos de nanocompositos de gran tamaño.

## 4.2. Modelos de nanocompositos

Utilizamos **nanocomposite** para construir modelos de nanocompositos previamente sintetizados a partir de Poliestireno (PS) con CNTs [50] y Poli (éter éter cetona) (PEEK) con CNTs [51, 52] (Figura 12). Primero se construyeron las cajas de polímero y luego se insertaron CNTs de doble pared de 2 nm de diámetro, dando concentraciones de 10% en peso para ambos sistemas. Todos los sistemas tienen 125 cadenas poliméricas de 100 monómeros cada una. Nuestros modelos son comparables en tamaño con los modelos más grandes de nanocompositos que se han simulado ( $8.3 \times 10^5$  átomos) [18]

Todas las simulaciones se llevaron a cabo con el software NAMD. Se usó la siguiente configuración: 1 fs de timestep; interacciones de corto alcance (van der Waals y electrostáticas) se calcularon con cutoff (corte) de 1.2 nm con una switching distance de 1.0 nm. Para sistemas periódicos, se calculó las interacciones electrostáticas a grandes distancias con el método Particle Mesh de Ewald con una densidad de grid de  $1 \text{ \AA}^{-3}$ . Las minimizaciones utilizan un método implementado de gradiente conjugado en NAMD. Las simulaciones de Dinámica Molecular de ensambles NVT se mantienen a temperatura constante con el termostato de Langevin. Para los ensambles NPT se mantiene una presión de 1 atm y temperatura constante con el pistón de Nosé-Hoover Langevin. Toda simulación a temperaturas mayores a 300 K están precedidas por una minimización.

En el Cuadro 1 se muestra la campaña de simulación para construir los modelos de nanocomposito en la Figura 12. Se le asignó un código a cada sistema obtenido al final de la simulación. Las cajas de polímero de PS y PEEK a 300 K corresponden a S9 y E9, respectivamente. PS+CNT corresponde a SC07 y PEEK+CNT corresponde a EC12, ambos a 300 K. Estos son los sistemas que analizaremos posteriormente.

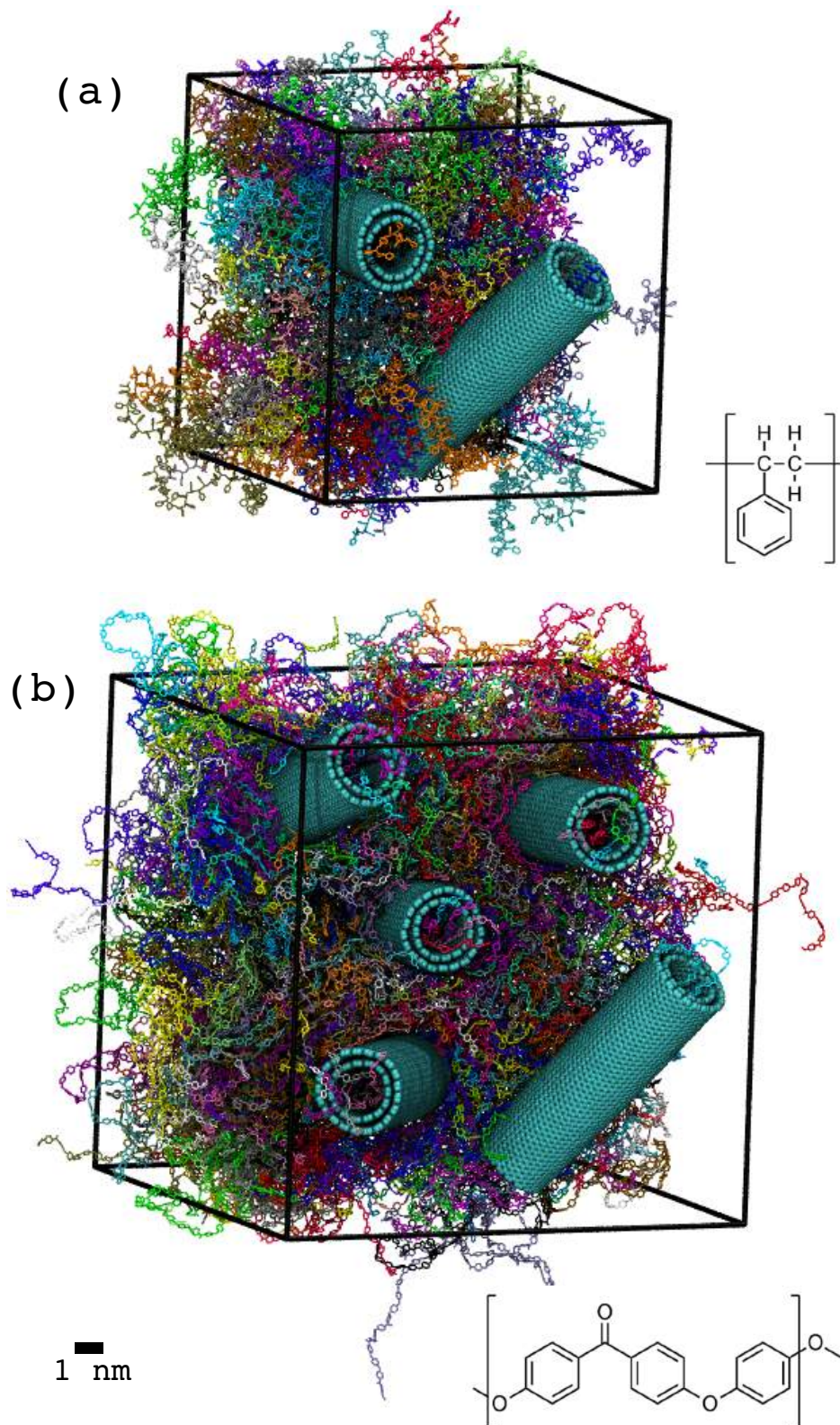


Figura 12: Modelos de nanocompositos construidos con **nanocomposite**. (a) PS+CNT y (b) PEEK+CNT. Cada color representa una cadena diferente. CNTs en cian. los bordes negros representan las celdas periódicas de los sistemas. Se muestra la unidad monomérica para cada nanocomposito. La barra mide 1 nm y aplica a ambos modelos. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

Código	Estructura Inicial	Estructura Refuerzo	Tipo de Simulación	Fuerzas usuario-definidas	Ensamble	Temp. (K)	# Átomos ( $\times 1000$ )	Celda (nm $\times$ nm $\times$ nm)	Tiempo (ns)
S1	Geo. Coll.	–	Force Coll.	TclBC	Non Per.	1000	201	–	2.00
S2 <sup>a</sup>	S1	–	Equil.	–	NPT	1000	201	17.0 $\times$ 17.0 $\times$ 17.0	0.30
S3	S1	–	Expand	TclBC	NVT	1000	201	17.0 $\times$ 17.0 $\times$ 17.0	0.35
S4	S3	–	Equil.	–	NPT	600	201	13.8 $\times$ 13.8 $\times$ 13.3	15.00
S5	S4	–	Anneal	–	NPT	700	201	14.7 $\times$ 14.4 $\times$ 13.6	5.00
S6	S5	–	Anneal	–	NPT	600	201	14.4 $\times$ 13.6 $\times$ 13.0	2.00
S7	S6	–	Anneal	–	NPT	500	201	14.0 $\times$ 13.3 $\times$ 12.8	2.00
S8	S7	–	Anneal	–	NPT	400	201	13.8 $\times$ 13.1 $\times$ 12.5	2.00
S9	S8	–	Anneal	–	NPT	300	201	13.6 $\times$ 12.9 $\times$ 12.3	130.00
E1	Geo. Coll.	–	Force Coll.	TclBC	Non Per.	1000	426	–	4.00
E2 <sup>a</sup>	E1	–	Equil.	–	NPT	1000	426	22.4 $\times$ 22.4 $\times$ 22.4	0.40
E3	E1	–	Expand	TclBC	NVT	1000	426	22.4 $\times$ 22.4 $\times$ 22.4	0.50
E4	E3	–	Contract	TclBC	NPT	700	426	18.4 $\times$ 19.2 $\times$ 17.7	1.40
E5	E4	–	Equil.	–	NPT	700	426	17.9 $\times$ 19.0 $\times$ 18.0	5.00
E6	E5	–	Anneal	–	NPT	600	426	17.5 $\times$ 18.5 $\times$ 17.4	2.00
E7	E6	–	Anneal	–	NPT	500	426	17.1 $\times$ 18.1 $\times$ 17.2	2.00
E8	E7	–	Anneal	–	NPT	400	426	17.0 $\times$ 18.0 $\times$ 17.1	2.00
E9	E8	–	Anneal	–	NPT	300	426	16.8 $\times$ 17.7 $\times$ 16.9	210.00
SC01	S4	–	Opening	gSMD (2 grids)	NPT	700	201	15.6 $\times$ 15.1 $\times$ 14.4	2.60
SC02	SC01	2 CNT	Equil.	–	NPT	700	213	14.3 $\times$ 14.5 $\times$ 13.9	10.00
SC03	SC02	2 CNT	Anneal	–	NPT	700	213	14.2 $\times$ 14.5 $\times$ 13.9	5.00
SC04	SC03	2 CNT	Anneal	–	NPT	600	213	13.7 $\times$ 13.9 $\times$ 13.8	10.00
SC05	SC04	2 CNT	Anneal	–	NPT	500	213	13.2 $\times$ 13.7 $\times$ 13.6	20.00
SC06	SC05	2 CNT	Anneal	–	NPT	400	213	13.0 $\times$ 13.5 $\times$ 13.4	20.00
SC07	SC06	2 CNT	Anneal	–	NPT	300	213	12.9 $\times$ 13.4 $\times$ 13.3	30.00
EC01	E5	–	Opening	gSMD (1 grid)	NPT	700	426	18.8 $\times$ 19.1 $\times$ 18.1	1.40
EC02	EC01	1 CNT	Equil.	–	NPT	700	432	18.5 $\times$ 19.0 $\times$ 17.6	5.00
EC03	EC02	1 CNT	Opening	gSMD (3 grids)	NVT	700	432	18.5 $\times$ 19.0 $\times$ 17.6	2.60
EC04	EC03	4 CNT	Equil.	–	NVT	700	451	18.5 $\times$ 19.0 $\times$ 17.6	8.00
EC05	EC04	4 CNT	Equil.	–	NPT	700	451	18.9 $\times$ 19.0 $\times$ 17.7	5.00
EC06	EC05	4 CNT	Opening	gSMD (2 grids)	NVT	700	451	18.9 $\times$ 19.0 $\times$ 17.7	2.70
EC07	EC06	6 CNT	Equil.	–	NVT	700	463	18.9 $\times$ 19.0 $\times$ 17.7	8.00
EC08	EC07	6 CNT	Anneal	–	NPT	700	463	19.1 $\times$ 18.7 $\times$ 18.2	5.00
EC09	EC08	6 CNT	Anneal	–	NPT	600	463	18.6 $\times$ 18.4 $\times$ 17.6	10.00
EC10	EC09	6 CNT	Anneal	–	NPT	500	463	18.3 $\times$ 18.1 $\times$ 17.4	25.00
EC11	EC10	6 CNT	Anneal	–	NPT	400	463	18.0 $\times$ 17.9 $\times$ 17.2	25.00
EC12	EC11	6 CNT	Anneal	–	NPT	300	463	17.9 $\times$ 17.8 $\times$ 17.1	25.00

Cuadro 1: Campaña de simulación para construir los modelos de cajas de polímero y de nanocompositos. S1-S9, E1-E9, SC01-SC07, y EC01-EC12 se refieren a las simulaciones de PS, PEEK, PS+CNT, y PEEK+CNT, respectivamente. Se reporta el tamaño de celda para el fotograma final de la trayectoria. Geo. Col. : *graocollapse*. Force Coll. : Force Collapse. Equil. : Equilibration. gSMD : GRID-SMD. Non. Per. : No periódica. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

<sup>a</sup>Los sistemas que no alcanzaron densidad homogénea fueron descartados.

### 4.3. Análisis de trayectorias

En esta sección analizamos las trayectorias a 300 K de los sistemas creados. Se validaron los sistemas calculando la densidad y se examinaron los cambios estructurales de los polímeros al interior de los CNTs.

#### 4.3.1. PS Bulk

Se analizó el modelo PS bulk a 300 K (Sistema S9 en el Cuadro 1). Los cálculos presentados a continuación ponen en evidencia que nuestro sistema se equilibra y tiene densidad homogénea, esto valida nuestra metodología.

- Densidad: Calculamos la densidad de la celda unitaria y de una caja interior con la mitad de su volumen para el último ns de la trayectoria (Figura 13). La densidad de PS bulk es  $1.0023 \text{ g cm}^{-3}$  (desviación estándar=0.0007). La densidad de la caja con la mitad de volumen es  $1.0018 \text{ g cm}^{-3}$  (desviación estándar=0.0016). Las densidades son equivalentes (Confidence level=95 %, Student's t-test,  $H_0: \mu_1 - \mu_2=0$ , p-value=0.40), es decir, el modelo llegó a una densidad homogénea. El valor obtenido difiere en 5 % de la densidad de PS atáctico ( $1.047 \text{ g cm}^{-3}$ ) [53].

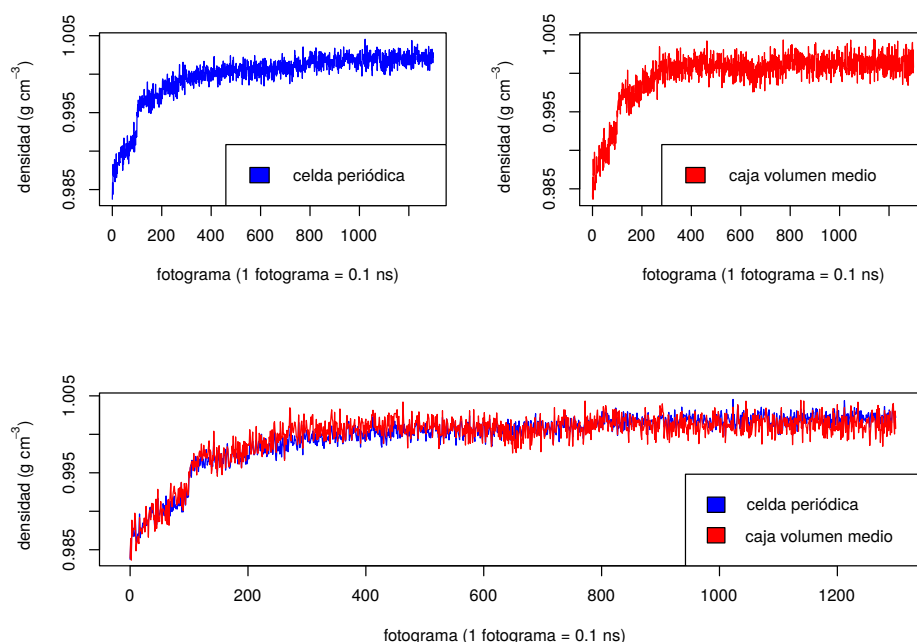


Figura 13: Densidades de PS bulk (sistema S9). Arriba izquierda: Densidad para la celda unitaria. Arriba derecha: Densidad para la caja de medio volumen. Abajo: Superposición de gráficas. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.



- Distribución de ángulos dihedros: Los ángulos dihedros se calcularon usando dos tipos de selección: uno solo considera los carbonos de la cadena central (Figura 14c), y la otra considera átomos de la cadena central y lateral (Figura 15c). Las distribuciones calculadas concuerdan con reportes previos [24]. Para PS bulk, se calcularon 12375 ángulos dihedros en cada distribución.

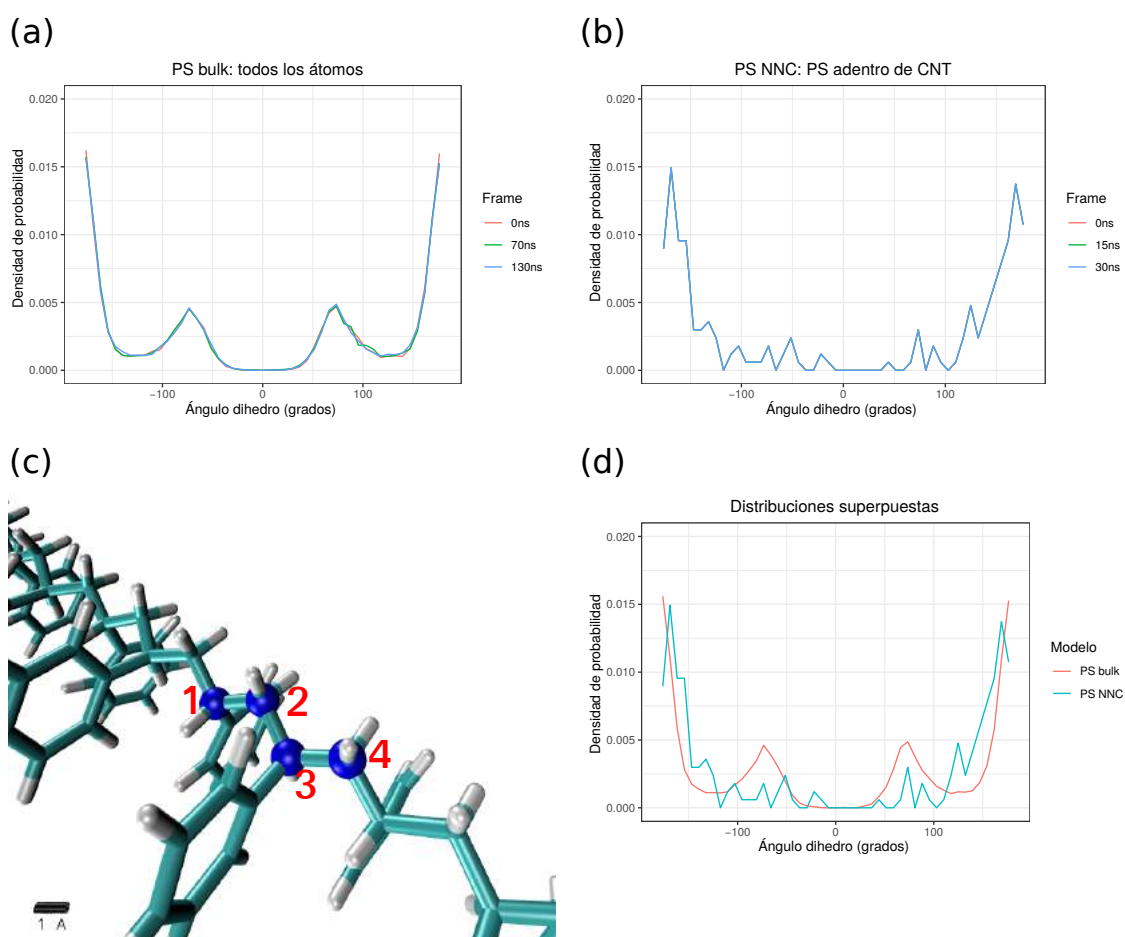


Figura 14: Distribución de densidad de los ángulos dihedros para PS bulk y para PS+CNT. (a) Distribución de ángulos dihedros para PS bulk (sistema S9), 12375 ángulos dihedros calculados. (b) Distribución de ángulos dihedros para PS+CNT (sistema SC07), solo se consideraron los átomos de PS en el lumen de los CNTs, 228 ángulos dihedros calculados. (d) Superposición de las distribuciones de ángulos dihedros en el último fotograma de las trayectorias (130 ns para (a) y 30 ns para (b)). (c) Átomos seleccionados para el cálculo, los números denotan el orden de selección. Se muestran 50 intervalos en todas las distribuciones. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

- Radio de giro: Se obtuvo un radio de giro promedio de 24 Å (Figura 16), con una variación menor a 0.5 Å durante la simulación. Si se estiraran las cadenas poliméricas, la mitad de su longitud sería  $\approx 100$  Å. Por lo tanto, las cadenas deben estar enroscadas.



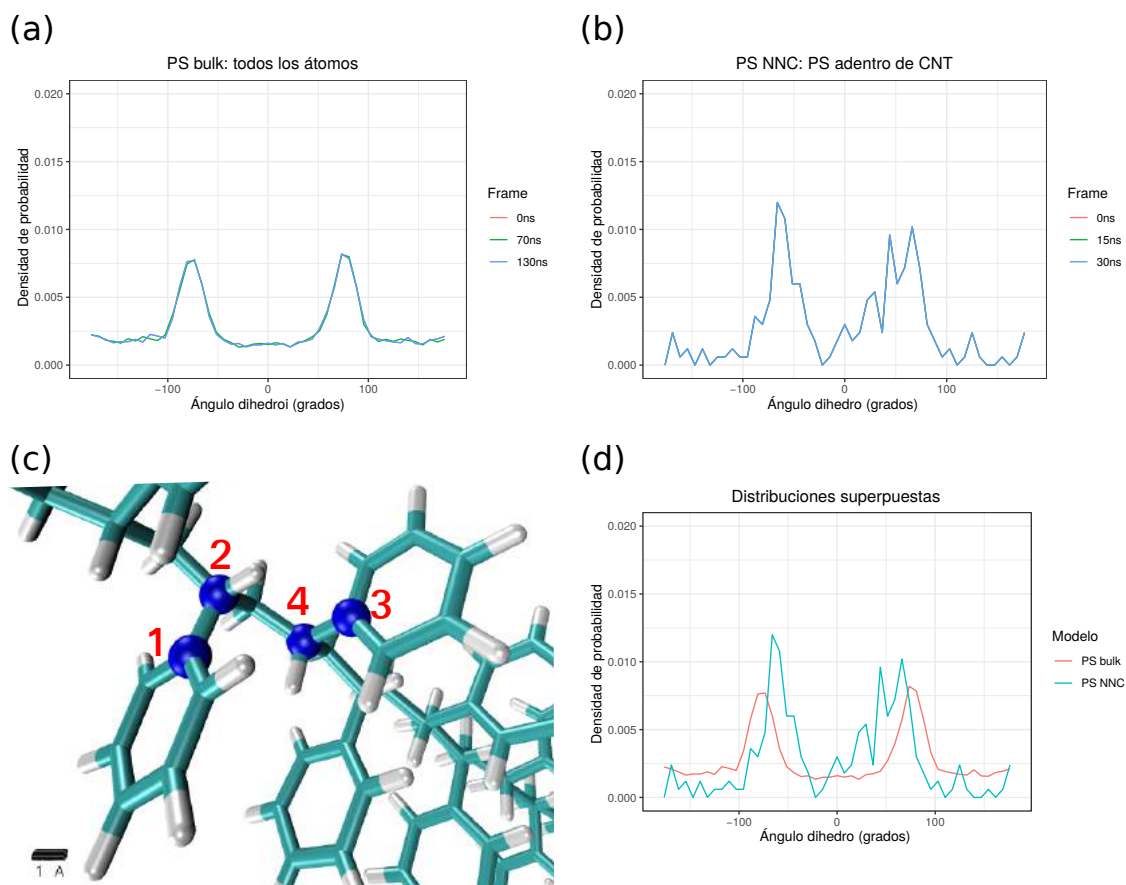


Figura 15: Distribución de densidad de los ángulos dihedros para PS bulk y para PS+CNT. (a) Distribución de ángulos dihedros para PS bulk (sistema S9), 12375 ángulos dihedros calculados. (b) Distribución de ángulos dihedros para PS+CNT (sistema SC07), solo se consideraron los átomos de PS en el lumen de los CNTs, 228 ángulos dihedros calculados. (d) Superposición de las distribuciones de ángulos dihedros en el último fotograma de las trayectorias (130 ns para (a) y 30 ns para (b)). (c) Átomos seleccionados para el cálculo, los números denotan el orden de selección. Se muestran 50 intervalos en todas las distribuciones. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

- RMSD: Para este cálculo se seleccionaron los átomos de carbono de la cadena central (Figura 17). Se observa convergencia a un valor constante.
- Interacción entre cadenas: Se calculó la energía de van der Waals entre una cadena de polímero y todos los demás átomos del modelo para 12 cadenas poliméricas. Cada cadena tiene 100 monómeros, obtuvimos  $-6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  per residue (desviación estándar = 1.56).

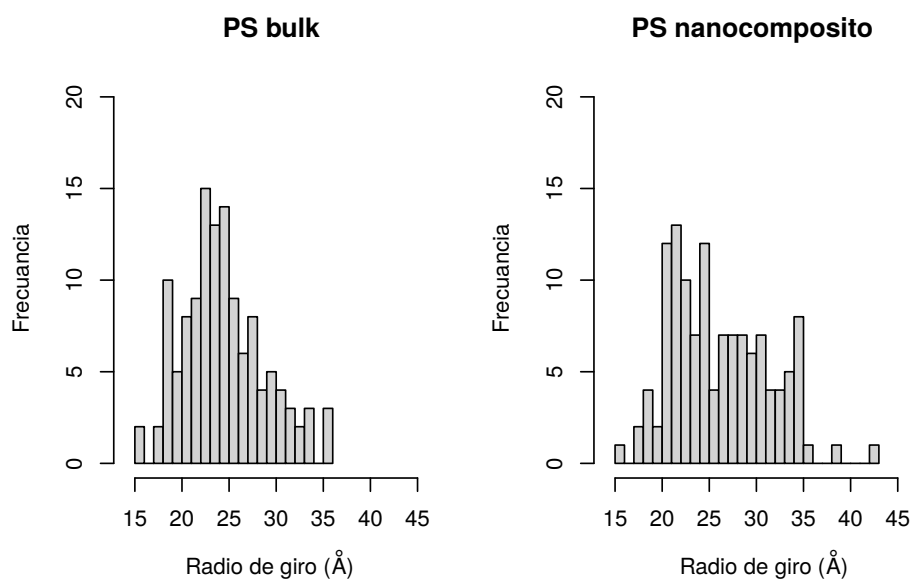


Figura 16: Histogramas de los radios de giro del último fotograma de las trayectorias de PS bulk y PS nanocomposito (PS+CNT). Se muestran 25 intervalos. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

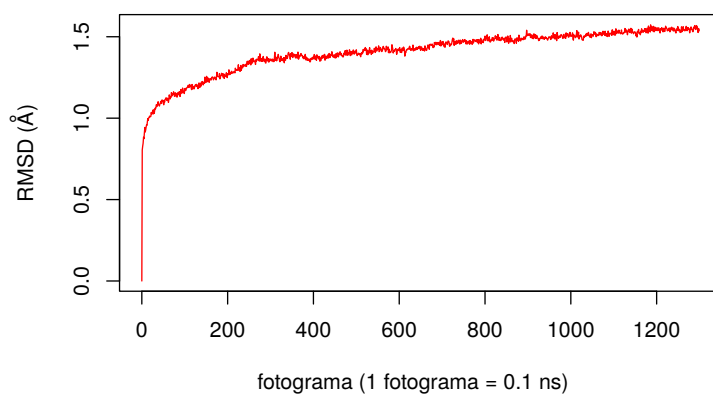


Figura 17: RMSD de los carbonos en la cadena central de PS bulk (Sistema S9). Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

### 4.3.2. PS Nanocomposito

Análisis de la simulación de PS+CNT a 300 K (sistema SC07 en el Cuadro 1). Se calculó una densidad de  $1.047 \text{ g cm}^{-3}$  para el modelo. Cabe resaltar que se observaron estructuras ordenadas al interior de los CNTs (Figura 18).

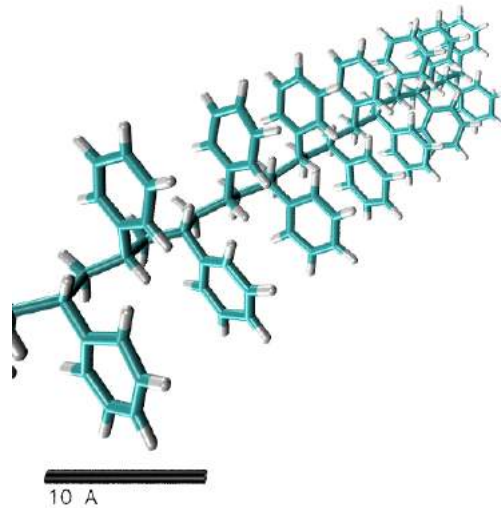


Figura 18: Conformación ordenada de PS al interior de los CNTs.

- Densidad al interior de los CNTs: El lumen de los CNTs no es altamente denso, la densidad para los 2 CNTs en el sistema fue de  $0.600$  and  $0.624 \text{ g cm}^{-3}$  (desviación estándar= $0.002$  para ambos casos) para los últimos 5 ns de simulación (Figura 19). Este valor es menor que el de PS bulk ( $1.002 \text{ g cm}^{-3}$ ).
- Distribución de ángulos dihedros al interior de los CNTs: Para todo el sistema, la distribución de dihedros es similar a la de PS bulk en Figura 14a y 15a, los picos están ubicados en la misma posición con leves variaciones de intensidad. Para el PS al interior de los CNTs, hay un cambio en la distribución de picos (Figura 14b), ya no se observan los 4 picos de PS bulk. Esto sugiere que el polímero al interior de los CNTs ha pasado a una conformación diferente.
- Radio de giro: El promedio del radio de giro para las cadenas de polímero es de  $26 \text{ Å}$  (Figura 16).
- Radio de giro al interior de los CNTs: Para este cálculo se usaron cinco de las siete cadenas poliméricas al interior de los CNTs, debido a que tienen por lo menos 10 residuos al interior del CNT. Resultados se muestran en el Cuadro 2. El radio de giro es mayor al interior que al exterior del CNT, es decir, el polímero está más extendido al interior del

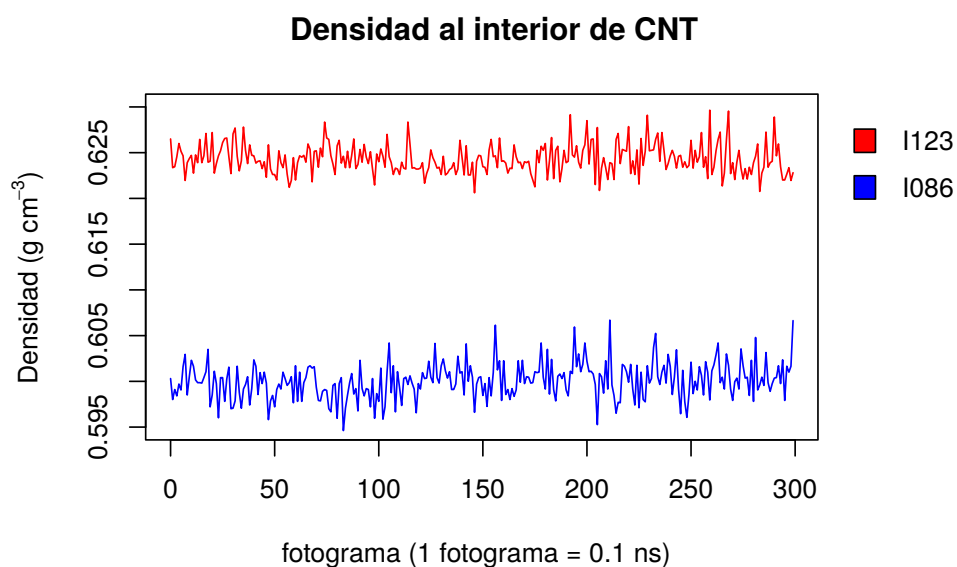


Figura 19: Densidad del lumen de los CNTs. I086 and I123 son los «segnames» de los CNTs, usados para su selección en VMD. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

CNT. La trayectoria reveló que los extremos de algunas cadenas poliméricas se encuentran al interior de los CNTs. Entonces, el polímero tuvo que extenderse para poder entrar en la cavidad.

Cadena	Radio de giro lumen de CNT (Å)	Radio de giro fuera de CNT (Å)
BA	7.49	6.82
KC	7.94	7.64
QC	8.44	7.78
UD	7.53	7.43
RD	7.31	6.24

Cuadro 2: Radio de giro de 10 residuos al interior y 10 residuos al exterior del CNT para la misma cadena de PS.

- RMSD: Se seleccionaron los carbonos de la cadena central para el cálculo de RMSD (Figura 20). Se observó convergencia.

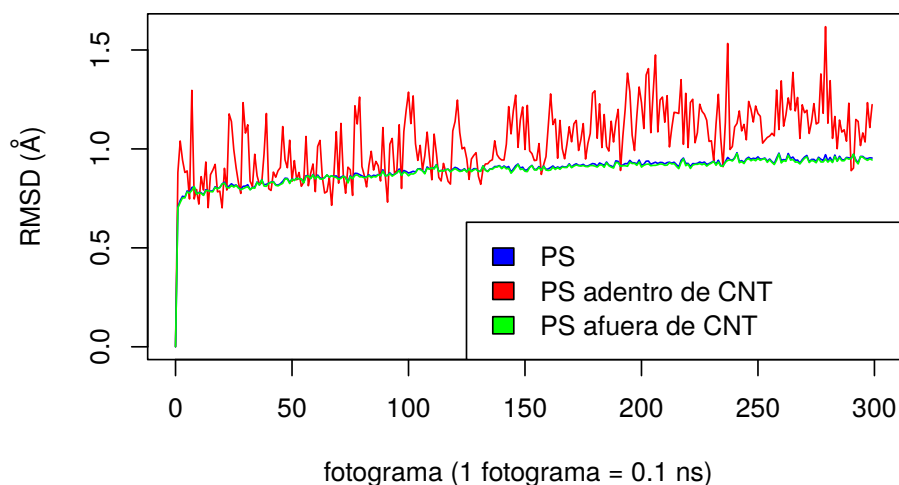


Figura 20: RMSD de PS+CNT para el paso de templado a 300K. Solo se seleccionaron carbonos de la cadena central. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

- Interacción con el Polímero-CNT: Se calculó la energía de van der Waals entre todos los átomos al interior de los CNTs y los CTNs. Para los 238 residuos se halló una energía de interacción de  $-10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  por residuo, esto es menor a la interacción entre las cadenas de polímero ( $H_0: \mu > \mu_0$ ,  $t_c = 8.35$ , confidence = 0.95). Esto significa que la interacción entre los CNTs y PS al interior de los CNTs es más fuerte que la interacción entre cadenas de PS.

### 4.3.3. PEEK bulk

Se analizó la trayectoria PEEK bulk a 300 K (sistema E9 del Cuadro 1)

- Densidad: Calculamos la densidad de la celda unitaria y de una caja interior con la mitad de su volumen para el último ns de la trayectoria (Figura 21). La densidad de PEEK bulk es  $1.1925 \text{ g cm}^{-3}$  (desviación estándar=0.0006). La densidad de la caja con la mitad de volumen es  $1.1925 \text{ g cm}^{-3}$  (desviación estándar=0.0008). Las densidades son equivalentes (Confidence level=95 %, Student's t-test,  $H_0: \mu_1 - \mu_2=0$ , p-value=0.92), es decir, el modelo llegó a una densidad homogénea. El valor de densidad obtenido difiere en 6 % al valor experimental de PEEK sin cristalinidad ( $1.264 \text{ g cm}^{-3}$ ) [54], lo que valida el sistema.

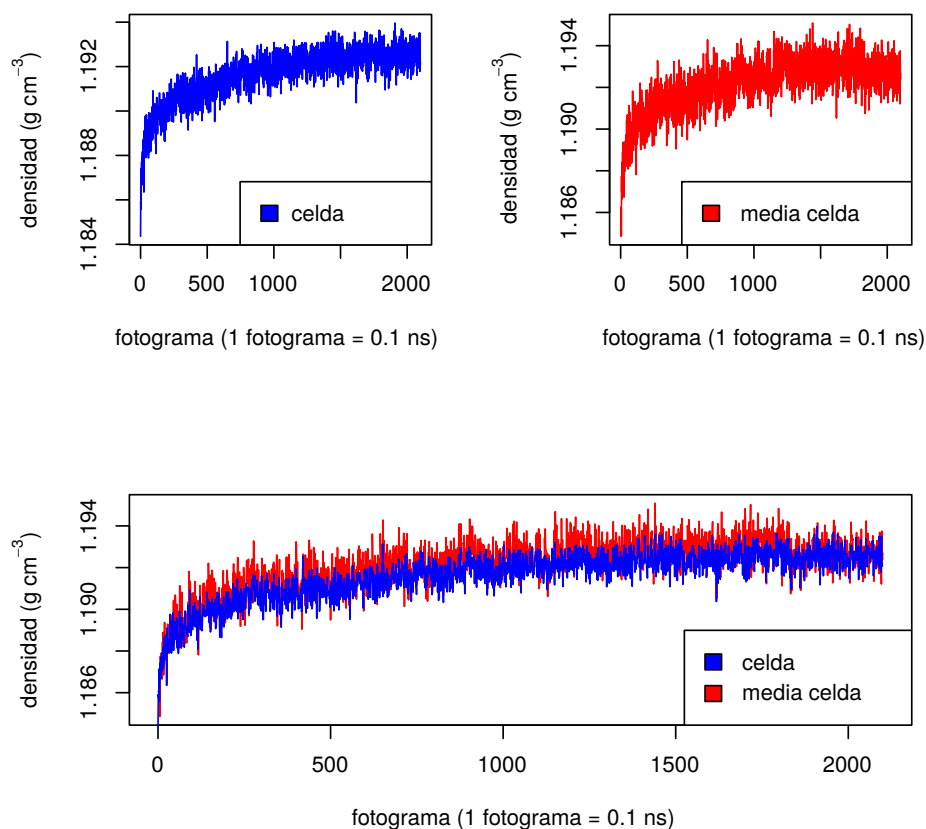


Figura 21: Densidades de PEEK bulk (sistema E9). Arriba izquierda: densidad de la caja periódica. Arriba derecha: Densidad de la caja con mitad de volumen. Abajo: Gráficos superpuestos. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

- Distribución de ángulos dihedros: Se calcularon las distribuciones de ángulos dihedros usando dos distribuciones (Figura 22a y 23a). Para ambos, la distribución abarca un rango amplio de ángulos, con una mayor probabilidad en  $0^\circ$ , lo cual concuerda con un reporte previo [55].
- Radio de giro: El radio de giro promedio es de  $50 \text{ \AA}$  (Figura 24), el cual es menor que la mitad de la longitud de una cadena de polímero estirada. Por lo tanto, las cadenas deben estar enrolladas.
- RMSD: Para el cálculo de RMSD se seleccionaron los carbonos de los carbonilos, los oxígenos de los éteres y, en los anillos aromáticos, los carbonos unidos a los oxígenos o los carbonilos (Figura 25).

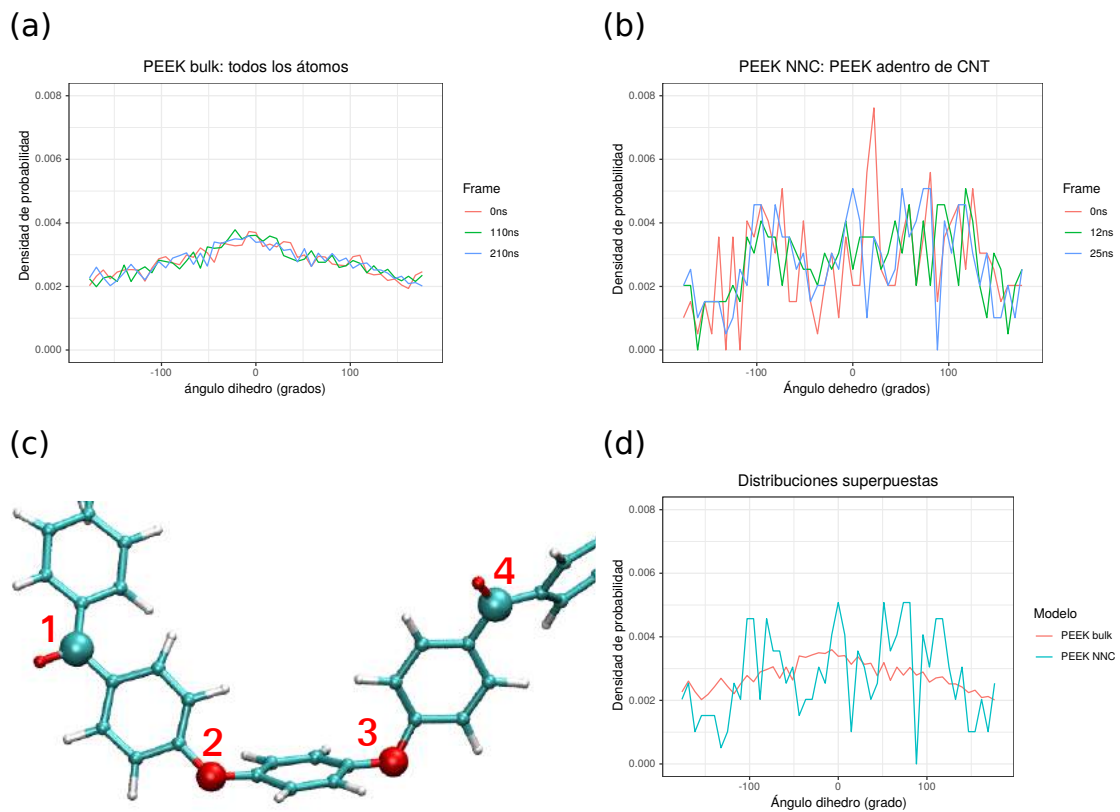


Figura 22: Distribución de densidad de los ángulos dihedros de PEEK bulk y del polímero al interior de los CNTs en PEEK+CNT. (a) Distributions para PEEK bulk (sistema E9), se consideraron 12375 ángulos dihedros para cada distribución. (b) La distribución de ángulos dihedros en PEEK+CNT (sistema EC12), solo se consideraron los átomos al interior de los CNTs sumando 276 ángulos dihedros para cada distribución. (d) Distribuciones superpuestas para el último fotograma de los sistemas (210 ns para (a) y 25 ns para (b)). (c) Selección de átomos para el cálculos de los ángulos dihedros, los números indican el órden de selección. Se muestran 50 intervalos en las distribuciones. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

- Interacción entre cadenas: Se calculó la energía de van der Waals entre una cadena de polímero y todos los demás átomos del modelo para 12 cadenas poliméricas. Cada cadena tiene 100 monómeros, obtuvimos  $-25.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  por residuo (desviación estándar = 6.15).

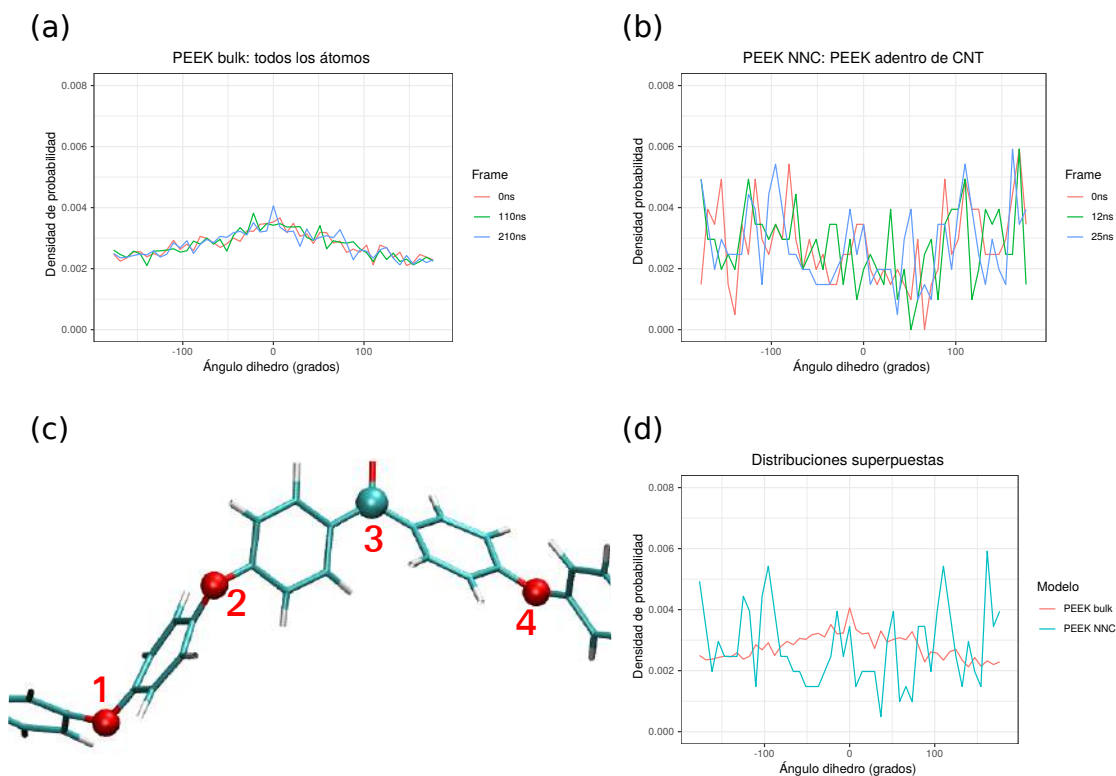


Figura 23: Distribución de densidad de los ángulos dihedros de PEEK bulk y del polímero al interior de los CNTs en PEEK+CNT. (a) Distributions para PEEK bulk (sistema E9), se consideraron 12375 ángulos dihedros para cada distribución. (b) La distribución de ángulos dihedros en PEEK+CNT (sistema EC12), solo se consideraron los átomos al interior de los CNTs sumando 276 ángulos dihedros para cada distribución. (d) Distribuciones superpuestas para el último fotograma de los sistemas (210 ns para (a) y 25 ns para (b)). (c) Selección de átomos para el cálculos de los ángulos dihedros, los números indican el orden de selección. Se muestran 50 intervalos en las distribuciones. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.



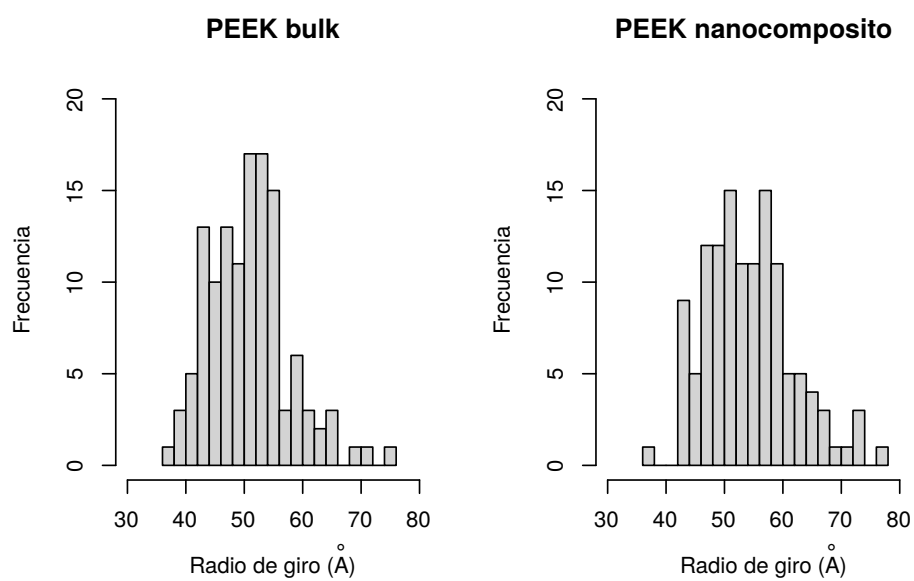


Figura 24: Histograma del radio de giro para el último fotograma de PEEK bulk y el último fotograma de PEEK+CNT. Los gráficos muestran 25 intervalos. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

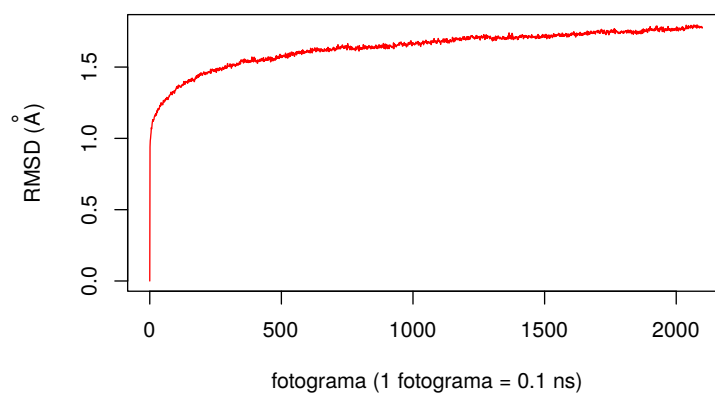


Figura 25: RMSD de la cadena central de PEEK (sistema E9). Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

#### 4.3.4. PEEK Nanocomposito

Se analizó el la simulación de PEEK+CNT a 300 K (sistema EC12 del Cuadro 1). Se calculó una densidad de  $1.241 \text{ g cm}^{-3}$  para el modelo.

- Densidad al interior de los CNTs: El lúmen de los nanotubos de carbono no es altamente denso, las densidad de PEEK al interior de los nanotubos abarcó desde  $0.72$  a  $0.76 \text{ g cm}^{-3}$  (Figura 26). Los valores son menores a la densidad de PEEK bulk ( $1.193 \text{ g cm}^{-3}$ ).

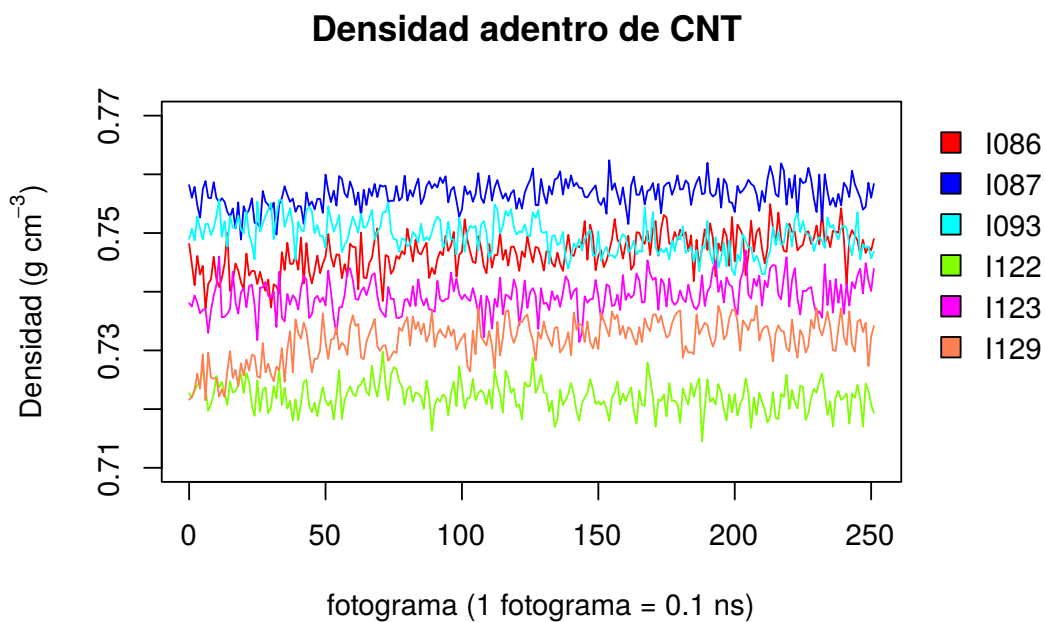


Figura 26: Densidad al interior de los CNTs para PEEK+CNT a 300 K (sistema EC12). Hay 6 CNTs en el modelo. Los «segnares» de los CNTs son (a) I086, (b) I087, (c) I093, (d) I122, (e) I123 y (f) I129, usados para la selección en VMD. Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

- Distribución de ángulos dihedros al interior de los CNTs: Para todo el sistema, la distribución de ángulos dihedros es similar a la de PEEK bulk con un ligero decremento en la intensidad del pico ancho a  $0^\circ$ . Para el polímero al interior de los CNTs, no encontramos un cambio significativo en las distribuciones (Figura 22d y 23d).
- Radio de giro: El promedio del radio de giro para todas las cadenas es de  $54 \text{ \AA}$  (Figura 24).
- Radio de giro al interior de los CNTs: Calculamos el radio de giro para nueve cadenas de polímero, estas tienen por lo menos 10 residuos al interior y exterior de los CNTs. Se observan los resultados en el Cuadro 3, el radio de giro no muestra ninguna tendencia, no hay cambio significativo para el plegamiento de PEEK al interior de los nanotubos de carbono.

Cadena	Radio de giro interior de CNT (Å)	Radio de giro exterior de CNT (Å)
G	20.42	16.22
EA	22.25	13.18
LB	17.22	21.68
RB	22.56	22.92
J	20.05	19.59
BA	16.57	23.22
IA	28.29	16.87
ZA	17.88	26.68
IC	17.70	16.04

Cuadro 3: Radio de giro de 10 residuos al interior y 10 residuos al exterior del CNT para la misma cadena de PS. Solo se muestran los datos para el último fotograma de la trayectoria, no se muestran todas las cadenas.

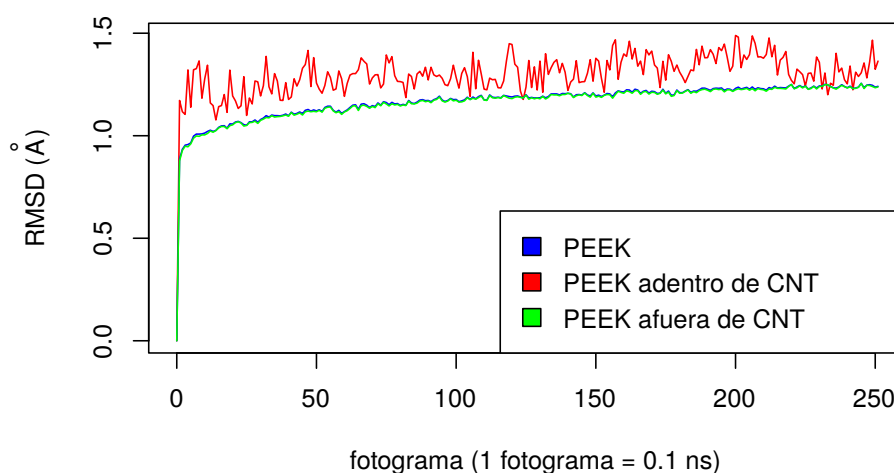


Figura 27: RMSD de la cadena central de PEEK+CNT (sistema EC12). Reproducido con cambios de ref. [3], ver licencia.

- RMSD: Para el cálculo de RMSD se seleccionaron los carbonos de los carbonilos, los oxígenos de los éteres y, en los anillos aromáticos, los carbonos unidos a los oxígenos o los carbonilos. (Figura 27).
- Interacción con el Polímero-CNT: Se calculó la energía de van der Waals entre todos los átomos al interior de los CNTs y los CTNs. Para los 305 residuos se halló una energía

de interacción de  $-23.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  por residuo. Este valor está dentro del intervalo de confianza de la energía de interacción entre las cadenas poliméricas (confianza=0.95). Es decir, no hay diferencia significativa en las energías de interacción entre las cadenas de PEEK, y CNT con PEEK al interior de los CNTs.

#### 4.4. Formación de cristal

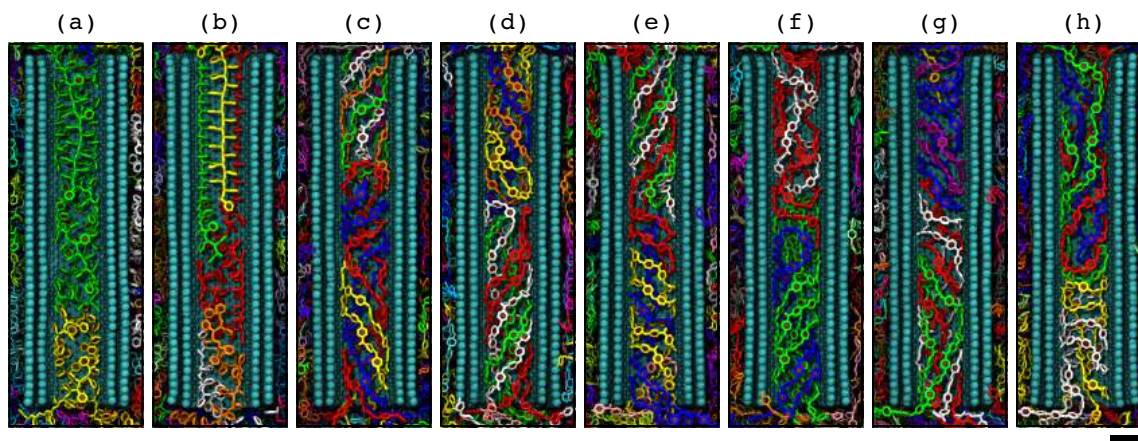


Figura 28: Las imágenes muestran los arreglos poliméricos al interior de los CNTs para PS (a, b) y PEEK (c-h). Cada color representa una cadena diferente. Los CNTs están coloreados de cian. No se muestran los átomos de H. Barra inferior derecha representa 1 nm.

Luego de introducir los CNTs a las estructuras, se observó el ingreso de los polímeros al lumen de los CNTs llenando el espacio vacío. Durante las simulaciones de templado (disminución de temperatura), se observó la transición a una conformación más ordenada al interior de los CNTs para ciertas cadenas de polímero. Se ha reportado ordenamiento en la cara exterior de los CNTs para diversos polímeros con anillos aromáticos [16, 56, 57], incluyendo el poliestireno [13]. En las simulaciones observamos que los anillos aromáticos del poliestireno se apilan entre sí o maximizan su contacto con la superficie de los CNTs. En algunos casos se observaron segmentos cristalinos de poliestireno (Figura 18 y parte superior de Figura 28a), que coinciden con estructuras previamente reportadas [58]. También se observan regiones semicristalinas (parte superior Figura 28b) y amorfas (parte inferior Figura 28a,b) al interior de los CNTs. C. Lv y colaboradores no observaron el ordenamiento de PS de la Figura 18 [15]; sin embargo, ellos no simulaban sistemas compactos, las cadenas poliméricas estaban aisladas.

La técnica experimental Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución ha demostrado que cristales inorgánicos [59–61] y moléculas orgánicas pequeñas [62, 63] pueden formar estructuras ordenadas al interior de los CNTs. Sin embargo, experimentos con poliestireno sugieren que este polímero no se ordena al interior de los CNTs. Es posible que la transferencia de energía cinética de los haces de electrones a los polímeros flexibles [64] desplace a los polímeros de la posición de equilibrio ordenada.

Nuestros modelos muestran que, al interior de los CNTs, los polímeros con la estructura adecuada tienden a ordenarse. Este ordenamiento es favorable en presencia de grupos laterales aromáticos, los cuales pueden apilarse entre ellos mismos y estar en contacto con los CNTs. No se observó un ordenamiento de PEEK al interior de los CNTs, pensamos que esto se debe a que este polímero carece de grupos laterales que puedan apilarse.

## 5. Conclusiones

En este trabajo se desarrolló una herramienta computacional (**nanocomposite**) amigable con el usuario que permite construir modelos de nanocomposito de gran tamaño. **nanocomposite** permite colapsar cadenas poliméricas en una caja periódica, abrir cavidades en la caja de polímero para introducir los CNTs, y correr simulaciones a temperaturas decrecientes.

Se crearon los modelos computacionales de los nanocompositos PS+CNT y PEEK+CNT, estos revelaron el ordenamiento de las cadenas poliméricas y cristalización al interior de los CNTs. La estructura, planaridad de cadena central y grupos laterales, determinan el ordenamiento al interior de los CNTs. PS formó estructuras ordenadas y también mostró mayor magnitud de interacción con el CNT que con las cadenas poliméricas. Estas observaciones contribuyen al entendimiento de las interacciones polímero-CNT, necesarias para poder diseñar nuevos nanocompositos. Los modelos creados están validados y pueden ser usados para examinar sus propiedades mecánicas. Consideramos que este y futuros estudios son un paso hacia la predicción cuantitativa de las propiedades mecánicas de nanocompositos.

Como es de esperarse, nuestro protocolo de Dinámica Molecular tiene falencias que pueden mejorarse. Las altas temperaturas (700 K) usadas en las simulaciones de alineamiento pueden modificar la estereoquímica de los átomos de carbono, correcciones pertinentes son necesarias si los polímeros tienen centros quirales [65]. El protocolo es computacionalmente demandante y requiere diversos pasos intermedios, este problema podría mitigarse al combinar este protocolo con simulaciones de grano grueso [25].

## Bibliografía

- [1] Gojny FH, Wichmann MHG, Köpke U, Fiedler B, Schulte K. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Compos Sci Technol.* 2004;64(15):2363–2371. Developments in carbon nanotube and nanofibre reinforced polymers. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353804001046>.
- [2] de Volder MFL, Tawfick SH, Baughman RH, Hart AJ. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science.* 2013;339:535–539.
- [3] Cruz-Chú ER, Villegas-Rodríguez GJ, Jäger T, Valentini L, Pugno NM, Gkagkas K, et al. Mechanical characterization and induced crystallization in nanocomposites of thermoplastics and carbon nanotubes. *npj Comput Mater.* 2020;6(1):151.
- [4] Bernholc J, Brabec C, Buongiorno NM, Maiti A, Roland C, Yakobson BI. Theory of growth and mechanical properties of nanotubes. *Appl Phys A: Mater Sci Process.* 1998;67:39–46.
- [5] Calvert P. A recipe for strength. *Nature.* 1999;399:210–211.
- [6] Allaoui A, Bai S, Cheng HM, Bai JB. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. *Composites Science and Technology.* 2002;62(15):1993–1998.
- [7] Ajayan PM, Tour JM. Nanotube Composites. *Nature.* 2007;447:1066–1068.
- [8] Peplow M. Graphene booms in factories but lacks a killer app. *Nature.* 2015;522:268–269.
- [9] Mittal G, Dhand V, Rhee KY, Park SJ, Lee WR. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *J Ind Eng Chem.* 2015;21:11–25.
- [10] Mohan VB, Lau KT, Hui D, Bhattacharyya D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering.* 2018;142:200–220.
- [11] Gooneie A, Schuschnigg S, Holzer C. A Review of Multiscale Computational Methods in Polymeric Materials. *Polymers.* 2017;9(1):16.
- [12] Phillips JC, Braun R, Wang W, Gumbart J, Tajkhorshid E, Villa E, et al. Scalable Molecular Dynamics with NAMD. *J Comput Chem.* 2005;26:1781–1802.
- [13] Tallury SS, Pasquinelli MA. Molecular Dynamics Simulations of Flexible Polymer Chains Wrapping Single-Walled Carbon Nanotubes. *J Phys Chem B.* 2010;114(12):4122–4129.
- [14] Rahmat M, Hubert P. Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: A review. *Compos Sci Technol.* 2011;72:72–84.

- [15] Lv C, Xue Q, Shan M, Jing N, Ling C, Zhou X, et al. Self-assembly of Double Helical Nanostructures Inside Carbon Nanotubes. *Nanoscale*. 2013;5:4191–4199.
- [16] Goclon J, Panczyk T, Winkler K. Investigation of the interfacial properties of polyurethane/carbon nanotube hybrid composites: A molecular dynamics study. *Appl Surf Sci*. 2018;433:213–221.
- [17] Alian AR, Meguid SA. *Multiscale Modeling of Nanoreinforced Composites*. Springer, Cham; 2016.
- [18] Alian AR, Meguid SA. Large-scale atomistic simulations of CNT-reinforced thermoplastic polymers. *Compos Struct*. 2018;191:221–230.
- [19] Zhang W, Li H, Gao L, Zhang Q, Zhong W, Sui G, et al. Molecular simulation and experimental analysis on thermal and mechanical properties of carbon nanotube/epoxy resin composites with different curing agents at high-low temperature. *Polym Compos*. 2018;39(S2):E945–E954.
- [20] Lu CT, Weerasinghe A, Maroudas D, Ramasubramaniam A. Comparison of the Elastic Properties of Graphene- and Fullerene-Reinforced Polymer Composites: The Role of Filler Morphology and Size. *Sci Rep*. 2016;6(1):31735.
- [21] BIOVIA DS. BIOVIA Materials Studio; 2018. <http://3dsbiovia.com/>.
- [22] in't Veld PJ. Enhanced Monte Carlo; 2018. <http://montecarlo.sourceforge.net>.
- [23] Anstine DM, Strachan A, Colina CM. Effects of an Atomistic Modeling Approach on Predicted Mechanical Properties of Glassy Polymers via Molecular Dynamics. 2020;28:025006.
- [24] Mulder T, Harmandaris VA, Lyulin AV, van der Vegt NFA, Kremer K, Michels MAJ. Structural Properties of Atactic Polystyrene of Different Thermal History Obtained from a Multiscale Simulation. *Macromolecules*. 2009;42:384–391.
- [25] Zhang G, Moreira LA, Stuehn T, Daoulas KC, Kremer K. Equilibration of High Molecular Weight Polymer Melts: A Hierarchical Strategy. *ACS Macro Lett*. 2014;3:198–203.
- [26] Cruz-Chú ER, Ritz T, Siwy ZS, Schulten K. Molecular Control of Ionic Conduction in Polymer Nanopores. *Faraday Discuss*. 2009;143:47–62.
- [27] Degiacomi MT, Erastova V, Wilson MR. Easy Creation of Polymeric Systems for Molecular Dynamics with *Assemble!* *Comput Phys Commun*. 2016;202:304–309.
- [28] Borg MK, Lockerby DA, Reese JM. The FADE mass-stat: A Technique for Inserting or Deleting Particles in Molecular Dynamics Simulations. *J Chem Phys*. 2014;140:074110.



- [29] Faraldo-Gómez JD, Smith GR, Sansom MS. Setting Up and Optimization of Membrane Protein Simulations. *Eur Biophys J*. 2002;31:217–227.
- [30] Wolf MG, Hoefling M, Aponte-Santamaría C, Grubmüller H, Groenhof G. `g_membed`: Efficient Insertion of a Membrane Protein into an Equilibrated Lipid Bilayer with Minimal Perturbation. *J Comput Chem*. 2010;31:2169–2174.
- [31] Javanainen M, Martinez-Seara H. Efficient Preparation and Analysis of Membrane and Membrane Protein Systems. *Biochim Biophys Acta, Biomembr*. 2016;1858:2468–2482.
- [32] Aksimentiev, Alek and Wells, David and Sigalov, Greg . User-Defined Forces in NAMD. Illinois, US; 2006. Available from: <http://www.ks.uiuc.edu/Training/Tutorials/>.
- [33] Lide DR. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press; 2005.
- [34] Sholl DS, Steckel JA. *Density functional theory: A practical introduction*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; 2009.
- [35] MacKerell AD, Bashford D, Bellott M, Dunbrack RL, Evanseck JD, Field MJ, et al. All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins. *J Phys Chem B*. 1998;102(18):3586–3616.
- [36] Vanommeslaeghe K, Hatcher E, Acharya C, Kundu S, Zhong S, Shim J, et al. CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields. *J Comput Chem*. 2010;31(4):671–690. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.21367>.
- [37] Essmann U, Perera L, Berkowitz ML, Darden T, Lee H, Pedersen LG. A smooth particle mesh Ewald method. *J Chem Phys*. 1995;103(19):8577–8593.
- [38] Frenkel D, Smit B. *Understanding Molecular Simulation*. San Diego, California: Academic Press; 2002.
- [39] Atkins P, de Paula J. *Physical chemistry*. 8th ed. Gran Bretaña: Oxford University Press; 2006.
- [40] Feller SE, Zhang Y, Pastor RW, Brooks BR. Constant pressure molecular dynamics simulation: The Langevin piston method. *J Chem Phys*. 1995;103(11):4613–4621.
- [41] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J Mol Graphics*. 1996;14:33–38.
- [42] Berendsen HJC, van der Spoel D, van Drunen R. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comput Phys Commun*. 1995;91(1):43–56.

- [43] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J Comput Phys.* 1997;117:1–19.
- [44] Vanommeslaeghe K, Hatcher E, Acharya C, Kundu S, Zhong S, Shim J, et al. CHARMM General Force Field: A Force Field for Drug-Like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Fields. *J Comput Chem.* 2010;31:671–690.
- [45] Rukmani SJ, Lin P, Andrew JS, Colina CM. Molecular modeling of complex cross-linked networks of PEGDA nanogels. *J Phys Chem B.* 2019;123:4129–4138.
- [46] Salvador-Morales C, Brahmabhatt B, Márquez-Miranda V, Araya-Duran I, Canan J, Gonzalez-Nilo F, et al. Mechanistic Studies on the Self-Assembly of PLGA Patchy Particles and Their Potential Applications in Biomedical Imaging. *Langmuir.* 2016;32(31):7929–7942.
- [47] Yang F, Liu Y, Zhang Y, Ren B, Xu J, Zheng J. Synthesis and Characterization of Ultralow Fouling Poly(N-acryloyl-glycinamide) Brushes. *Langmuir.* 2017;33(49):13964–13972.
- [48] Fonseca AF, Liang T, Zhang D, Choudhary K, Sinnott SB. Probing the accuracy of reactive and non-reactive force fields to describe physical and chemical properties of graphene-oxide. *Comput Mater Sci.* 2016;114:236–243.
- [49] Trabuco LG, Villa E, Mitra K, Frank J, Schulten K. Flexible Fitting of Atomic Structures into Electron Microscopy Maps Using Molecular Dynamics. *Structure.* 2008;16(5):673–683.
- [50] Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Appl Phys Lett.* 2000;76:2868–2870.
- [51] Rong C, Ma G, Zhang S, Song L, Chen Z, Wang G, et al. Effect of Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Poly(Ether Ether Ketone). *Compos Sci Technol.* 2010;70:380–386.
- [52] Ogasawara T, Tsuda T, Takeda N. Stress-Strain Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotube/PEEK Composites. *Compos Sci Technol.* 2011;71:73–78.
- [53] Karasz FE, Bair HE, O'Reilly JM. Thermal Properties of Atactic and Isotactic Polystyrene. *J Phys Chem.* 1965;69:2657–2667.
- [54] Giants TW. Crystallinity and Dielectric Properties of PEEK, Poly(Ether Ether Ketone). *IEEE Trans Dielectr Electr Insul.* 1994;1:991–999.
- [55] Chen CL, Lee CL, Chen HL, Shih JH. Molecular Dynamics Simulation of a Phenylene Polymer. 3. PEEK. *Macromolecules.* 1994;27(26):7872–7876.

- [56] Ajori S, Ansari R, Haghghi S. A molecular dynamics study on the buckling behavior of cross-linked functionalized carbon nanotubes under physical adsorption of polymer chains. *Appl Surf Sci.* 2018;427:704 – 714.
- [57] Johnson RR, Johnson ATC, Klein ML. Probing the Structure of DNA-Carbon Nanotube Hybrids with Molecular Dynamics. *Nano Lett.* 2008;8(1):69–75.
- [58] De Rosa C, Guerra G, Petraccone V, Corradini P. Crystal Structure of the  $\alpha$ -Form of Syndiotactic Polystyrene. *Polym J.* 1991;23:1435–1442.
- [59] Botos A, Biskupek J, Chamberlain TW, Rance GA, Stoppiello CT, Sloan J, et al. Carbon Nanotubes as Electrically Active Nanoreactors for Multi-Step Inorganic Synthesis: Sequential Transformations of Molecules to Nanoclusters and Nanoclusters to Nanoribbons. *J Am Chem Soc.* 2016;138:8175–8183.
- [60] Hart M, White ER, Chen J, McGilvery CM, Pickard CJ, Michaelides A, et al. Encapsulation and Polymerization of White Phosphorus Inside Single-Wall Carbon Nanotubes. *Angew Chem Int Ed.* 2017;56:8144–8148.
- [61] Fedoseeva YV, Orekhov AS, Chekhova GN, Koroteev VO, Kanygin MA, Senkovskiy BV, et al. Single-Walled Carbon Nanotube Reactor for Redox Transformation of Mercury Dichloride. *ACS Nano.* 2017;11:8643–8649.
- [62] Okazaki T, Iizumi Y, Okubo S, Kataura H, Liu Z, Suenaga K, et al. Coaxially Stacked Coronene Columns inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew Chem Int Ed.* 2011;50:4853–4857.
- [63] Okada S, Kowashi S, Schweighauser L, Yamanouchi K, Harano K, Nakamura E. Direct Microscopic Analysis of Individual C<sub>60</sub> Dimerization Events: Kinetics and Mechanisms. *J Am Chem Soc.* 2017;139:18281–18287.
- [64] Skowron ST, Chamberlain TW, Biskupek J, Kaiser U, Besley E, Khlobystov AN. Chemical Reactions of Molecules Promoted and Simultaneously Imaged by the Electron Beam in Transmission Electron Microscopy. *Acc Chem Res.* 2017;50:1797–1807.
- [65] Schreiner E, Trabuco LG, Freddolino PL, Schulten K. Stereochemical Errors and Their Implications for Molecular Dynamics Simulations. *BMC Bioinf.* 2011;12:190.

## Anexos

### A. Disponibilidad de datos

La herramienta computacional **nanocomposite**, las estructuras y un tutorial para el uso de **nanocomposite** han sido depositados en el repositorio <https://github.com/nanocomposite>

## **Abreviaturas**

**CNT** Nanotubo de Carbono. 2, 3, 20, 24–26, 30, 33–35, 41, 42, 44

**MC** Monte Carlo. 6

**MCM** Monte Carlo Metrópolis. 6

**MD** Dinámica Molecular. 2, 7, 8, 13, 14, 19, 20, 30, 48

**ME** Mecánica Estadística. 9

**PEEK** Poli (éter éter cetona). 15, 22, 27, 30

**PS** Poliestireno. 15, 20, 24, 25, 27, 30, 33

**RMSD** Root Mean Square Deviation. 26, 35, 40

### Mechanical characterization and induced crystallization in nanocomposites of thermoplastics and carbon nanotubes

The Springer Nature logo, with 'SPRINGER' in black and 'NATURE' in red.

**Author:** Eduardo R. Cruz-Chú et al  
**Publication:** npj Computational Materials  
**Publisher:** Springer Nature  
**Date:** Oct 12, 2020

*Copyright © 2020, The Author(s)*

#### Creative Commons

This is an open access article distributed under the terms of the [Creative Commons CC BY](#) license, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

You are not required to obtain permission to reuse this article.

To request permission for a type of use not listed, please contact [Springer Nature](#)

This page is available in the following languages:



# Creative Commons License Deed

**Attribution 4.0 International (CC BY 4.0)**



This is a human-readable summary of (and not a substitute for) the [license](#).

## You are free to:

**Share** — copy and redistribute the material in any medium or format

**Adapt** — remix, transform, and build upon the material

for any purpose, even commercially.

The licensor cannot revoke these freedoms as long as you follow the license terms.

## Under the following terms:

**Attribution** — You must give appropriate credit, provide a link to the license, and indicate if changes were made. You may do so in any reasonable manner, but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use.

**No additional restrictions** — You may not apply legal terms or technological measures that legally restrict others from doing anything the license permits.

## Notices:

You do not have to comply with the license for elements of the material in the public domain or where your use is permitted by an applicable exception or limitation.



No warranties are given. The license may not give you all of the permissions necessary for your intended use. For example, other rights such as publicity, privacy, or moral rights may limit how you use the material.

[Skip to main content](#)

Thank you for visiting nature.com. You are using a browser version with limited support for CSS. To obtain the best experience, we recommend you use a more up to date browser (or turn off compatibility mode in Internet Explorer). In the meantime, to ensure continued support, we are displaying the site without styles and JavaScript.

Advertisement

# nature portfolio

- [View all journals](#)
- [Search](#) 
- [Login](#) 

- 
1. [nature](#) >
  2. [nature portfolio](#) >
  3. [reprints & permissions](#) >
  4. [permissions requests](#)

- [Reprints & Permissions](#)

[Reprints & Permissions](#)

- [Author reprints](#)
- [Commercial reprints](#)
- [Permissions requests](#)
- [Other services](#)
- [Frequently asked questions](#)
- [Contact details](#)

## Permissions requests

Springer Nature grants permission for authors, readers and third parties to reproduce material from its journals and online products as part of another publication or entity. This includes, for example, the use of a figure in a presentation, the posting of an abstract on a web site, or the reproduction of a full article within another journal. Certain permissions can be granted free of charge; others incur a fee.

### On this page

- [Types of permission request](#)
- [Get permission to reuse Springer Nature content online](#)
  - [Permission requests from authors](#)
  - [Self-archiving](#)
  - [Author reuse](#)
  - [Get permission to reuse Springer Nature content online](#)
  - [How to obtain permission to reuse Springer Nature content not available online](#)

For answers to frequently asked questions [click here](#).



# Types of permission request

Permission can be obtained for re-use of portions of material - ranging from a single figure to a whole paper - in books, journals/magazines, newsletters, theses/dissertations, classroom materials/academic course packs, academic conference materials, training materials (including continuing medical education), promotional materials, and web sites. Some permission requests can be granted free of charge, others carry a fee.

Springer Nature does not allow PDFs of full papers to be reproduced online, however e-print PDFs can be [purchased as commercial reprints](#). If you wish to purchase multiple stand-alone copies of a Nature Portfolio paper, which is then printed and shipped to you, please go to [commercial reprints](#).

[Top of page](#) →

## Get permission to reuse Springer Nature content online

### Permission requests from authors

The author of articles published by Springer Nature do not usually need to seek permission for re-use of their material as long as the journal is credited with initial publication.

Ownership of copyright in original research articles remains with the Author, and provided that, when reproducing the contribution or extracts from it or from the Supplementary Information, the Author acknowledges first and reference publication in the Journal, the Author retains the following non-exclusive rights:

To reproduce the contribution in whole or in part in any printed volume (book or thesis) of which they are the author(s).

The author and any academic institution where they work at the time may reproduce the contribution for the purpose of course teaching.

To reuse figures or tables created by the Author and contained in the Contribution in oral presentations and other works created by them.

To post a copy of the contribution as accepted for publication after peer review (in locked Word processing file, or a PDF version thereof) on the Author's own web site, or the Author's institutional repository, or the Author's funding body's archive, six months after publication of the printed or online edition of the Journal, provided that they also link to the contribution on the publisher's website.

The above use of the term 'Contribution' refers to the author's own version, not the final version as published in the Journal.

### Self-archiving

Authors retain the right to self-archive the final accepted version of their manuscript. Please see our self-archiving policy for full details: <http://www.nature.com/authors/policies/license.html>

## Author reuse

Authors have the right to reuse their article's Version of Record, in whole or in part, in their own thesis. Additionally, they may reproduce and make available their thesis, including Springer Nature content, as required by their awarding academic institution.

Authors must properly cite the published article in their thesis according to current citation standards.

Material from: 'AUTHOR, TITLE, JOURNAL TITLE, published [YEAR], [publisher - as it appears on our copyright page]'

If you are any doubt about whether your intended re-use is covered, please contact [journalpermissions@springernature.com](mailto:journalpermissions@springernature.com) for confirmation.

## Get permission to reuse Springer Nature content online

Springer Nature is partnered with the Copyright Clearance Center to meet our customers' licensing and permissions needs.

Copyright Clearance Center's RightsLink® service makes it faster and easier to secure permission for the reuse of Springer Nature content.

- Simply visit [SpringerLink](#) or [www.nature.com](http://www.nature.com) and locate the desired content;
- Once you have opened the article or book chapter click on the "Rights and Permissions" button. This can either be found under the article title, at the bottom of the page or in the tools menu.
- Select the way you would like to reuse the content;
- Create an account if you haven't already;
- Accept the terms and conditions and you're done!

For questions about using the RightsLink service, please contact Customer Support at Copyright Clearance Center via phone +1-855-239-3415 or +1-978-646-2777 or email [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com).

## How to obtain permission to reuse Springer Nature content not available online

Requests for permission to reuse content (e.g. figure or table, abstract, text excerpts) from Springer Nature publications currently not available online must be submitted in writing to the following email addresses:

For English language Journal Permission queries please contact [journalpermissions@springernature.com](mailto:journalpermissions@springernature.com)

For Books and German language Journal Permission queries please contact [bookpermissions@springernature.com](mailto:bookpermissions@springernature.com)

[Top of page ↗](#)

Nature Portfolio

## nature.com sitemap