



## TÍTULO

ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN DE CNT MEDIANTE SIMULACIÓN DE SAXS

## AUTORA

Laura Garrido Regife

	<b>Esta edición electrónica ha sido realizada en 2022</b>
Director	Dr. D. Víctor Morales Flórez
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2020/21)</i>
©	Laura Garrido Regife
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2021



**Atribución-NoComercial-SinDerivadas  
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>

---

# Estudio de la dispersión de CNT mediante simulación de SAXS

---

Laura Garrido Regife <sup>a</sup>

Director: Víctor Morales-Flórez <sup>b</sup>



Trabajo de Fin de Máster  
Máster Oficial en Simulación Molecular, Curso 2020/2021  
Universidad Internacional de Andalucía

Sevilla, Junio de 2021

---

<sup>a</sup>Contacto: laugarreg@alum.us.es

<sup>b</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Física, Universidad de Sevilla



---

## Resumen

Las técnicas de fabricación de materiales compuestos con fases nanoestructuradas como los nanotubos de carbono (CNT) adolecen de una herramienta de caracterización que permita cuantificar la calidad de la dispersión de la nanofase en el interior de la matriz. Sin embargo, conocer el grado de homogeneización de la nanofase es un aspecto crítico para conseguir mejorar las propiedades mecánicas del material. Debido a los tamaños característicos de los CNT ( $nm \sim \mu m$ ), la técnica de scattering de rayos X a bajo ángulo (SAXS) puede ser de gran utilidad a la hora de revelar la formación de agregados en los procesos de fabricación.

Este trabajo plantea desarrollar una herramienta que permita obtener, mediante simulación, las curvas de intensidad de scattering asociadas a sistemas fibrilares tales como los CNT que presenten diferentes grados de homogeneización. Es decir, se quiere identificar la “firma de scattering” de cada distribución, dado que los nanotubos individualmente dispersos y formando agregados presentarán señales de scattering diferentes. Durante la construcción de esta herramienta se trabajará primero con sistemas que presentan una estructura jerárquica para verificar el correcto funcionamiento del código para el cálculo de la intensidad de SAXS a partir de la función de distribución de pares. Posteriormente, se construirán sistemas con estructuras fibrilares con distintos grados de agregación y se simularán sus curvas de intensidad de SAXS. A partir de estos resultados, se estudiará la correspondencia entre el grado de homogeneización del sistema y distintos parámetros obtenidos a partir de la curva de scattering para determinar cuál de ellos puede ser empleado para definir experimentalmente la calidad de la dispersión.

## Abstract

Preparation techniques for composite materials with nanostructured phases like carbon nanotubes (CNT) need a characterization tool that quantifies the degree of homogenization of the nanophase embedded in the matrix. Knowing the degree of homogenization is a critical aspect during the manufacturing due to the presence of aggregates is usually a problem for the resulting composite. Given the size of CNT ( $nm \sim \mu m$ ), techniques such as small angle X-ray scattering (SAXS) can help to solve this problem in the manufacturing processes, as they explore just this range of typical sizes.

This work is trying to develop a computational tool that identifies how the differences in the dispersion degree of CNTs in the small-angle scattering experiments may be revealed. That is, we want to identify the “scattering signature” for each distribution, since the individually dispersed nanotubes and nanotubes aggregates will present different scattering signals. In this way, we will start by studying systems that have a hierarchical structure to verify the correct operation of the code for calculating the SAXS intensity from the pair distribution function. After that, systems with fibrillar structures with different degrees of aggregation will be built and their SAXS intensity curves will be simulated. These results will be used to analyze the correspondence between the degree of homogenization of the system and different parameters obtained from the scattering curve in order to determine which of them can be used to define the quality of the dispersion experimentally.

## Agradecimientos

Tengo que empezar dando las gracias a mi tutor, Víctor, por darme la oportunidad de formar parte de este proyecto hace dos años y medio, y por ayudarme a ver con un poco más de cariño al “horrible mundo de los materiales”. Por aguantar durante todo este tiempo a una *millennial* rebelde que no sabe sobre cine, ni sobre música, ni sobre cómo usar Origin, pero que elige con mucho mejor gusto los colores de las gráficas. Muchas gracias también a todos mis compañeros del grupo FQM393, que me han seguido invitando a la mesa a pesar de que nunca tomaba café. Las charlas del desayuno son lo mejor de la universidad, y si alguien dice lo contrario es porque no lo ha experimentado lo suficiente.

Agradecer a mis padres, que a pesar de no entender lo que está escrito en este trabajo, se han esforzado para que yo sí pudiese hacerlo; y a mi hermana, que se asusta cada vez que cotillea mis apuntes de física. Gracias a Franciss, por las partidas de Gartic entre líneas de Python; a Luna y Levi, por colarse en mi vida este año; y a Sergi y Eu, por seguir en ella aunque ya no haya noches en Discord.

Este año sí que puedo decir aquello de: “Vivimos en una simulación”.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Refuerzo de materiales cerámicos mediante adición de CNT . . . . .	1
1.2. Small Angle X-ray Scattering (SAXS) . . . . .	3
1.3. Objetivo y plan de trabajo . . . . .	6
<b>2. Fundamento teórico de la técnica de SAXS</b>	<b>8</b>
2.1. Principio de difracción: Rayos X . . . . .	8
2.2. Scattering en sistemas de partículas . . . . .	9
2.3. Análisis de las curvas de scattering . . . . .	10
2.3.1. Aproximación de Guinier . . . . .	11
2.3.2. Ley de potencias . . . . .	11
2.3.3. Ley de Porod . . . . .	12
2.4. Función de distribución de pares . . . . .	12
<b>3. Metodología</b>	<b>15</b>
3.1. Modelos de racimo . . . . .	16
3.2. Sistemas de CNT . . . . .	16
3.3. “Ordenador” de sistemas de CNT . . . . .	18
3.4. Función de correlación de pares e intensidad de scattering . . . . .	18
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>20</b>
4.1. Modelos de racimo: Calibración de la herramienta . . . . .	20
4.1.1. Función de correlación de pares . . . . .	20
4.1.2. Intensidad de scattering . . . . .	23
4.2. Sistemas de CNT . . . . .	27
4.2.1. Sistemas de CNT realistas . . . . .	32
4.2.2. Estimación de la calidad de la dispersión . . . . .	37
<b>5. Conclusiones</b>	<b>40</b>
<b>Referencias</b>	<b>42</b>
<b>Anexos</b>	<b>46</b>
<b>Anexo A. Código para la construcción de modelos de racimo.</b>	<b>46</b>
<b>Anexo B. Código para la construcción de la cadena modelo y los sistemas de cadenas.</b>	<b>52</b>
<b>Anexo C. Código para generar los aglomerados de cadenas mediante movimientos de Monte Carlo.</b>	<b>60</b>



Anexo D. Código para el cálculo de la función de distribución de pares y la intensidad de scattering.	68
---	----



# 1. Introducción

La Ciencia de Materiales es un campo multidisciplinar que tiene como objetivo, entre otros, investigar la relación que existe entre la estructura de un material y sus propiedades físico-químicas. Estos estudios tienen un gran impacto en áreas como la ingeniería, la física o la química aplicada, ya que permiten fabricar nuevos materiales cuyas estructuras permiten conseguir una serie de características específicas. En particular, durante las últimas décadas ha cobrado un gran interés el desarrollo de los nanomateriales en los que al menos una dimensión característica del material se encuentra en un rango de tamaños típicos de entre 1-100 nm. El conocimiento de la materia en la escala nanométrica ha ofrecido importantes avances tecnológicos en el ámbito de la medicina, la computación o las energías renovables. Por ejemplo, se han diseñado nanosensores capaces de detectar toxinas bacterianas para mejorar los controles de la producción agrícola [1], nanoantibióticos para el tratamiento de infecciones urinarias mediante la inhibición de la síntesis de ADN [2], o supercondensadores que incluyen disoluciones con nanotubos de carbono para mejorar la potencia específica respecto a las baterías convencionales [3].

El estudio de los nanomateriales presenta ciertas dificultades, dado que están involucradas las interacciones entre un gran número de cuerpos (del orden del número de Avogadro,  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$ ). Como consecuencia, la simulación numérica ha cobrado una gran importancia en este ámbito, permitiendo analizar el comportamiento de los sistemas físicos de manera rápida y precisa. De esta forma, la simulación se ha consolidado como un tercer pilar fundamental en el desarrollo científico, junto al plano teórico y experimental. De hecho, el interés en esta nueva disciplina ha crecido de manera exponencial desde las primeras publicaciones realizadas en 1953 empleando el método de Montecarlo [4], lo cual ha sido posible gracias al aumento de la capacidad de cálculo de los ordenadores y las nuevas técnicas de computación distribuida o en paralelo. A día de hoy, esta nueva metodología se ha implementado en el estudio de sistemas moleculares complejos muy diversos como son los cristales líquidos o las cadenas de ADN.

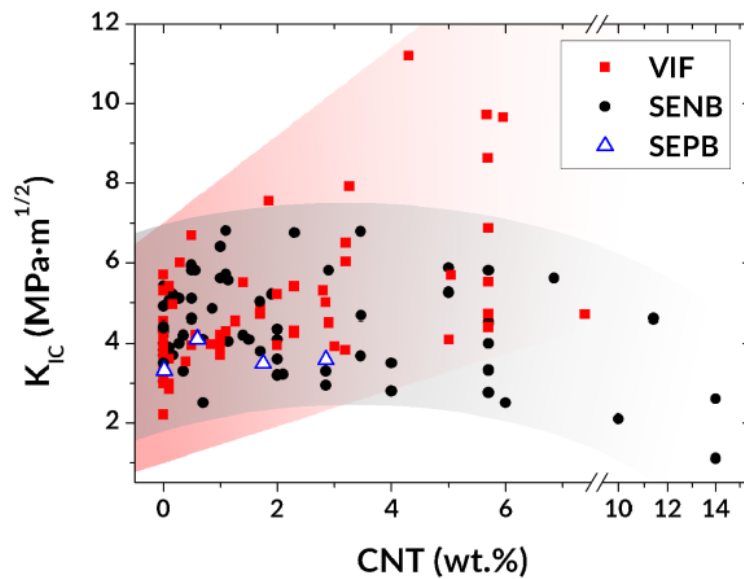
## 1.1. Refuerzo de materiales cerámicos mediante adición de CNT

Dentro del mundo de los nanomateriales, en este trabajo nos centraremos en el estudio estructural de materiales cerámicos<sup>a</sup> que incluyen una nanofase de refuerzo como los nanotubos de carbono (CNT) o el grafeno. Aunque las cerámicas destacan entre otros tipos de materiales por su rigidez, su elevado punto de fusión y su resistencia a la corrosión, presentan el inconveniente de ser muy frágiles. Es decir, tienden a fracturarse con facilidad cuando se someten a leves presiones. Con el objetivo de solucionar este problema, existe una línea de investigación dentro de la ciencia de materiales que propone la adición de

---

<sup>a</sup>Se denomina materiales cerámicos a aquellos sólidos inorgánicos formados por una estructura cristalina, amorfa o mezcla de ambas, obtenidos típicamente mediante un tratamiento térmico [5].

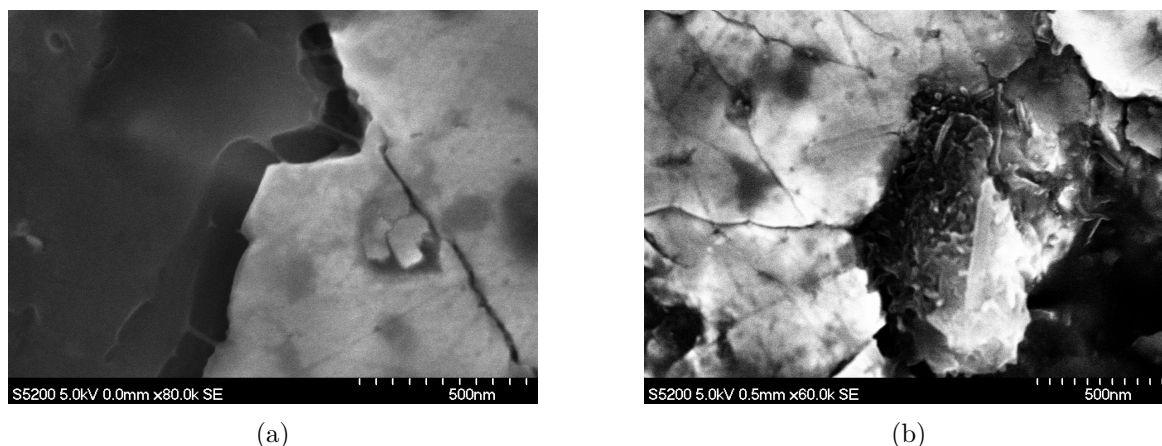
una segunda fase nanoestructurada que permita mejorar las propiedades mecánicas. En particular, destaca el uso de los nanotubos de carbono como fase de refuerzo, dado que presentan una alta resistencia mecánica [6]. Se pretende entonces que, dada la capacidad de los CNT para recuperar su forma original tras sufrir una deformación, estos actúen como medio de disipación de la energía producida en la fractura y aumenten la tenacidad del material. Hasta ahora, en la literatura se han reportado resultados muy diferentes para distintos tipos de cerámicas y métodos de fabricación. En la *Figura 1* se recogen resultados experimentales de mediciones de la tenacidad para cerámicas de alúmina con CNT. La inmensa mayoría de los estudios realizados tras sinterizar cerámicas que incluyen nanotubos de carbono revelan un dudoso aumento de la tenacidad para bajas concentraciones de carbono, seguida de una importante disminución de la misma cuando se emplean concentraciones de CNT superiores al 1.5 % en peso aproximadamente. Solo en casos marginales que incluyen una pequeña cantidad de nanotubos se ha conseguido mejorar la resistencia a la fractura de manera significativa [8,9], lo que ha llevado a ciertos autores a cuestionar las técnicas de refuerzo mediante el uso de alótropos de carbono [10,11].



**Figura 1:** Variación de la tenacidad con la concentración de nanotubos de carbono (medida en porcentaje en peso) para medidas realizadas mediante VIF (Vickers Indentation Fracture), SENB (Single Edge Notched Beam) y SEPB (Single Edge Pre-cracked Beam) [7].

Generalmente, este empobrecimiento de la respuesta mecánica se produce como consecuencia de una mala dispersión de la nanofase de refuerzo en la cerámica. El estudio de las muestras mediante técnicas de microscopía revela una tendencia de los CNT a aglomerarse formando estructuras compactas como consecuencia de las fuerzas atractivas de Van der Waals [9]. Ejemplos de distribuciones de nanotubos de carbono en cerámica observados mediante SEM (microscopía electrónica de barrido) se recogen en las *Figuras 2a y 2b*. En la primera de ellas, se observa cómo los CNT se distribuyen correctamente y de manera individual, actuando como “puente” en la grieta. En cambio, la segunda muestra

un ejemplo de la estructura de ovillo generada por la aglomeración de los nanotubos.



**Figura 2:** Imágenes de SEM de distribuciones de nanotubos en el interior de una cerámica de alúmina: a) Nanotubos bien distribuidos; b) Nanotubos mal distribuidos [12]. En la figura de la izquierda puede observarse cómo los CNT aislados se incrustan en los granos de la cerámica, mientras que, en la figura de la derecha, los CNT se agrupan formando una estructura de ovillo.

Algunos estudios previos llevados a cabo mediante simulación han analizado el efecto del tamaño, la densidad y el grado de homogenización de los agregados de nanotubos de carbono en las propiedades de materiales compuestos. En particular, el trabajo de V. S. Romanov *et al.* reveló un aumento de las tensiones en la interfaz matriz polimérica-fibra al aumentar el tamaño y la densidad de los agregados de CNT. Además, se comprobó que incluso la aglomeración parcial de los nanotubos de carbono provoca grandes aumentos de la concentración de tensiones en la fase matriz, lo que empeora sus propiedades mecánicas [13, 14].

Dada la relevancia de la dispersión de la nanofase para conseguir un refuerzo eficiente y la dificultad para controlar la formación de estos agregados en los métodos de fabricación, es necesario contar con una herramienta que permita cuantificar la calidad de la dispersión de los nanotubos en el interior de la matriz cerámica. Para este fin, la técnica de SAXS puede ser de gran utilidad, ya que explora un rango de tamaños típicos entre el nanómetro y la micra, abarcando tanto los tamaños característicos de los CNT dispersos individualmente como formando aglomerados [15, 16].

## 1.2. Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

En la actualidad, las técnicas de Small Angle Scattering (SAS) se han convertido en herramientas fundamentales en el estudio de sistemas que presentan inhomogeneidades estructurales en la escala nanométrica. Dentro de este grupo se encuentran las técnicas de SANS (Small Angle Neutron Scattering), SALS (Small Angle Light Scattering), SAES (Small Angle Electron Scattering) y SAXS (Small Angle X-ray Scattering), entre otras. Aunque la naturaleza de la radiación cambia, las curvas de intensidad obtenidos en todos

los casos pueden analizarse en base a los mismos modelos teóricos, siendo en muchos casos complementaria la información que puede obtenerse de cada una de ellas.

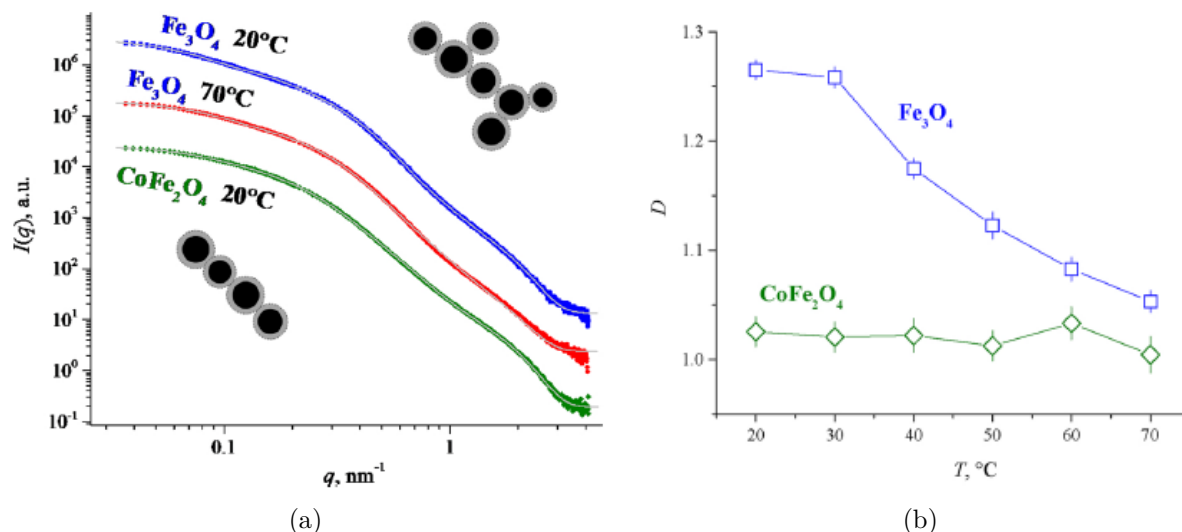
En nuestro caso, para el estudio de sistemas que incluyen CNT, nos restringiremos al caso de dispersión<sup>b</sup> de rayos X a bajo ángulo. Dado que se trata de una tecnología precisa y no destructiva, el uso de SAXS se ha extendido al análisis de materiales que incluyen una fase orgánica como los aerogeles bioactivos [17] o suspensiones de macromoléculas y proteínas [18]. Otra ventaja del uso de esta técnica viene dada por la posibilidad de seguir la evolución de un sistema *in situ*, ya que las generaciones tercera y cuarta de sincrotrones permiten trabajar con rayos X que dan una resolución temporal en el rango de los segundos o incluso inferior. Como en cualquier proceso de scattering, un experimento de SAXS establece una relación inversa entre los ángulos de dispersión de la radiación y el tamaño de las partículas irradiadas, permitiendo estudiar los tamaños característicos o la distribución espacial de los elementos estructurales. En particular, el rango de trabajo de SAXS (desde  $0^\circ$  hasta  $\sim 5^\circ$ ) permite obtener información de sistemas coloidales cuyas dimensiones varían entre  $1\text{ nm}$  y  $1\text{ }\mu\text{m}$  [19].

En los últimos años, se han realizado varios trabajos que emplean la técnica de SAXS como herramienta para constatar los resultados obtenidos mediante simulaciones de dinámica molecular y Monte Carlo, especialmente en el estudio de proteínas, enzimas y fibras [20–25]. Por ejemplo, Shang-Wei Lin *et al.* realizaron en 2020 un estudio para estimar la estructura de ciertas enzimas (Prostacyclin synthase, PGIS, y Thromboxane-A synthase, TXAS) tras interactuar con agua [24]. Para ello, se realizaron simulaciones de dinámica molecular para generar diferentes estructuras de las cuales se extrajo posteriormente un patrón de SAXS y SANS mediante el uso de los programas CRY SOL y CRISON respectivamente. Estos perfiles de intensidad se contrastaron con los obtenidos experimentalmente para determinar cual era la estructura de las enzimas. Destaca también el trabajo de Aya Okuda *et al.*, en el que se combinan el uso de SAXS y simulaciones de dinámica molecular utilizando el modelo de Coarse-Grained para revelar las diferencias estructurales en la proteína ER-60 (también conocida como ERp57) en estado oxidado y reducido mediante la evaluación del radio de Guinier [25].

Otro trabajo de interés a la hora de estudiar la formación de aglomerados de partículas mediante SAXS es el realizado por O. V. Tomchuk *et al.* para analizar la dependencia

---

<sup>b</sup>A lo largo de este texto se utilizarán indistintamente los términos *scattering/dispersión/difracción*, pues es habitual dentro de la comunidad hispana el uso del término inglés. En Física se denomina dispersión al fenómeno por el cual la radiación cambia de dirección al interactuar con un centro dispersor, siendo el ángulo de cambio de la dirección dependiente de la frecuencia. Mientras que la difracción se entiende como el resultado de la superposición de distintas dispersiones que dan lugar a una interferencia constructiva (patrones de difracción). Por tanto, sería más correcto hablar de difracción y no de dispersión. En cambio, en el ámbito experimental suele denominarse difracción a aquellos estudios que barren ángulos mayores de  $5^\circ$ , lo que lleva a hablar de dispersión en el caso de SAXS.

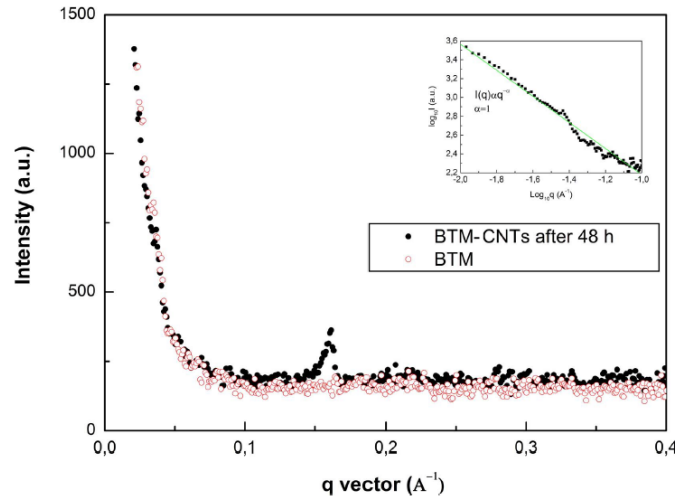


**Figura 3:** a) Curvas experimentales de SAXS obtenidas para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a distintas temperaturas. Se añaden esquemas que representan las estructuras de los agregados. b) Variación de la dimensión fractal con la temperatura obtenida mediante el ajuste de la intensidad a una ley de potencias [26].

con la temperatura en la formación de clusters en ferrofluidos. Mediante el análisis de la curva de intensidad de scattering se comprobó que al aumentar la temperatura de ferrofluidos acuosos entre  $20 - 70^\circ\text{C}$  se inducía un cambio en la disposición de los agregados de partículas, pasando a formar estructuras de cadenas aisladas [26]. En las Figuras 3a y 3b se recogen los resultados de este artículo, donde puede verse cómo varía la pendiente del régimen fractal de la curva de intensidad al aumentar la temperatura para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Mediante el ajuste a un modelo Guinier-Porod de dos niveles y a una ley de potencias, se comprobó la variación de tamaño de los agregados y la disminución del exponente fractal desde  $D \sim 1.27$  hasta  $D \sim 1.00$  al variar la temperatura desde  $20$  a  $70^\circ\text{C}$ , lo que indica una reorganización de los agregados compactos en estructuras de cadenas a medida que aumenta la temperatura.

Dada su viabilidad para suministrar información estructural de manera estadísticamente representativa<sup>c</sup> en sistemas nanoestructurados, el uso de SAXS se ha extendido también al estudio de sistemas que incluyen suspensiones de nanotubos de carbono [27–31]. Resultados de este tipo de sistemas se encuentran en el estudio llevado a cabo por Erika Ramos *et al.* para comprobar la eficacia de distintos tensioactivos sobre la dispersión de CNT en agua. El análisis de la curva de intensidad de la Figura 4 revela un máximo entorno a  $q = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  correspondiente a un tamaño característico de  $39.3 \text{ \AA}$ . Este valor es relativamente cercano al diámetro de los CNT empleados en el trabajo ( $4 - 6 \text{ nm}$ ), lo que sumado al exponente fractal  $\alpha = 1$  obtenido mediante un ajuste a una ley de potencias verifica la correcta dispersión de los nanotubos de carbono [27].

<sup>c</sup>Por contrario de lo que ocurre con las técnicas de microscopía, que proporcionan información local, de zonas reducidas de la muestra.



**Figura 4:** Curvas de intensidad de SAXS obtenidas para el tensioactivo (rojo) y la solución de CNT 48 horas después de añadir el tensioactivo (negro) [27].

### 1.3. Objetivo y plan de trabajo

El objetivo de este TFM consiste en obtener mediante simulación las curvas de SAXS asociadas a distintos sistemas nanoestructurados que emulen las diferentes distribuciones de CNT en cerámicas. De esta forma se pretende comprobar, primero, cuáles serían las diferencias que se reflejarían en la intensidad de scattering (si las hubiese) para el caso de nanotubos bien o mal dispersos y, segundo, si existe algún parámetro cuantitativo extraíble de estas curvas que permita cuantificar el grado de homogenización de la nanofase. Así, en el caso de confirmar la viabilidad del uso de la técnica de SAXS, las curvas obtenidas mediante simulación podrían ser empleadas como referencia para el análisis de curvas experimentales, permitiendo determinar la calidad de la dispersión de la fase de refuerzo. En última instancia, estos resultados ayudarían a discernir cuáles son las técnicas de fabricación más adecuadas para lograr el refuerzo mecánico de las cerámicas de manera eficiente.

Para ello, se plantea desarrollar una herramienta computacional que, dado un sistema del cuál se conocen las posiciones de todas las partículas, calcule la función de correlación de pares,  $g(r)$ , y la intensidad de scattering,  $I(q)$ . En primer lugar, se realizarán estudios empleando sistemas de partículas sencillos cuyas características estructurales sean conocidas para verificar el correcto funcionamiento del código. Para esta primera aplicación se utilizarán modelos de racimo construidos mediante un algoritmo de empaquetamiento aleatorio de esferas que cumplen la condición de contacto duro. Tras superar esta fase de testeo, se construirán sistemas más realistas en los que se modelen los nanotubos de carbono como estructuras fibrilares y en los que pueda modificarse el grado de dispersión de los mismos. Para generar estas estructuras, partiremos representando un CNT aislado según un modelo de cadena de cuentas y, a continuación, se replicará esta estructura en el espacio tridimensional atendiendo a diferentes grados de homogeneización. Para construir



---

modelos estructurales con diferentes grados de dispersión, se desarrollará un algoritmo de Monte Carlo para relajar un sistema inicial donde las cadenas generadas se encuentren homogéneamente dispersas, permitiendo generar configuraciones intermedias hasta alcanzar la formación de los agregados. De esta serie de configuraciones se obtendrán las curvas de intensidad de scattering con el objetivo de definir un parámetro cuantitativo que permita estudiar el grado de dispersión de las cadenas. Mediante el ajuste de estas nuevas curvas de intensidad a modelos teóricos, se analizará cuál es el efecto de la formación de agregados de cadenas de cuentas en la intensidad de scattering y cuál es el mejor criterio a la hora de definir los tamaños de los mismos.

## 2. Fundamento teórico de la técnica de SAXS

### 2.1. Principio de difracción: Rayos X

En el ámbito del Small Angle Scattering, se denomina dispersión al fenómeno por el cual la radiación cambia de dirección tras interactuar con los electrones de una sustancia [32]. Para que un suceso de este tipo se produzca de manera significativa, es necesario que se cumplan dos requisitos: a) que la longitud de onda de la radiación incidente sea comparable a los tamaños típicos de la estructura que se quiere estudiar, y b) que la muestra presente inhomogeneidades en su densidad electrónica. En el caso de emplear la técnica de SAXS para analizar la estructura en la escala nanométrica, nos interesan aquellos fenómenos de scattering producidos por efecto Thomson. Esto implica que nos encontramos en una situación de dispersión coherente (existe una relación bien definida entre la fase de la radiación incidente y la dispersada) y elástica (no se pierde energía).

Cuando un fotón de rayos X impacta sobre un electrón, este se convierte en una fuente de emisión coherente, empezando a vibrar con la misma frecuencia  $\nu = c/\lambda$  de la radiación incidente. Este proceso se produce de manera análoga en todos los electrones de la muestra, de forma que, en el detector, se suman las contribuciones de todas las ondas secundarias de acuerdo con el principio de superposición. Esta interferencia será totalmente constructiva cuando la diferencia de camino óptico recorrido sea un múltiplo entero de la longitud de onda. Teniendo esto en cuenta, los máximos de difracción pueden calcularse a partir de la ley de Bragg,  $n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$ . Donde  $d$  representa la distancia interplanar de la red o distancia característica del sistema y  $\theta$  se corresponde con la mitad del ángulo de scattering [32].

Si tenemos en cuenta que la técnica de SAXS explora ángulos inferiores a los  $5^\circ$ , y que la longitud de onda característica de los rayos X es del orden del angstrom, los máximos de difracción de primer orden se producen para valores de  $d \sim nm$ . Con lo cuál, el scattering de rayos X a bajo ángulo parece un método adecuado para el estudio de la dispersión de nanotubos de carbono.

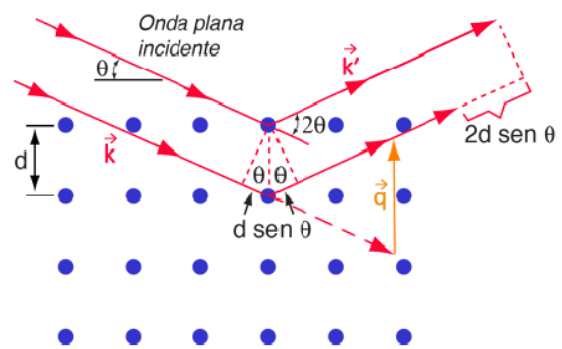


Figura 5: Esquema de difracción.

En los experimentos de SAXS, la intensidad se expresa en función del vector de scattering,  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ , donde  $\vec{k}$  y  $\vec{k}'$  representan los vectores de onda de la radiación incidente y dispersada respectivamente (Figura 5). Teniendo en cuenta que, al tener dispersión elástica, los módulos de los vectores de onda deben ser iguales, el módulo del vector  $\vec{q}$  puede obtenerse a partir de la geometría del problema y vale  $|\vec{q}| = 4\pi\text{sen}(\theta)/\lambda$ .

## 2.2. Scattering en sistemas de partículas

Para describir de manera general los fenómenos de scattering vamos a considerar que tanto las ondas incidentes como difractadas (también denominadas ondas secundarias) pueden modelarse como ondas planas caracterizadas por sus correspondientes vectores de onda  $\vec{k}$  y  $\vec{k}'$ . Esta es una aproximación razonable, ya que en los montajes experimentales se colima el haz incidente para conseguir un frente de ondas plano, al mismo tiempo que la distancia entre la muestra y el detector es mucho mayor que la distancia entre centros dispersores [33]. La amplitud de cada una de las ondas difractadas viene dada por una expresión de la forma:

$$A(\vec{q}) \propto e^{-i\vec{q}\vec{r}} \quad (1)$$

Para obtener la amplitud resultante es necesario sumar la contribución de todas las ondas difractadas. Sin embargo, esta no es una suma trivial debido al gran número de electrones y a la imposibilidad de localizar exactamente cada electrón en el espacio. Por ello, se introduce el concepto de densidad electrónica,  $\rho(r)$ , que define el número de electrones por unidad de volumen [34]. Así, en un volumen infinitesimal  $dV$  centrado en una posición  $\vec{r}$  se tendrán un total de  $\rho(\vec{r})dV$  electrones. Remplazando el sumatorio a todas las ondas planas por una integral extendida a todo el volumen irradiado, se tiene:

$$F(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r})e^{-i\vec{q}\vec{r}} dV \quad (2)$$

Matemáticamente, la amplitud de difracción  $F(\vec{q})$  se corresponde con la transformada de Fourier de la distribución de densidad electrónica. La intensidad dispersada puede calcularse multiplicando la amplitud de difracción por su conjugado:

$$I(\vec{q}) = F(\vec{q})F(\vec{q})^* = \iint_V \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} dV_1 dV_2 \quad (3)$$

Que vuelve a ser una integral de Fourier donde aparece la distancia relativa  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  entre parejas de centros dispersores. La intensidad puede reescribirse como:

$$I(\vec{q}) = \int \tilde{\rho}^2(\vec{r})e^{-i\vec{q}\vec{r}} dV \quad (4)$$

Donde  $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$  representa la función de autocorrelación. Esta ecuación establece una relación bien definida (mediante una transformada de Fourier) entre la intensidad difractada y la estructura del objeto irradiado. El cálculo de la intensidad puede simplificarse introduciendo dos restricciones que se cumplen en la mayoría de los casos de estudio: a) el sistema se considera estadísticamente isótropo, y b) asumimos que no existe orden de largo alcance [34]. De esta forma se obtiene la ecuación de Debye-Bueche:

$$I(\vec{q}) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad (5)$$

Otras expresiones de la intensidad pueden obtenerse mediante el uso de modelos geométricos a partir del factor de forma y el factor de estructura. Este último es el que contiene la información sobre cómo se colocan los centros dispersores en el espacio. Dado que las expresiones matemáticas de los factores de forma son conocidos para una gran variedad de estructuras (esferas, cilindros, discos, elipsoides, paralelepípedos, cadenas Gaussianas...), puede obtenerse de forma analítica la intensidad dispersada por estructuras aisladas [35]. Por ejemplo, para una esfera de radio  $R_0$  y volumen  $V$  se tiene:

$$\text{Esfera : } I_1(\vec{q}) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[ 3 \frac{\text{sen}(qR_0) - qR_0 \text{cos}(qR_0)}{(qR_0)^3} \right]^2 \quad (6)$$

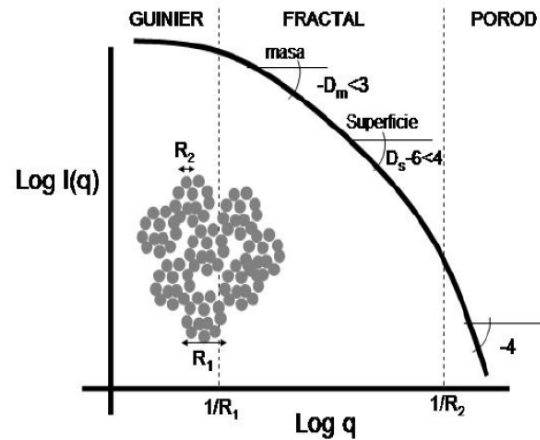
En el caso de un sistema formado por partículas idénticas, la intensidad de scattering puede obtenerse a partir de la expresión:

$$I(q) = P(q)S(q) \quad (7)$$

Donde  $P(q)$  y  $S(q)$  son el factor de forma y el factor de estructura respectivamente. En general, los sistemas reales no presentan perfiles de SAXS que coincidan con los derivados de geometrías perfectas, ya que se ven afectados por otros factores como la presencia de polidispersidad (diferencias de tamaños en las partículas dispersoras) o polimorfismo (diferencias de forma). Sin embargo, estos modelos pueden ser de gran utilidad para estimar parámetros estructurales de la muestra y, en particular, tamaños característicos, si se combinan con el uso de las técnicas de microscopía.

### 2.3. Análisis de las curvas de scattering

El estudio de las curvas de scattering se aborda mediante la aplicación de distintos modelos teóricos que permiten obtener información estructural relacionada con los tamaños típicos del sistema. La *Figura 6* muestra la forma genérica de una curva de intensidad obtenida experimentalmente. En la región donde  $q \rightarrow 0$  destaca el uso de la aproximación de Guinier, mientras que en la zona donde  $q \rightarrow \infty$  se recurre a la Ley de Porod. La zona intermedia o zona fractal, donde se produce la caída de la intensidad, se estudia empleando una ley de potencias [33].



**Figura 6:** Regiones de una curva de intensidad de SAXS [33]. Se diferencian tres zonas de distinta pendiente que se estudian empleando distintos modelos teóricos.

### 2.3.1. Aproximación de Guinier

Para valores pequeños de  $q$  (entendiendo por pequeño que se cumpla la condición  $qR \ll 1$ , donde  $R$  es un parámetro representativo del tamaño de los centros dispersores), la intensidad de scattering puede modelarse según la Ley de Guinier:

$$I(q) = I(0)e^{-\frac{q^2 R_G^2}{3}} \quad (8)$$

Esta expresión se obtiene a partir de la expresión para la amplitud dispersada (*Ecuación 2*) teniendo en cuenta la aproximación para ángulos pequeños, de forma que de la exponencial solo sobrevive el término  $\cos(qR)$ . Desarrollando en serie el coseno y elevando al cuadrado, obtenemos la expresión de la intensidad dada por la *Ecuación 8*. En esta ecuación, el parámetro  $I(0)$  da cuenta de la contribución de las ondas secundarias dispersadas a ángulo nulo y depende únicamente del contraste [34]. El parámetro  $R_G$  se denomina radio de Guinier y se define como la distancia cuadrática media al centro de gravedad. En el caso de que el sistema esté conformado por partículas esféricas de radio  $R$ , el radio de la partícula y el radio de Guinier se relacionan según  $R = \sqrt{\frac{5}{3}}R_G$ .

Tomando logaritmos en la *Ecuación 8* se obtiene la representación de Guinier:

$$\text{Ln}(I(q)) = \text{Ln}(I(0)) - \frac{R_G^2}{3}q^2 \quad (9)$$

La aparición de una zona lineal bien definida en esta representación revela la existencia de centros dispersores de tamaño homogéneo [33].

### 2.3.2. Ley de potencias

Si continuamos el análisis para mayores valores de  $q$  (lo que equivale a explorar tamaños más pequeños), la curva de scattering permite estudiar cómo se distribuye en el espacio la materia que forma los centros dispersores. En esta zona, la caída de la intensidad responde a una ley de potencias tal que  $I \propto q^{-m}$ . Decimos que el objeto de estudio presenta una geometría fractal cuando la intensidad presenta una caída lineal en la representación de  $\log(I(q))$  frente a  $\log(q)$  que abarca al menos una década.

Cuando  $m$  toma un valor entre 1 y 3, se dice que el objeto se corresponde a un fractal de masa, cuya dimensión fractal vale  $D_m = m$ . Dentro de este grupo, aquellos objetos con dimensión fractal 3 son completamente densos (con lo que la masa crece con el volumen como  $r^3$ ), mientras que a medida que la dimensión fractal disminuye, los objetos se vuelven ramificados y no ocupan todo el espacio, lo que revela la existencia de una estructura interna [33]. En cambio, cuando  $m$  toma valores entre 3 y 4, el objeto recibe el nombre de fractal de superficie y su dimensión fractal viene dada por  $D_m = 6 - m$ . Cuando la pendiente es ligeramente mayor de 3, se tiene que la superficie del objeto es

extremadamente rugosa; mientras que si  $m$  se acerca a 4, la superficie es cada vez más lisa. En el límite  $m \rightarrow 4$  se cumple  $D_m \rightarrow 2$ , representativo de una superficie lisa que crece como  $r^2$  [33].

### 2.3.3. Ley de Porod

Al estudiar la curva de intensidad para valores altos de  $q$  estamos fijándonos en detalle en la superficie externa de los centros dispersores y, en consecuencia, en el comportamiento de la función de correlación  $\gamma(r)$  para valores pequeños de  $r$ . En tal caso, es válido considerar un desarrollo en serie de la función de correlación de la forma:

$$\gamma(r) = 1 + ar + br^2 + cr^3 + \mathcal{O}(r^4) \quad (10)$$

Introduciendo este desarrollo en la *Ecuación 5* se obtiene la ley de Porod:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S_\nu q^{-4} \quad (11)$$

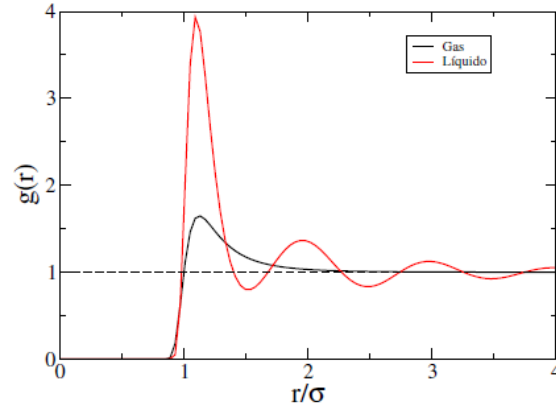
Donde  $S_\nu$  es la relación superficie-volumen de la interfaz entre la estructura y el aire. De esta forma, el comportamiento de la curva de intensidad para valores altos de  $q$  solo se ve afectado por la estructura de la superficie y, en consecuencia, no debe ser influenciado por propiedades a “gran escala” de las partículas o su disposición espacial.

## 2.4. Función de distribución de pares

Para las simulaciones realizadas en este TFM, el perfil de intensidad de scattering se ha obtenido a través de la integración de la función de correlación de pares<sup>d</sup>,  $g(r)$ . Esta función describe la estructura del sistema de estudio y puede computarse conociendo las coordenadas de todas las partículas que lo componen. En nuestro caso, nos restringimos al estudio de sistemas que contienen un único tipo de partícula.

Una estrategia para abordar la caracterización estructural de la materia consiste en hallar la probabilidad de encontrar un par de partículas a una distancia  $r = |\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ , donde  $\vec{r}_i$  y  $\vec{r}_j$  representan los vectores de posición de ambas partículas [32]. El estudio puede simplificarse para el caso de sistemas isótropos como son los líquidos o sólidos amorfos. En estos casos, todas las direcciones del espacio son equivalentes y, por tanto, puede realizarse un análisis puramente radial. De esta forma, es posible definir una función escalar que dependa únicamente del módulo de la distancia entre parejas de partículas y que represente el número medio de partículas cuyo centro se encuentra situado en una

<sup>d</sup>En la literatura pueden encontrarse distintos nombres para esta magnitud: función de distribución radial, función de correlación de pares o función de distribución de pares.



**Figura 7:** Función de distribución de pares típica de un gas (línea negra) y de un líquido (línea roja) [36].

corteza esférica de radio  $r$  y anchura  $dr$ , la función de distribución radial:

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (12)$$

Donde  $\rho(r)$  representa la densidad radial, es decir, el número medio de partículas por unidad de volumen situados a una distancia  $r$  de otra partícula elegida como origen. Teniendo esto en cuenta, la probabilidad de presencia de una pareja de partículas a cierta distancia  $r$  viene definida mediante la función de distribución de pares,  $g(r)$ , que se relaciona con la función de distribución radial como:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} = \frac{RDF(r)}{4\pi r^2 \rho_0 dr} \quad (13)$$

Donde  $\rho_0 = N/V$  es la densidad numérica asociada a  $N$  centros dispersores distribuidos uniformemente en un volumen  $V$ . La *Figura 7* muestra el comportamiento típico de la función de distribución de pares para el caso de un gas y un líquido. Los máximos y mínimos de la curva indican aquellas distancias a las cuales es más o menos probable encontrar una partícula tomando otra como referencia. Para fases de baja densidad como los gases, se observa un único máximo en torno a  $r = \sigma$ , correspondiente al mínimo del potencial de interacción, mientras que para las fases más densas (líquidos y sólidos amorfos) se obtienen una sucesión de máximos a distancias intermedias, indicativos de la existencia de diferentes esferas de coordinación. La altura de estos máximos se va atenuando a medida que aumenta el valor de  $r$ , de forma que  $g(r) \rightarrow 1$  para  $r \rightarrow \infty$ , ya que la posición de las partículas están completamente descorrelacionadas a distancias suficientemente grandes.

Conocida la función de distribución de pares para un sistema de  $N$  centros dispersores, el factor de estructura viene dado por:

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 (g(r) - 1) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad (14)$$

Mientras que el factor de forma  $P(q)$  dependerá de la geometría de los centros dispersores. En la práctica, debido a la imposibilidad de simular sistemas infinitos, la *Ecuación 14* se sustituye por:

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int_0^{r_m} 4\pi r^2 (g(r) - g_0) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad (15)$$

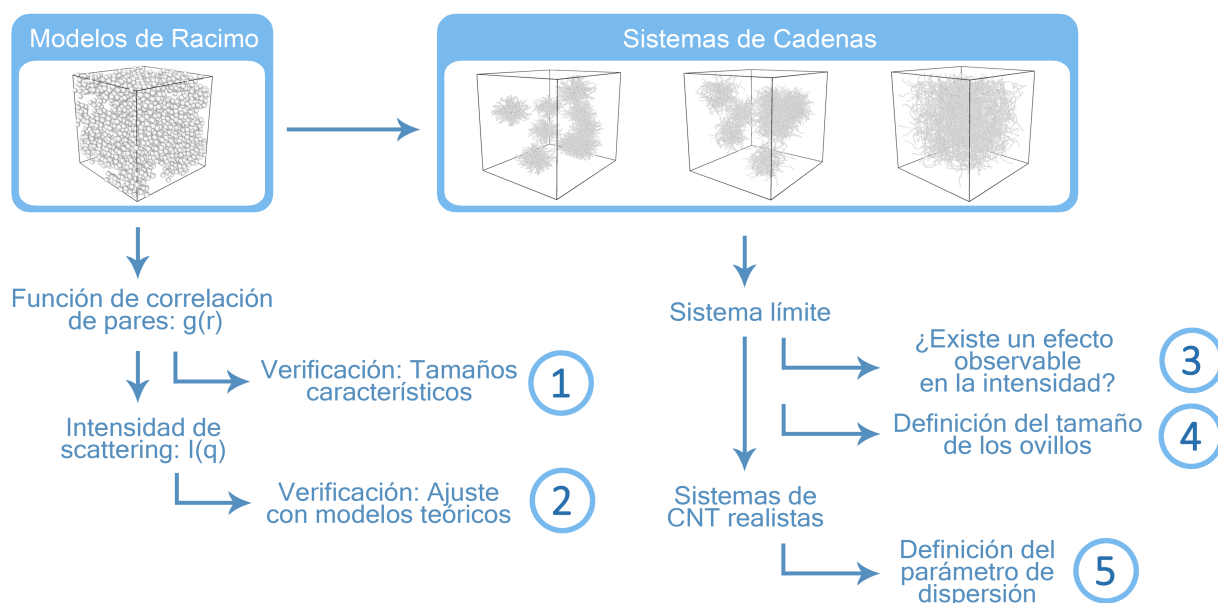
Siendo  $g_0$  un parámetro cuyo valor es muy cercano pero no estrictamente igual a uno y  $r_m$  el radio de corte con el que se trunca el cálculo de la integral, permitiendo resolverla como una suma discreta [37]. El valor de  $g_0$  puede obtenerse como:

$$g_0 = \frac{N/V + \int_0^{r_m} 4\pi r^2 g(r) dr}{\int_0^{r_m} 4\pi r^2 dr} \quad (16)$$



### 3. Metodología

En este trabajo se han realizado simulaciones de la curva de intensidad de scattering para varios sistemas de partículas esféricas. En la *Figura 8* se representa de manera esquemática la secuencia metodológica empleada para abordar el estudio de la dispersión de nanotubos de carbono. En primer lugar se han estudiado modelos de racimo formados por esferas empaquetadas al azar en varios niveles jerárquicos [38]. Estos sistemas se han empleado para comprobar que el código desarrollado para el cálculo de la función de correlación de pares consigue reproducir los tamaños de cada nivel estructural. Posteriormente, se han calculado las curvas de intensidad y se han ajustado mediante modelos teóricos, permitiendo verificar el correcto funcionamiento del código. Superada esta fase de testeo, se han construido sistemas que modelen de forma más realista las distribuciones de nanotubos utilizando un modelo de cadenas de cuentas. Los sistemas de cadenas se han utilizado para estudiar cómo se refleja el grado de dispersión de los CNT en la intensidad de scattering. Esto se realiza mediante la relajación de un sistema donde inicialmente las cadenas se encuentran uniformemente distribuidas en la caja de simulación hasta lograr una configuración de aglomerados de cadenas.



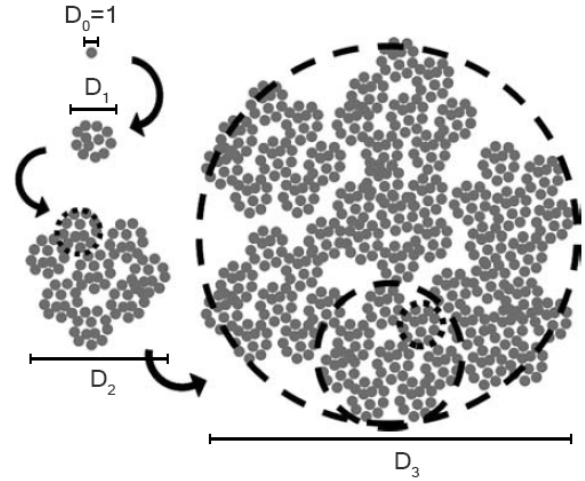
**Figura 8:** Esquema del itinerario diseñado para el desarrollo del código y su implementación en el estudio de la dispersión de nanotubos de carbono mediante un modelo de cadena de cuentas.

Los códigos empleados en este trabajo para la construcción y análisis de los sistemas se han desarrollado en *Fortran 90*. Los scripts más relevantes se incluyen en los anexos indicados más adelante. La mayor parte de las simulaciones se han realizado en un ordenador con un procesador Intel(R) Core(TM) i5-5200U. Todas las simulaciones se han realizado en unidades reducidas donde las esferas elementales se definen con diámetro unidad. En los análisis donde sea necesario, se indicará la correspondencia con las unidades reales. En adelante, las esferas que forman los distintos sistemas se modelan como esferas duras,

con lo que no hay posibilidad de solapamiento entre ellas. Además, se ha hecho uso del software libre OVITO [39], para visualizar los sistemas; y SASFit [40], para estudiar el efecto de la polidispersidad en la curva de intensidad.

### 3.1. Modelos de racimo

Los primeros sistemas analizados en este TFM, denominados *Modelos de Racimo*, se han construido mediante un algoritmo de empaquetamiento aleatorio de esferas duras que genera estructuras con distintos niveles jerárquicos (*Anexo A*) y fue desarrollado para modelar microestructuras de materiales porosos [38]. El estudio de estos modelos es de gran utilidad a la hora de verificar el correcto funcionamiento del código desarrollado para el cálculo de la función de distribución radial y la intensidad de scattering, ya que se tratan de sistemas que tienen tamaños característicos bien definidos geométricamente.



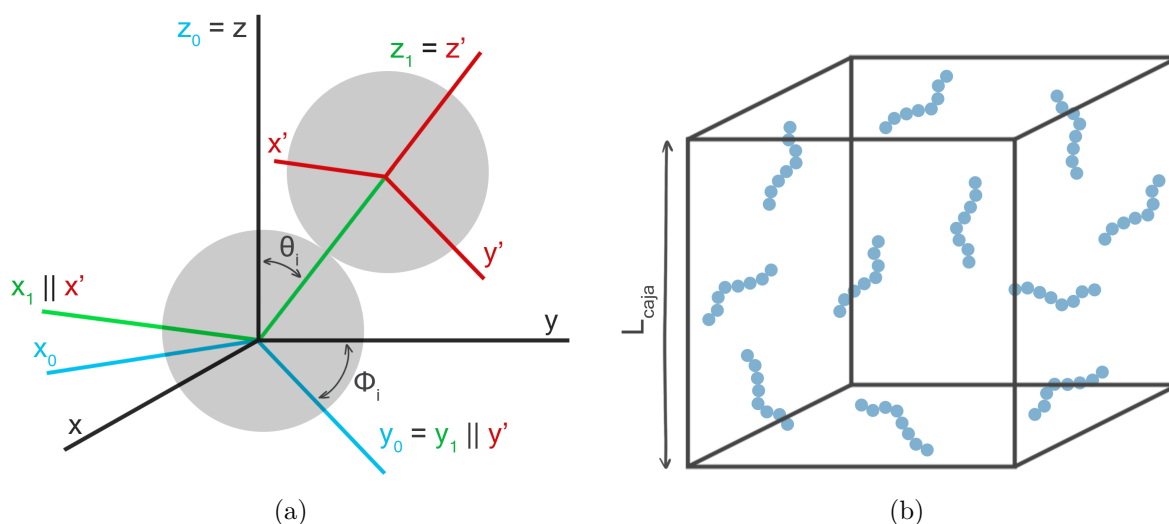
**Figura 9:** Esquema del proceso de construcción realizado por el algoritmo para crear modelos de racimo en un sistema bidimensional [38].  $D_0$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  y  $D_3$  representan los tamaños característicos del modelo.

En la *Figura 9* se representa de manera esquemática el procedimiento de construcción de los racimos para un sistema en dos dimensiones. El proceso parte por colocar una partícula esférica en el origen de coordenadas y, a continuación, rodearla con nuevas partículas distribuidas de manera aleatoria pero manteniendo la condición de contacto duro (es decir, a una distancia radial  $d = 1$ ) hasta cubrirla por completo. Continuando con esta dinámica, se generan un total de  $m_1$  capas para el primer nivel estructural que rodean a la partícula original, siendo  $m_1$  un valor de entrada que controlamos en la construcción del racimo. El resultado es la formación de un *cluster* con una forma aproximadamente esférica que se emplea como elemento estructural para construir el siguiente nivel. El proceso se repite hasta que se han construido  $n$  niveles jerárquicos, siendo este un valor que se especifica como entrada.

### 3.2. Sistemas de CNT

Para modelar las distribuciones de nanotubos de carbono que se observan experimentalmente, se han generado sistemas que contienen cadenas de cuentas con diferentes grados de dispersión. Los códigos empleados para generar la cadena modelo y el sistema completo se recogen en el *Anexo B*.

Cada CNT se modela como una cadena formada por una concatenación de esferas que cumplen la condición de contacto duro. Para establecer el número de esferas que forman cada cadena se ha tenido en cuenta la relación de aspecto *Longitud/Diámetro* dada por las dimensiones típicas de los nanotubos de carbono. Los datos para definir las dimensiones de los CNT han sido tomados del catálogo del fabricante *NanoAmor* [42]. Fijado este parámetro, la generación de la cadena se realiza de la siguiente manera: se empieza colocando una esfera en el origen de coordenadas del sistema de referencia  $(x,y,z)$  y se definen dos ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  que representan los valores máximos que pueden tomar las coordenadas angulares  $(\theta, \phi)$ . Se generan entonces dos ángulos  $\theta_i \in (0, \alpha)$  y  $\phi_i \in (0, \beta)$  que definen la posición de la nueva esfera, y se centran unos nuevos ejes de coordenadas  $(x',y',z')$  de acuerdo al esquema de la *Figura 10a*. Antes de aceptar cada nueva esfera, se comprueba que no solape con ninguna de las colocadas previamente. Este proceso se repite hasta colocar todas las esferas de la cadena. De esta forma, los CNT se modelan como cadenas flexibles, una configuración mucho más realista que la que se obtendría con un modelo de varilla rígida.



**Figura 10:** Esquemas para el proceso de construcción de los sistemas de cadenas: a) Rotación de ejes realizada para colocar las esferas de la cadena; b) Sistema de cadenas flexibles distribuidas homogéneamente en el espacio.

En función de los valores de los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$ , la cadena modelo generada será más o menos compacta, pudiendo generarse cadenas retorcidas que se pliegan sobre sí misma o completamente estiradas.

A continuación, se construye una caja de simulación cúbica centrada en el origen y de arista  $L_{caja}$  dentro de la que se generan las posiciones de los centros de masas de las cadenas mediante una distribución uniforme de puntos aleatorios. Cada vez que se coloca una cadena en el sistema, esta se gira de manera aleatoria respecto del eje que pasa por el centro de coordenadas y su centro de masas (*Figura 10b*).

### 3.3. “Ordenador” de sistemas de CNT

Para generar las configuraciones de cadenas con distintos grados de dispersión se parte de la creación de sistemas de cadenas homogéneamente distribuidas descrita en el apartado anterior. Estos sistemas se someten a un algoritmo de Monte Carlo (*Anexo C*) que acerca progresivamente las cadenas para dar lugar a la formación de agregados. Para ello, se generan  $N_{centros}$  puntos aleatorios que actúan como centros atractores y se establece para la energía una relación de la forma  $E_{ij} \propto r_{ij}$ , siendo  $r_{ij}$  la distancia relativa entre el centro de masas de la cadena  $i$  y el centro atractor  $j$  más cercano en la configuración inicial. En cada paso de simulación se desplazan aleatoriamente los centros de masas de todas las cadenas, aceptando solo aquellos movimientos en los que las cadenas se acercan al centro atractor correspondiente, es decir, aquellos que minimizan la energía total. De esta manera, las cadenas que originalmente estaban homogéneamente dispersas se van acercando hasta formar un total de  $N_{centros}$  aglomerados.

Utilizando algunas de las configuraciones intermedias generadas mediante este algoritmo de “ordenación” se puede generar un conjunto de sistemas con un “gradiente de aglomeración”. El objetivo de este trabajo es, en última instancia, estudiar el grado de dispersión de los nanotubos de carbono a partir de los cambios en la intensidad de scattering. Estos sistemas darán lugar a una serie de curvas de intensidad en el que se refleja el efecto del grado de dispersión de las cadenas empleadas para modelar los CNT. Mediante estas curvas se establecerá un criterio cuantitativo para medir el grado de homogeneización de las cadenas en función del área encerrada bajo la curva en el régimen de valores pequeños de  $q$  o la pendiente del régimen de Guinier. Al mismo tiempo, se define el parámetro de homogeneización teórico como:

$$\%H_{teórico} = \left(1 - \frac{N_{step}}{N_{eq}}\right) \cdot 100 \quad (17)$$

Donde  $N_{step}$  y  $N_{eq}$  denotan el ciclo de Monte Carlo de la configuración que se está estudiando y el ciclo en el que se alcanza la configuración de equilibrio. Esta situación de equilibrio se define teniendo en cuenta una variación en la energía menor al 1 % respecto a la configuración anterior.

### 3.4. Función de correlación de pares e intensidad de scattering

En estas simulaciones se emplea como datos de entrada la configuración de un sistema de partículas esféricas, el radio de la esfera elemental ( $r^* = 0.5$ ) y la anchura del intervalo para discretizar la variable radial,  $dr^*$ . El valor  $dr^*$  se elige de acuerdo a la resolución experimental dada por la longitud de onda de los rayos X, típicamente  $\lambda_{X-ray} = 0.154 \text{ nm}$  [41]. Todos los sistemas que se han estudiado en este trabajo han sido analizados previamente mediante un código auxiliar para eliminar aquellas partículas que, por los métodos de

construcción, han quedado solapando con otra colocada con anterioridad. De esta forma, nos aseguramos de que estamos trabajando con un modelo de esfera dura. Como salida, el código desarrollado (*Anexo D*) devuelve un fichero de registro que contiene el valor de los parámetros empleados en la simulación y las curvas de la función de distribución de pares,  $g(r)$ , el factor de forma,  $P(q)$ , el factor de estructura,  $S(q)$ , y la intensidad de scattering,  $I(q)$ .

El cálculo de la función de distribución de pares se realiza mediante el conteo de cuántas parejas de partículas se encuentran a cierta distancia  $r$ . Este valor debe normalizarse posteriormente de acuerdo al volumen de cada corteza esférica, el número de partículas del sistema y la densidad numérica, según indica la *Ecuación 13*. Para este cómputo hay que tener en cuenta que se aplican condiciones de contorno periódicas en nuestra caja de simulación. Conocida  $g(r)$ , la intensidad de scattering puede obtenerse empleando la *Ecuación 15* y la relación  $I(q) = P(q)S(q)$ . Además, como en todo este trabajo se han empleado partículas esféricas, el factor de forma  $P(q)$  es conocido [37] y vale:

$$P(q) = \left( 24 \frac{\text{sen}(q/2) - (q/2)\text{cos}(q/2)}{q^3} \right)^2 \quad (18)$$

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Modelos de racimo: Calibración de la herramienta

Utilizando el algoritmo recogido en el *Anexo A* se han generado varios modelos de racimo con distintos niveles jerárquicos que nos permitan estudiar cómo se revelan los distintos tamaños estructurales en la función de correlación de pares y en la intensidad de scattering. En la *Tabla 1* se recogen los parámetros de construcción de cada sistema (el número de niveles jerárquicos,  $n$ , y el número de capas de cada nivel,  $m_1, m_2, \dots, m_n$ ), además del número de partículas ( $N_{part}$ ), el tamaño de la arista de la caja de simulación ( $L^*$ ) y la densidad numérica ( $\rho_0 = N_{part}/L^{*3}$ ). Todas las magnitudes recogidas en las tablas y figuras que aparecen a continuación se encuentran expresadas en unidades reducidas y han sido obtenidas promediando para tres réplicas de cada sistema.

Modelo	$n$	$m_1, \dots, m_n$	$N_{part}$	$L^*$	$\rho_0^*$
A	1	5	$(1.61 \pm 0.05) \cdot 10^2$	$6.58 \pm 0.05$	$0.565 \pm 0.004$
B	1	12	$(2.03 \pm 0.07) \cdot 10^3$	$14.2 \pm 0.1$	$0.716 \pm 0.004$
C	2	5, 5	$(5.95 \pm 0.09) \cdot 10^4$	$54.7 \pm 0.7$	$0.363 \pm 0.003$
D	3	3, 2, 2	$(3.97 \pm 0.07) \cdot 10^4$	$54.1 \pm 0.2$	$0.251 \pm 0.003$

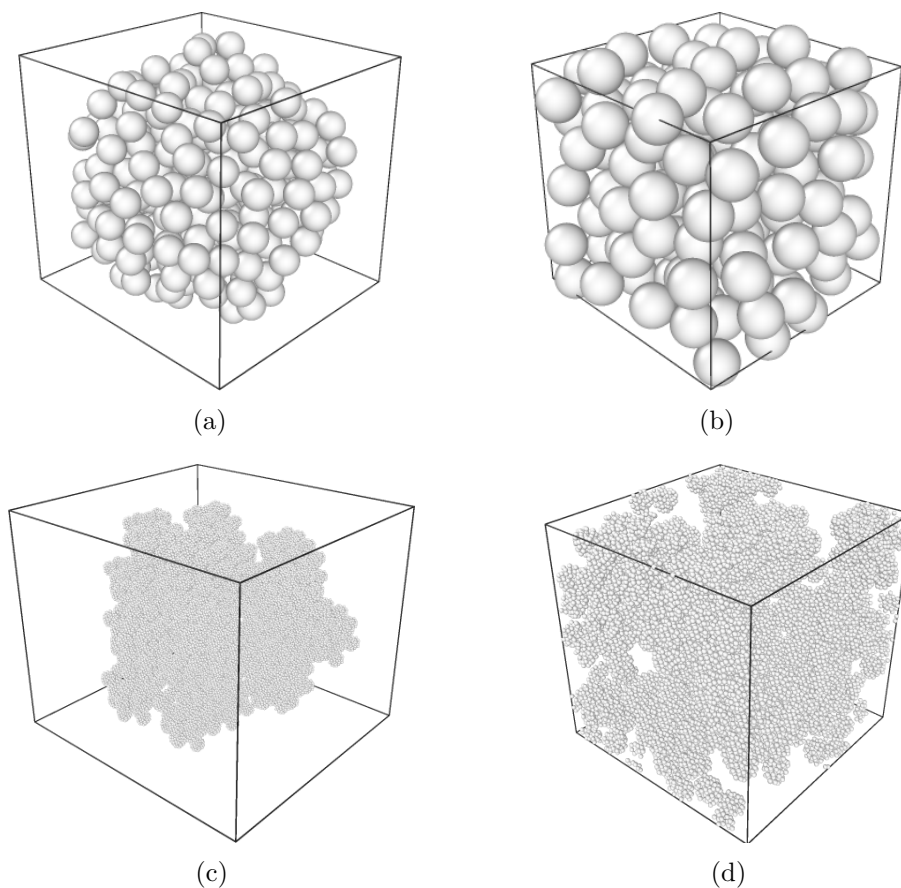
**Tabla 1:** Parámetros de los modelos de racimo empleados en las simulaciones.

Dado que los racimos generados mediante este procedimiento tienen simetría esférica (ver *Figura 9*) y se encuentran centrados en el origen de coordenadas, en las simulaciones nos limitamos a estudiar el sistema que queda inscrito dentro de una caja de simulación cúbica de arista  $L^*$  (*Figura 11*). Donde  $L^* = \frac{2}{\sqrt{3}}R_{max}^*$ , siendo  $R_{max}^*$  la mayor distancia de una partícula del sistema al origen. Esta caja de simulación es la caja máxima inscrita dentro de la esfera que contiene todas las partículas y será la que tendrá en cuenta la implementación de condiciones de contorno periódicas.

En las *Figuras 11a y 11b* puede verse un ejemplo de un modelo de racimo de un único nivel jerárquico antes y después de recortar la caja de simulación. Por otro lado, las *Figuras 11c y 11d* muestran un racimo formado por tres niveles jerárquicos. Puede observarse cómo a medida que aumenta el número de niveles jerárquicos del sistema se pone de manifiesto la aparición de estructuras de tipo clusters. Esto se traduce en sistemas más porosos y, en consecuencia, de menor densidad.

#### 4.1.1. Función de correlación de pares

Como consecuencia de la estructura jerárquica de los modelos de racimo, se espera que la función de correlación de pares no solo refleje la coordinación debida a esferas en situación de contacto duro, sino también las correspondientes a las inter-distancias entre



**Figura 11:** Modelos de racimo empleados en la simulaciones: a) y b) Modelo B (1 nivel jerárquico) antes y después de recortar la caja de simulación. c) y d) Modelo D (3 niveles jerárquicos) antes y después de recortar la caja de simulación.

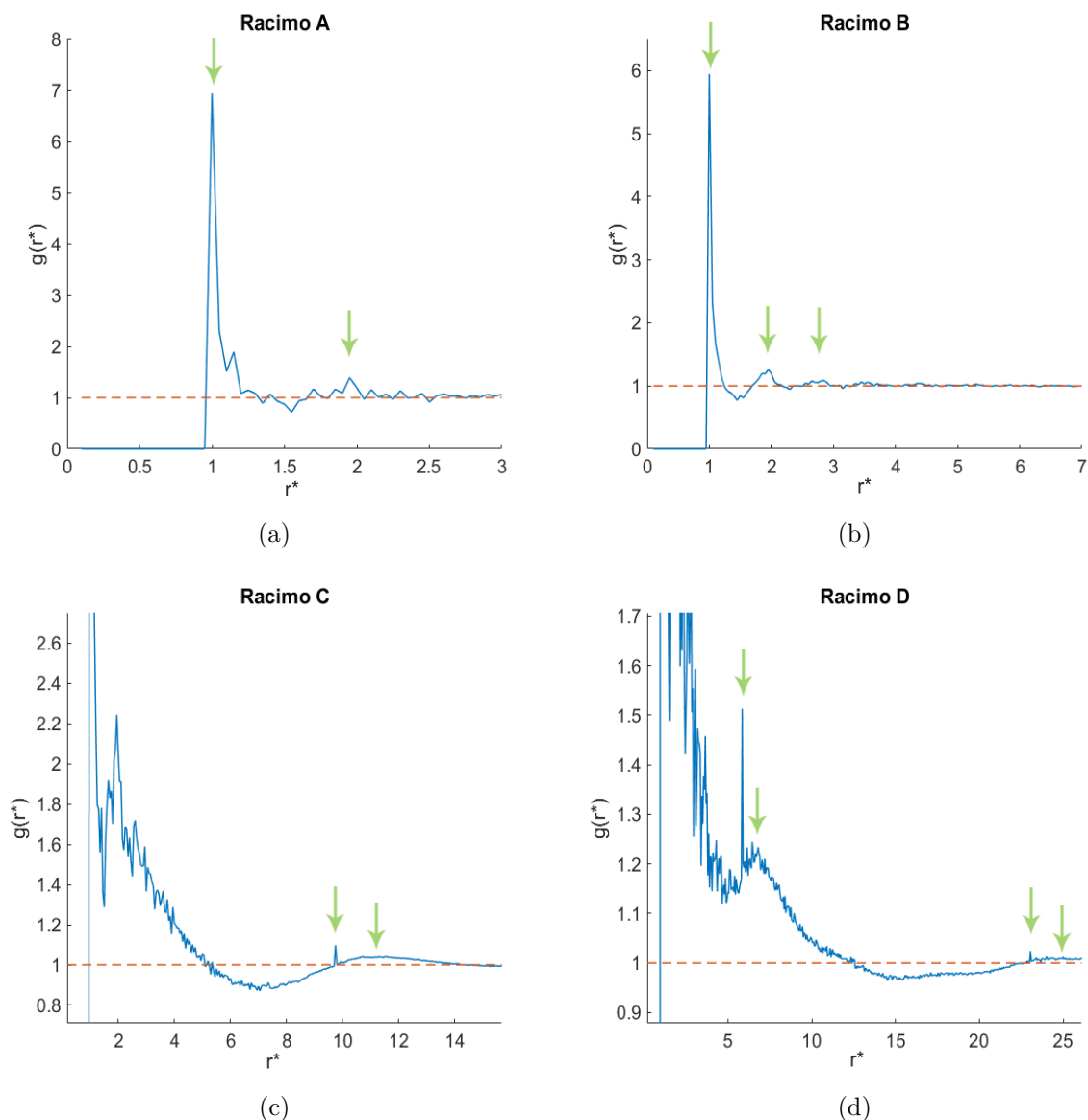
clusters. Esto implica que no solo existe estructura a corto alcance, sino también a distancias intermedias.

Para comprobar esta correlación entre partículas, en la *Tabla 2* se recogen los radios externos asociados a cada nivel estructural. Estos valores se obtienen durante el proceso de construcción de los sistemas y se corresponden con la distancia al origen de la partícula más alejada de cada nivel jerárquico.

Modelo	Nivel jerárquico, $n_i$	$R_i^{ext*}$
A	1	$4.89 \pm 0.05$
B	1	$11.5 \pm 0.1$
C	1	$4.88 \pm 0.05$
	2	$47.0 \pm 0.6$
D	1	$2.92 \pm 0.03$
	2	$11.5 \pm 0.1$
	3	$45.7 \pm 0.5$

**Tabla 2:** Radios característicos de cada nivel estructural de los modelos de racimo.

Las funciones de correlación de pares obtenidas para estos cuatro sistemas se recogen en la *Figura 12*. En todas ellas se cumple  $g(r) = 0$  para  $r < 1$ , dado que al trabajar con el modelo de esfera dura, nunca podemos encontrar una pareja de esferas a una distancia menor que la unidad. Además, para distancias suficientemente grandes, las curvas de distribución radial tienden a la recta horizontal  $g(r) = 1$ , asociada a un sistema de partículas distribuidas de forma homogénea en el espacio. Esto es indicativo de que la densidad radial  $\rho(r)$  tiende al valor de la densidad numérica  $\rho_0$  para valores grandes de  $r$  y, en consecuencia, cuando miramos el sistema a escalas grandes, este deja de presentar estructura y recupera su carácter homogéneo.



**Figura 12:** Función de correlación de pares obtenida para los cuatro modelos de racimo: a) Modelo de un nivel jerárquico (5 capas); b) Modelo de un nivel jerárquico (12 capas); c) Modelo de dos niveles jerárquicos; d) Modelo de tres niveles jerárquicos. Se representan en azul las funciones  $g(r)$  obtenidas en la simulación y en rojo la recta de referencia  $g(r) = 1$  asociada a un sistema de densidad completamente homogénea.



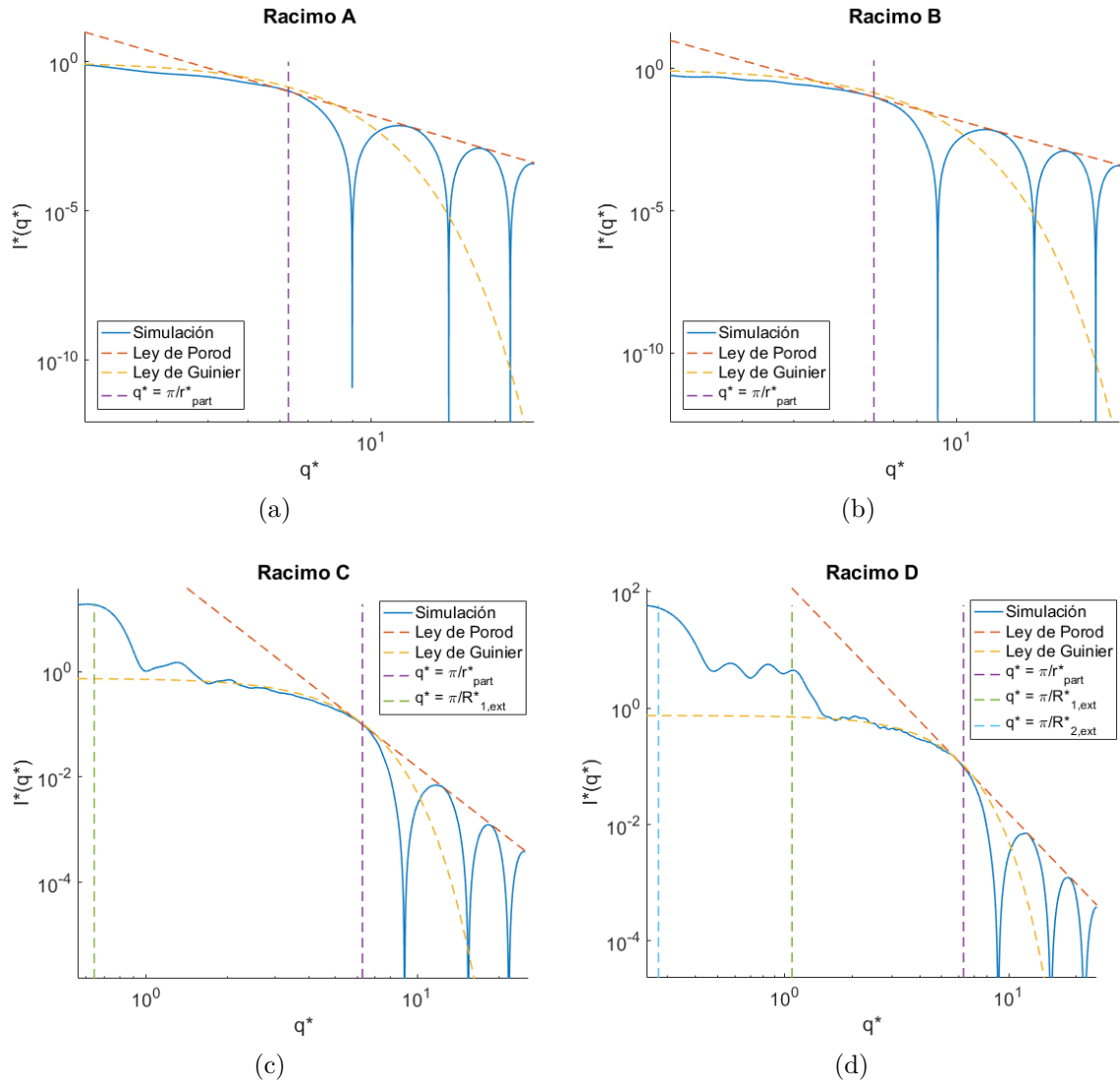
En los modelos  $A$  y  $B$ , de un único nivel jerárquico, se puede apreciar también la aparición de una segunda y tercera esfera de coordinación en torno a  $r^* \propto 2$  y  $r^* \propto 3$  (flechas verdes en la *Figura 12*), indicativos de la existencia de las sucesivas capas generadas en el primer (y único) nivel jerárquico. Comparando estas dos curvas puede observarse cómo los máximos de la función de correlación se definen mejor a medida que aumenta el número de capas (y por tanto, el número de esferas) del racimo. Esto es un reflejo del efecto de tamaño finito del sistema, dado que la función de correlación de pares nos da información hasta una distancia máxima  $d_{max}^* = L^*/2$ . En el caso del racimo  $A$  este efecto es más acusado debido a que, al tener únicamente 5 capas, cuenta con un menor número de partículas y la distancia máxima explorada vale  $d_{max}^* \sim 3.3$ ; mientras que el racimo  $B$  alcanza  $d_{max}^* \sim 7.1$ , siendo de un tamaño suficientemente grande para reducir el efecto de tamaño finito.

Por otro lado, para los sistemas  $C$  y  $D$ , de dos y tres niveles, se registran también máximos de la función de correlación de pares para distancias  $r^* = 2R_i^{ext*}$ , correspondientes a las interdistancias entre clusters. En particular, para el modelo  $C$  se registra el tamaño característico del primer nivel jerárquico ( $r^* = 9.75 \pm 0.05$ ), mientras que para el modelo  $D$  se registran los tamaños del primer ( $r^* = 5.85 \pm 0.05$ ) y segundo nivel ( $r^* = 23.05 \pm 0.05$ ). Esto es debido a que para ver reflejada en la función de distribución radial el máximo correspondiente al nivel jerárquico de orden  $n$  es necesario construir un sistema con un total de  $n + 1$  niveles. La consistencia entre los tamaños característicos de los modelos de racimo empleados (*Tabla 2*) y las posiciones de los máximos en la función de correlación de pares de estos cuatro sistemas son indicativos de un correcto funcionamiento del algoritmo desarrollado.

#### 4.1.2. Intensidad de scattering

El cálculo de la intensidad de scattering se ha realizado a partir de las funciones  $g(r)$  obtenidas en el apartado anterior utilizando las *Ecuaciones 7 y 15*. Las curvas de intensidad obtenidas mediante este método para los cuatro modelos de racimo se recogen en la *Figura 13*. Junto a las curvas experimentales se ha representado también la intensidad dada por el modelo de Guinier (*Ecuación 8*) para partículas esféricas de radio  $r_{part}^* = 0.5$ , la ley de Porod que modela la caída de la intensidad en el régimen de valores grandes de  $q^*$  (*Ecuación 11*), y las rectas verticales que marcan los valores  $q_i^* = \pi/r_i$ , donde  $r_i^* = r_{part}^*, \{R_i^{ext*}\}$ . Estos valores  $q_i$  son el reflejo de los tamaños característicos del sistema en el espacio recíproco.

Respecto a los resultados obtenidos para los modelos de racimo  $A$  y  $B$ , en ambas curvas podemos apreciar la aparición de un régimen de Guinier bien definido para valores de  $q^*$  por debajo de  $q^* = \pi/r_{part}^* = 2\pi$ . Además, para valores mayores de  $q^*$ , se tiene



**Figura 13:** Intensidad de scattering para los cuatro modelos de racimo: a) Modelo de un nivel jerárquico (5 capas); b) Modelo de un nivel jerárquico (12 capas); c) Modelo de dos niveles jerárquicos; d) Modelo de tres niveles jerárquicos. Además de la curva obtenida por simulación, se representan los modelos de Porod y Guinier (para la esfera elemental). Las rectas verticales marcan los valores de  $q$  correspondientes a los radios característicos de la esfera elemental y los distintos niveles jerárquicos.

un régimen de Porod donde los máximos locales de la curva de intensidad caen según  $I(q) \propto q^{-4}$ .

Para los modelos de racimo *C* y *D*, volvemos a comprobar que la intensidad reproduce la ley de Porod y el régimen de Guinier para la esfera elemental. Sin embargo, en estos sistemas con varios niveles jerárquicos vemos que esta ley de Guinier deja de seguir la tendencia del modelo teórico a medida que se disminuye el valor de  $q^*$ , de modo que la intensidad aumenta para  $q_i^* < \pi/R_{i,ext}^*$ . Esto es consecuencia de que, al explorar valores pequeños de  $q^*$ , estamos estudiando distancias cada vez más grandes en el espacio real y,

por tanto, la curva de intensidad empieza a “*ver*” las estructuras de clusters debida a la naturaleza jerárquica de los racimos.

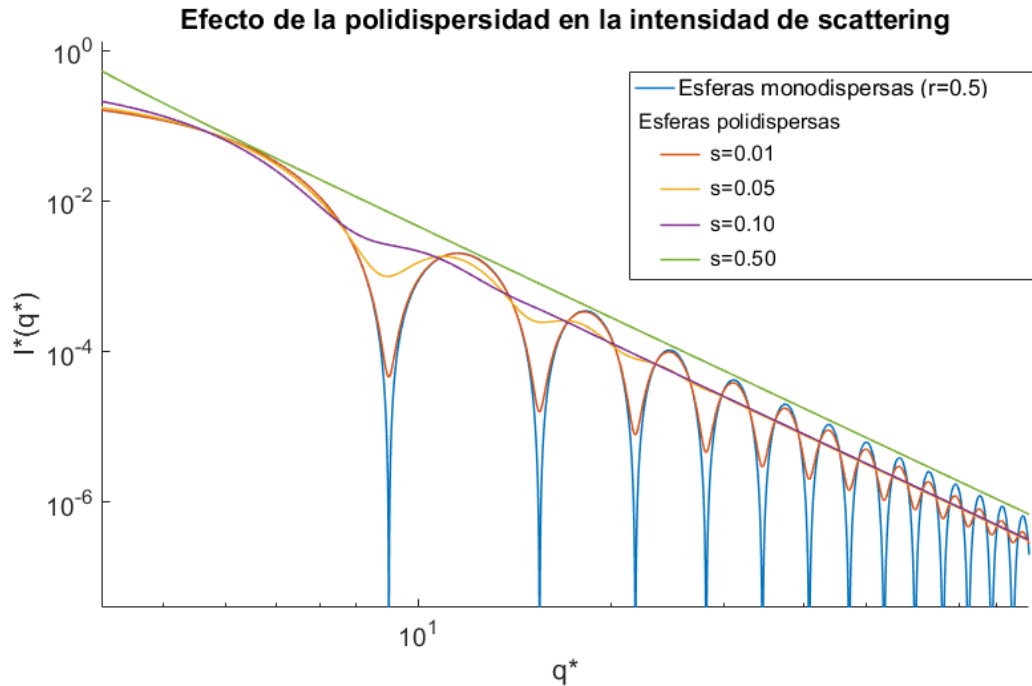
Ajustando las curvas de intensidad al modelo de Guinier dado por la *Ecuación 9* se obtiene el radio de Guinier ( $R_G^*$ ), que se relaciona con el radio de las partículas esféricas mediante la expresión  $R^* = R_G^* \sqrt{5/3}$ . Los resultados del ajuste se recogen en la *Tabla 4*. Podemos ver cómo los valores de  $R^*$  obtenidos mediante la simulación se ajustan correctamente al tamaño de las esferas establecido en la construcción de los racimos ( $r_{part}^* = 0.5$ ) para el caso de los modelos *A* y *B*, de un único nivel jerárquico. Sin embargo, para los modelos *C* y *D* esta correspondencia se pierde, siendo más acusada la diferencia a medida que aumenta el número de niveles jerárquicos. Nuevamente, este efecto es consecuencia de que, al existir una estructura de tamaño superior, la aproximación de Guinier para la esfera elemental deja de ser válida en el régimen de  $q^* < \pi/R_{i,ext}^*$ .

Modelo	$I(0)^*$	$R_G^*$	$R^*$
A	$0.98 \pm 0.02$	$0.38 \pm 0.01$	$0.49 \pm 0.01$
B	$1.25 \pm 0.02$	$0.40 \pm 0.01$	$0.51 \pm 0.02$
C	$2.98 \pm 0.09$	$0.52 \pm 0.02$	$0.68 \pm 0.02$
D	$3.9 \pm 0.1$	$0.55 \pm 0.02$	$0.71 \pm 0.02$

**Tabla 3:** Parámetros obtenidos al ajustar las curvas de intensidad de SAXS mediante la ley de Guinier ( $I(0)$  y  $R_G$ ) y estimación del radio de la esfera elemental ( $R$ ).

En todas las curvas de intensidad de la *Figura 13* podemos ver que en el régimen de Porod la intensidad presenta oscilaciones con mínimos muy marcados que se alejan de la tendencia marcada por la ley de Porod. Este efecto se produce porque estamos trabajando con un sistema monodisperso en el que todas las partículas esféricas tienen exactamente el mismo tamaño. En un sistema real esta situación nunca se daría, con lo que la curva de intensidad se ajustaría de forma estricta a la expresión  $I(q) \propto q^{-4}$  para valores grandes de  $q^*$ . Para ilustrar el efecto de la polidispersidad en la intensidad de scattering se han obtenido las curvas de intensidad teóricas para varios sistemas de esferas cuyos tamaños se ajustan a distribuciones gaussianas de radio medio  $r_0 = 0.5$  y desviación típica  $s$ . Este estudio se ha realizado empleando el software SASfit [40], que permite ajustar o simular curvas de intensidad empleando distintas distribuciones de tamaño y factores de forma.

En las curvas de la *Figura 14* podemos ver cómo los mínimos de la intensidad de scattering se suavizan a medida que aumenta la desviación típica de la distribución gaussiana, desapareciendo completamente para  $s = 0.5$ , es decir, el sistema con mayor polidispersidad. De aquí en adelante, puesto que seguiremos trabajando con sistemas donde todas las esferas tendrán el mismo tamaño, seguiremos obteniendo regímenes de Porod con las mismas oscilaciones que aparecen en el caso de esferas monodispersas (curva azul de la *Figura 14*).

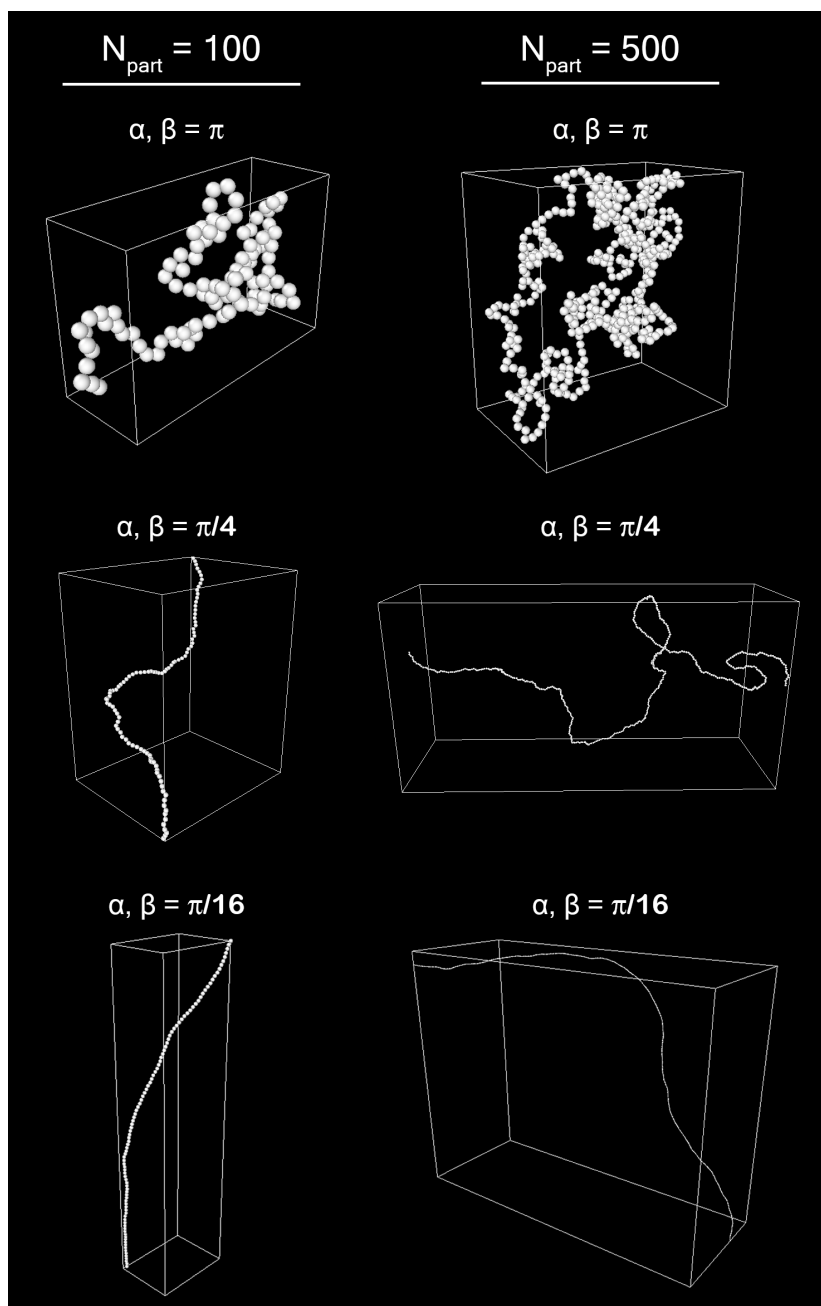


**Figura 14:** Efecto de la polidispersidad en la intensidad de scattering en el régimen de Porod. La polidispersidad se establece mediante una distribución de tamaños en el radio de las esferas moderada por una distribución gaussiana de valor medio  $r_0 = 0.5$  y desviación típica  $s$ .

Los resultados obtenidos mediante el análisis de la función de distribución radial y la curva de intensidad en los modelos de racimo se ajustan correctamente a los tamaños característicos de los sistemas calculados en el proceso de construcción. Es por esto que podemos admitir que el código desarrollado para el cálculo de la intensidad de scattering funciona de manera satisfactoria.

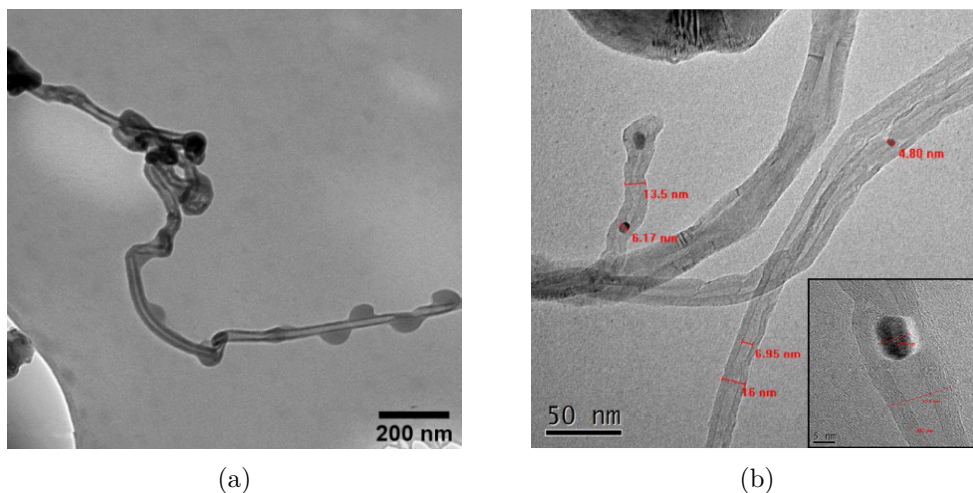
## 4.2. Sistemas de CNT

El primer paso en la construcción de sistemas que modelen la dispersión de CNT en cerámicas es la creación de la cadena modelo que representa los nanotubos de carbono aislados. Siguiendo el proceso de construcción de una cadena de cuentas esféricas descrito en el *Apartado 3.2* se han generado distintas cadenas variando los valores de los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  y el número de esferas que la compone. Los resultados obtenidos se recogen en la *Figura 15*.



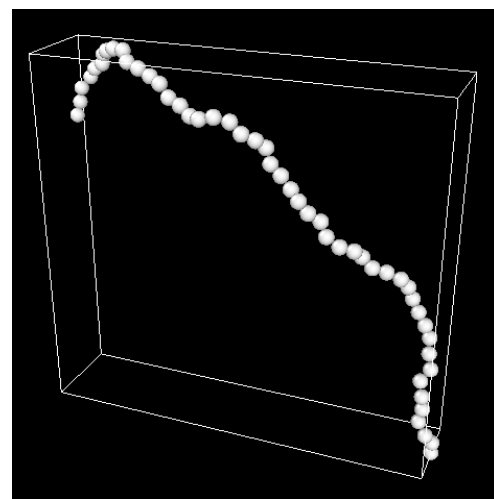
**Figura 15:** Ejemplos de cadenas de cuentas generadas mediante el algoritmo del *Anexo B* para distintos valores de los ángulos límite  $\alpha$  y  $\beta$  y del número de esferas. Estos modelos podrían representar CNT de diámetro  $5\text{ nm}$  y longitud  $0.5\ \mu\text{m}$  (100 esferas) o de diámetro  $4\text{ nm}$  y longitud  $2\ \mu\text{m}$  (500 esferas), ambas configuraciones realistas [42].

Puede comprobarse cómo a medida que disminuyen los ángulos máximos  $\alpha$  y  $\beta$  establecidos en el algoritmo de construcción, la cadena pasa de describir un camino tortuoso a curvarse cada vez más suavemente. Si comparamos estas cadenas con las imágenes de CNT reales obtenidas mediante TEM (*Figura 16*), podemos ver que aquellas construidas con los valores  $\alpha = \beta = \pi/16$  presentan un aspecto más realista, ya que mantienen la forma tubular y se curvan con suavidad. Sin embargo, estas cadenas se vuelven prácticamente lineales cuando están formadas por 100 esferas o menos. Dado que trabajaremos siempre por debajo de ese límite de esferas por limitaciones del tiempo de cómputo, todos los sistemas de cadenas empleados en las simulaciones se han construido con una cadena modelo donde se ha fijado  $\alpha = \beta = \pi/4$ , ya que la forma de las cadenas en tal caso reproduce de manera adecuada la morfología de los CNT que se observa mediante técnicas de microscopía cuando el número de esferas de la cadena no es demasiado elevado.



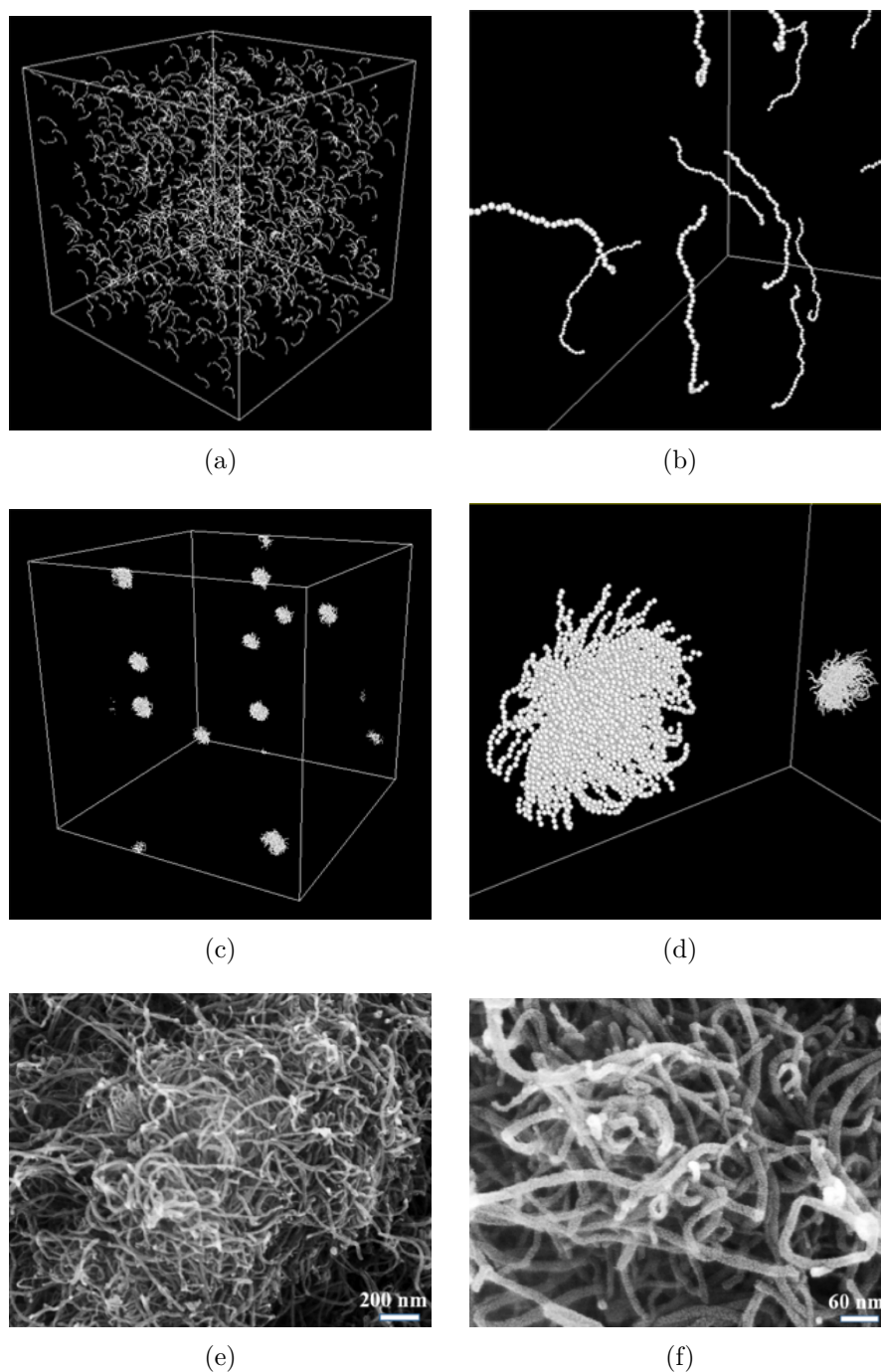
**Figura 16:** Imágenes de nanotubos de carbono aislados obtenidos mediante TEM: a) MWCNT de diámetro  $d \sim 30 \text{ nm}$  [43]; b) MWCNT de diámetro  $d = 10 - 20 \text{ nm}$  [44].

Los primeros sistemas estudiados se han construido tomando como referencia un nanotubo de carbono de longitud  $l = 2.5 \mu\text{m}$  y diámetro  $d = 50 \text{ nm}$ . Según lo explicado en el *Apartado 3.2*, esto implica que las cadenas generadas están compuestas por 50 esferas (*Figura 17*). Se han creado un total de 1000 cadenas distribuidas de manera uniforme en una caja de simulación cúbica de arista  $L^* = 500$ , lo que implica una densidad numérica de esferas  $\rho^* = 4 \cdot 10^{-4}$ . El sistema se relaja mediante el algoritmo de ordenación de cadenas (*Apartado 3.3*) fijando 10 centros atractores.



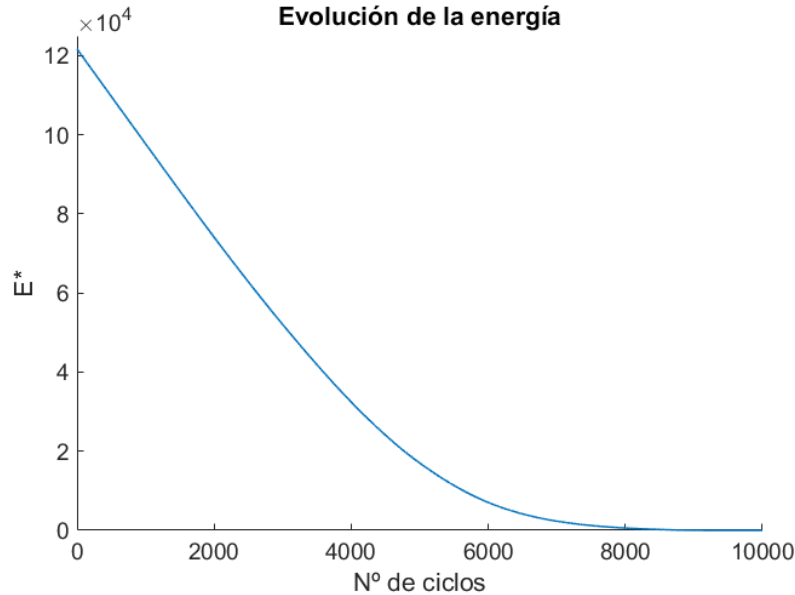
**Figura 17:** Cadena de cuentas compuesta por 50 esferas empleada para modelar un CNT de longitud  $l = 2.5 \mu\text{m}$  y diámetro  $d = 50 \text{ nm}$ .

A medida que las cadenas se acercan a los centros atractores se pasa de tener un sistema con cadenas bien dispersas en la caja de simulación (*Figura 18a y 18b*) a uno donde las cadenas forman estructuras compactas en forma de ovillos (*Figura 18c y 18d*). Puede observarse que la configuración obtenida tras aplicar el algoritmo de “ordenación” reproduce de manera satisfactoria la disposición espacial de los ovillos de CNT reales formados en el interior de las cerámicas (*Figura 18e y 18f*).



**Figura 18:** Primer sistema empleado para simular distribuciones de CNT. a) y b) Configuración inicial: las cadenas se encuentran distribuidas homogéneamente en la caja de simulación (bien dispersas). c) y d) Configuración final: las cadenas se encuentran aglomeradas en estructuras de ovillos (mal dispersas). e) y f) Imágenes de SEM de distribuciones de  $\text{NH}_2\text{-MWCNTs}$  [45].

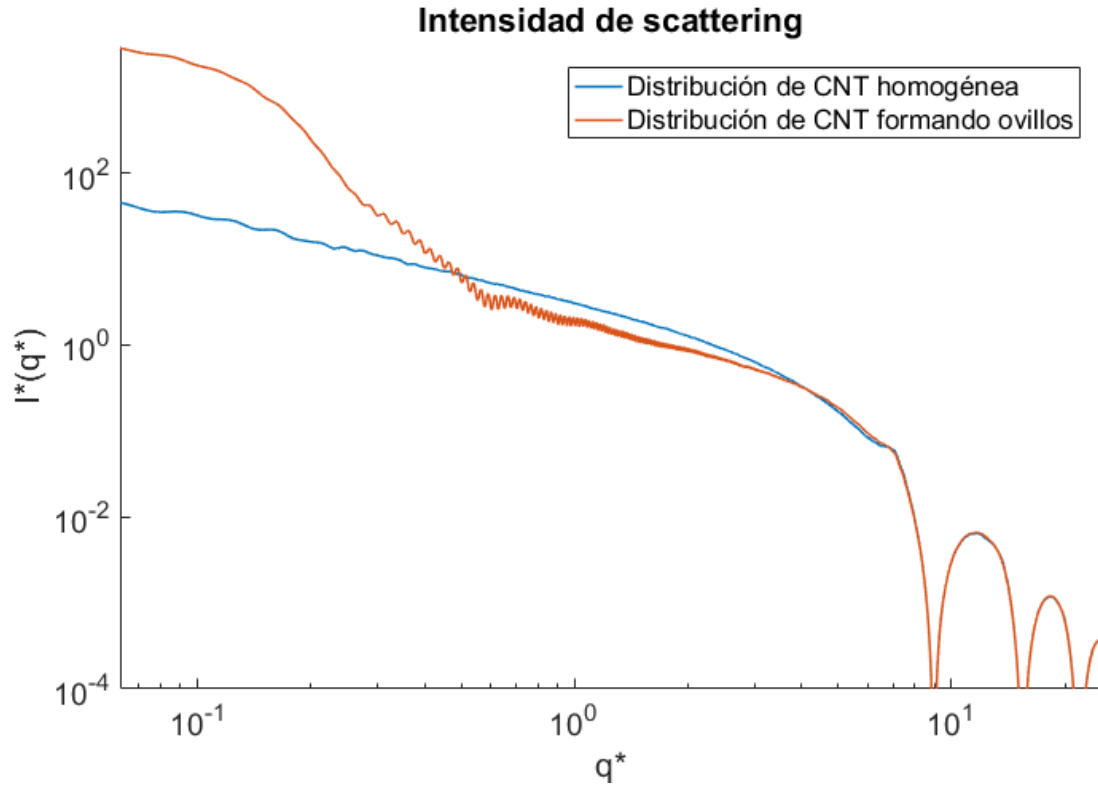
Dado que la energía del sistema es directamente proporcional a la distancia entre los centros de masas de las cadenas y el correspondiente centro atractor más cercano, durante el proceso de ordenación la energía del sistema disminuye tal y como se muestra en la *Figura 19*. Se ha definido la configuración de equilibrio teniendo en cuenta una variación de la energía menor al 1 % respecto a la configuración anterior. En este caso, la situación de equilibrio se alcanza en el 9128° ciclo de Monte Carlo.



**Figura 19:** Evolución de la energía del sistema *límite*.

Con la intención de analizar los problemas de agregación de CNT en materiales compuestos, se ha estudiado primero este sistema con configuraciones extremas en la dispersión de las cadenas. Utilizando el mismo código para el cálculo de la intensidad que se ha testado en los sistemas de racimo se obtienen las curvas de la *Figura 20*. En el caso del sistema de cadenas volvemos a ver cómo se reproduce la Ley de Porod en el régimen  $q^* > 10$ , seguido por el régimen de Guinier asociado a la esfera elemental a medida que disminuye el valor de  $q^*$ . Como esperábamos, para  $q^* < 0.7$  aparecen claras variaciones en la forma de las curvas de intensidad, lo que revela las diferencias estructurales de las configuraciones inicial y final. Mientras que en el caso de tener las cadenas distribuidas homogéneamente aparece un aumento suave de la intensidad según una ley de potencias de la forma  $I \propto q^{-m}$ , en el caso de tener las cadenas formando aglomerados aparece un segundo “hombro” que puede ajustarse mediante una nueva aproximación de Guinier. La aparición o no de este *segundo Guinier* en el régimen de valores bajos de  $q^*$  es indicativo de que las CNT se distribuyen formando estructuras compactas como las que se podían observar en la *Figura 12e* o que, por el contrario, se encuentran bien dispersos a lo largo de la muestra. De esta forma, se ha comprobado de manera satisfactoria mediante simulación que la técnica de scattering a bajo ángulo es una herramienta eficaz en el análisis estructural de sistemas fibrilares, y en particular, que puede ser empleada para estudiar el grado de dispersión de nanotubos de carbono.





**Figura 20:** Intensidad de scattering para la configuración inicial (azul) y de equilibrio (naranja) del sistema de cadenas empleado para modelar configuraciones extremas en la dispersión de CNT. La aparición del *segundo Guinier* en el rango de valores pequeños de  $q^*$  es indicativo de la formación de estructuras de ovillos.

A continuación, vamos a usar la configuración de equilibrio de este sistema (CNT completamente agregados) para definir el tamaño geométrico de los ovillos, parámetro que se podrá comparar con el obtenido a partir del análisis del *segundo Guinier*. Para ello, se ha ajustado la curva de intensidad de la configuración final mediante el modelo de Guinier en el rango  $0.065 < q^* < 0.25$ . Los resultados del radio de Guinier ( $R_G^*$ ) y el radio de los ovillos ( $R^*$ ) obtenidos de la simulación se recogen en la *Tabla 4*. Para entender cuál es el significado físico de la magnitud  $R^*$  en este caso se han calculado dos parámetros geométricos del sistema: el radio de giro promedio de los ovillos,  $R_{giro}^*$ , y el radio exterior promedio,  $R_{ext}^*$ . El primero de ellos se ha calculado teniendo en cuenta la definición del momento de inercia de un sistema de partículas puntuales:

$$I = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2 \quad (19)$$

Donde  $m_i$  y  $r_i$  son la masa y la posición de la partícula  $i$  respectivamente. En el caso de que todas las partículas tengan la misma masa,  $m_i = m$ ,  $\forall i = 1, n$ ; y que la masa total del sistema sea  $M = n \cdot m$ , entonces la ecuación anterior puede reescribirse como:

$$I = \frac{M}{n} \sum_{i=1}^n r_i^2 \quad (20)$$

Además, si tenemos en cuenta que el momento de inercia puede expresarse como el producto de la masa total del sistema y el cuadrado del radio de giro del sistema,  $I = MR_{giro}^2$ , entonces podemos igualar ambas expresiones del momento de inercia para obtener la definición geométrica del radio de giro:

$$R_{giro} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i^2 \quad (21)$$

Por otro lado, el valor de  $R_{ext}^*$  se ha calculado a partir de la distancia entre el centro de masas del ovillo y la esfera perteneciente al ovillo más lejana. Tanto  $R_{giro}^*$  como  $R_{ext}^*$  se han calculado promediando los valores obtenidos para los 10 ovillos generados mediante el algoritmo de ordenación. Los resultados se recogen en la *Tabla 4*.

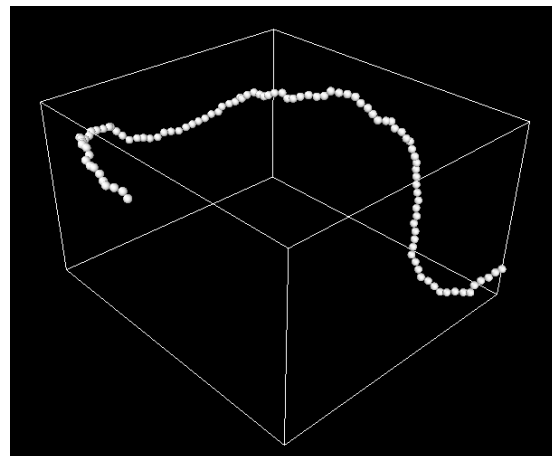
Sistema	$R_G^*$	$R^*$	$\langle R_{giro}^* \rangle$	$\langle R_{ext}^* \rangle$
CNT formando ovillos	$9.64 \pm 0.31$	$12.45 \pm 0.40$	$12.650 \pm 0.051$	$24.9 \pm 1.2$

**Tabla 4:** Valores del radio de Guinier ( $R_G^*$ ) y el radio del ovillo ( $R^*$ ) obtenido del ajuste de la curva obtenida por simulación, y los parámetros geométricos  $R_{giro}^*$  y  $R_{ext}^*$ .

Si comparamos el valor del radio del ovillo obtenido mediante el ajuste de la curva de intensidad con los parámetros geométricos  $R_{giro}^*$  y  $R_{ext}^*$ , vemos que el valor de  $R^*$  coincide (dentro del error) con el radio de giro. De forma que en este caso, el tamaño característico que se refleja en la intensidad de scattering se corresponde con el radio de giro de los ovillos.

#### 4.2.1. Sistemas de CNT realistas

La construcción de modelos realistas de CNT se ha realizado en base a los porcentajes en peso empleados para sinterizar cerámicas que incluyen nanotubos de carbono como fase de refuerzo. En este caso, las cadenas que modelan los CNT se han generado tomando como referencias nanotubos multicapa (MWCNT) de longitud  $l = 1.25 \mu m$  y diámetro  $d = 12.5 nm$ , lo que implica que la cadena está compuesta por 100 esferas (*Figura 21*). Dado que para concentraciones de CNT superiores al 1.5% en peso no se ha conseguido lograr una distribución homogénea de la nanofase [7], en nuestro caso trabajaremos con porcentajes menores. Además, para no extender el tiempo de computación, limitaremos el tamaño de los sistemas a un máximo de  $5 \cdot 10^5$  esferas. Esto implica que todos los sistemas estarán formados por  $5 \cdot 10^3$  cadenas y que,



**Figura 21:** Cadena modelo compuesta por 100 esferas empleada para el estudio de los sistemas realistas.

Además, para no extender el tiempo de computación, limitaremos el tamaño de los sistemas a un máximo de  $5 \cdot 10^5$  esferas. Esto implica que todos los sistemas estarán formados por  $5 \cdot 10^3$  cadenas y que,

por tanto, será necesario ajustar el tamaño de la caja de simulación para reproducir las densidades y porcentajes en peso de los sistemas reales.

Si consideramos un compuesto formado por dos fases,  $a$  y  $b$ , con densidades  $\rho_a$  y  $\rho_b$  respectivamente, el compuesto total tendrá densidad:

$$\rho = \frac{\rho_a \rho_b}{\rho_b (1 - x) + \rho_a x} \quad (22)$$

Donde  $x = X/100$ , siendo  $x$  el tanto por uno y  $X$  el tanto por ciento de presencia másica de la fase  $b$  en el compuesto. Si hablamos en términos de volúmenes, la muestra tendrá volumen total  $V = V_a + V_b$ , siendo  $V_a$  y  $V_b$  el volumen ocupado por ambas fases. Luego si se define el porcentaje en volumen de la fase  $b$  en el compuesto,  $Y$ , tal que  $y = Y/100$ , entonces la expresión anterior puede reescribirse como:

$$y = \frac{x \rho_a}{\rho_b (1 - x) + \rho_a x} \quad (23)$$

Si consideramos que la fase minoritaria,  $b$ , la constituyen los nanotubos de carbono, el volumen ocupado será  $V_b = N \cdot V_{CNT}$ , siendo  $N$  el número de nanotubos y  $V_{CNT}$  el volumen ocupado por cada CNT. Para un nanotubo de longitud  $l$  y diámetro  $d$ , este volumen viene dado por:

$$V_{CNT} = \frac{\pi l d^2}{4} \quad (24)$$

Como además,  $y = V_b/V$ , podemos igualar ambas expresiones para  $V_b$  y obtener:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{y}{V_{CNT}} = \frac{4 \rho_a x}{\pi l d^2 [\rho_a x + \rho_b (1 - x)]} \quad (25)$$

Siendo  $n$  el número de CNT por unidad de volumen. Usando esta expresión podemos calcular la densidad de nanotubos de una muestra a partir del porcentaje en peso de la fase minoritaria, los parámetros geométricos de los CNT, y las densidades de ambas fases. En nuestro caso, como nos interesa estudiar la dispersión de nanotubos de carbono en matrices de alúmina, las densidades de ambas fases son  $\rho_a = 3.99 \text{ g/cm}^3$  y  $\rho_b = 2.10 \text{ g/cm}^3$  [46,47], mientras que los tamaños característicos de los CNT vienen dados por los valores que se fijaron previamente al construir la cadena modelo.

Dado que en este trabajo cada CNT se modela como una cadena de cuentas y el número de cadenas que forman el sistema se ha fijado para limitar el tiempo de computación, podemos calcular el volumen de la caja de simulación a partir de  $n$  como:

$$V_{caja} = \frac{n}{N_{cadenas}} = \frac{n}{N} \quad (26)$$

Y conocido el volumen  $V_{caja}$ , la arista de la caja de simulación viene dada por:

$$L_{caja} = \sqrt[3]{V_{caja}} \quad (27)$$

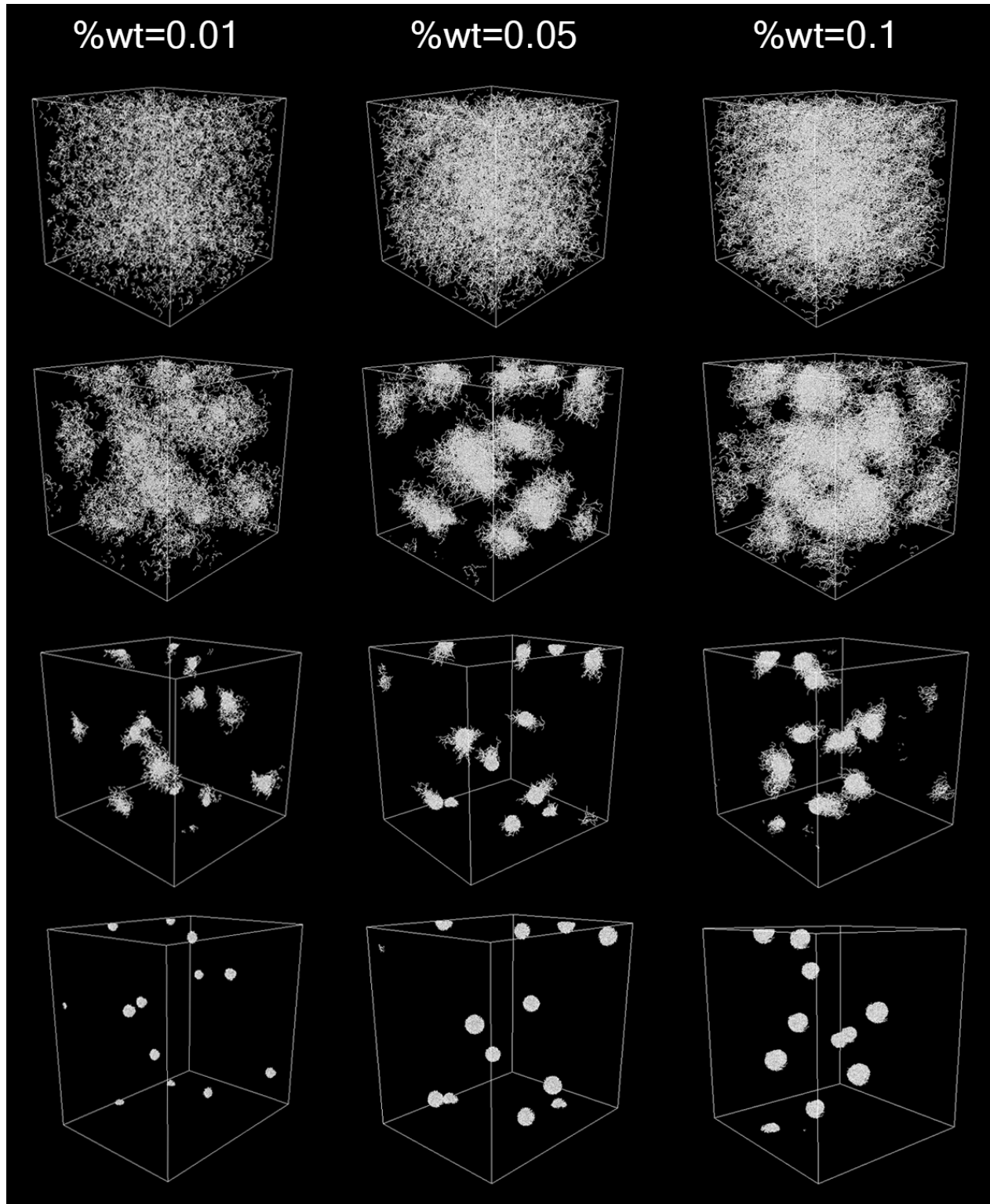
Utilizando las *Ecuaciones 25, 26 y 27* se han definido tres sistemas cuyos porcentajes en peso de nanotubos de carbono se corresponden con  $\%wt = 0.01, 0.05, 0.1$  y se han obtenido los valores  $L_{caja}$  necesarios para construirlos. Estos valores se han convertido a unidades reducidas teniendo en cuenta el diámetro de los CNT. Los resultados obtenidos se recogen en la *Tabla 5*. Como todos los sistemas están formados por el mismo número de cadenas, el mayor tamaño de la caja de simulación se obtiene para el sistema con menor porcentaje en peso de CNT y viceversa.

$\%wt$	$n$ (CNT/ $\mu m^3$ )	$V_{caja}$ ( $\mu m^3$ )	$L_{caja}$ ( $\mu m$ )	$L_{caja}^*$
0.01	$1.24 \pm 0.02$	$(4.04 \pm 0.07) \cdot 10^3$	$15.9 \pm 0.1$	$(1.27 \pm 0.01) \cdot 10^3$
0.05	$6.2 \pm 0.1$	$(8.1 \pm 0.1) \cdot 10^2$	$9.32 \pm 0.06$	$(7.45 \pm 0.07) \cdot 10^2$
0.1	$12.4 \pm 0.2$	$(4.04 \pm 0.07) \cdot 10^2$	$7.40 \pm 0.04$	$(5.92 \pm 0.05) \cdot 10^2$

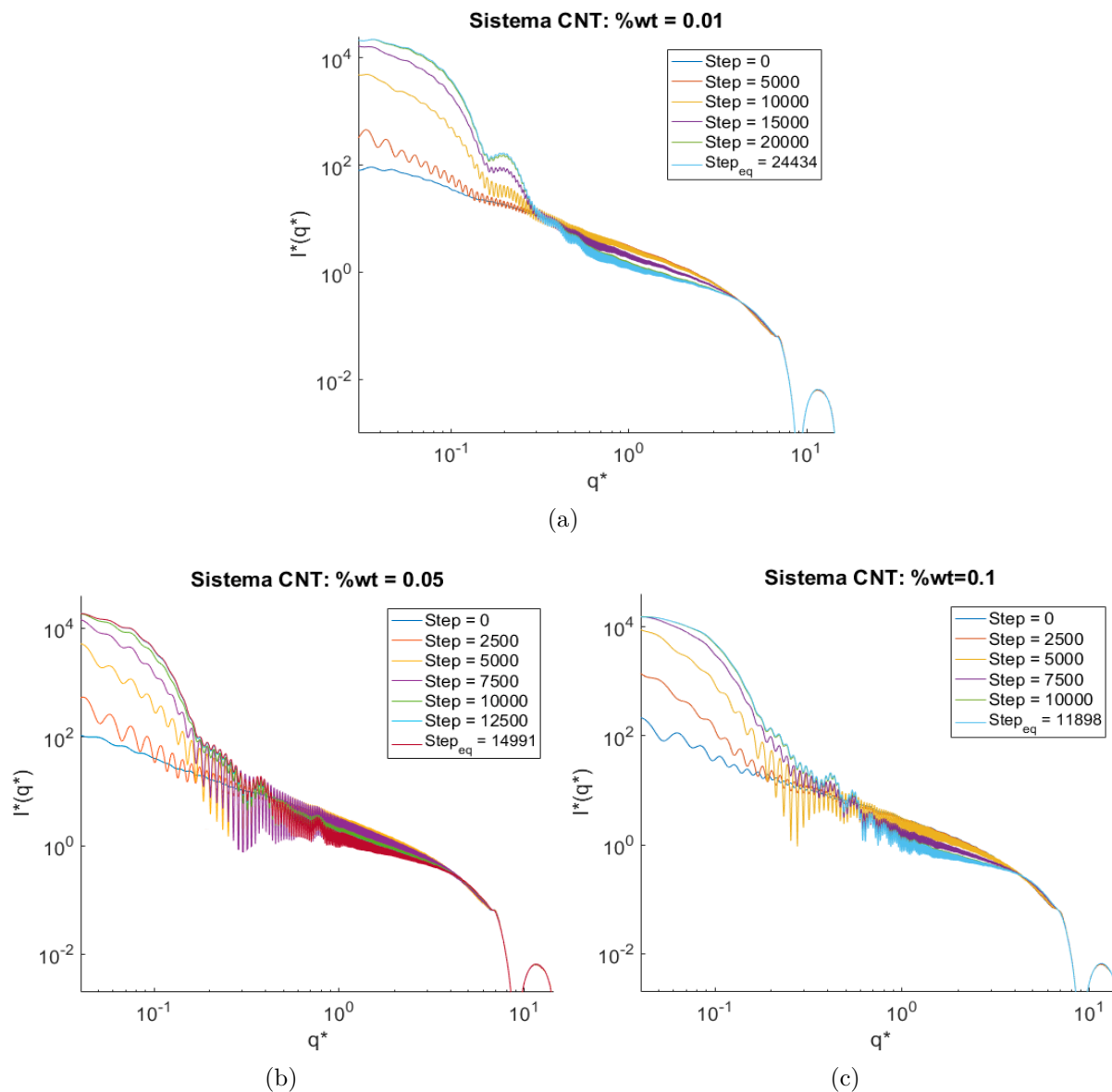
**Tabla 5:** Parámetros calculados para la construcción de sistemas que simulen concentraciones realistas de CNT en una matriz cerámica de alúmina.

En la primera fila de la *Figura 22* se muestran las configuraciones iniciales de los tres sistemas construidos a partir de la cadena modelo (*Figura 21*) y el valor  $L_{caja}^*$  de la *Tabla 5*. En estas tres imágenes puede verse cómo la densidad de CNT (el valor  $n$  de la *Tabla 5*) aumenta a medida que crece el porcentaje en peso de la fase minoritaria del compuesto (los nanotubos de carbono). Estas tres configuraciones han sido posteriormente empleadas como sistemas de partida en el algoritmo “ordenador”, de forma que las cadenas se han ido acercando progresivamente hasta alcanzar las configuraciones de equilibrio (última fila de la *Figura 22*). La situación de equilibrio se ha alcanzado en el  $24434^\circ$  paso de Monte Carlo para el sistema con  $\%wt = 0.01$ , en el  $14991^\circ$  para el sistema con  $\%wt = 0.05$ , y en el  $11898^\circ$  para el sistema con  $\%wt = 0.1$ .

De cada uno de estos sistemas se ha obtenido la curva de intensidad de scattering para la configuración inicial, la configuración de equilibrio, y algunas configuraciones intermedias. Los resultados obtenidos se recogen en la *Figura 23*. Podemos ver cómo las curvas de intensidad cambian a medida que se forman los aglomerados de CNT, dando lugar a la aparición de un segundo régimen de Guinier por debajo de  $q^* \sim 0.2$ , similar al que se observaba en el sistema anterior para la configuración de máxima agregación. Asimismo, entre  $q^* \sim 0.2$  y  $q^* \sim 8$  aparece en todos los casos una caída suave para la intensidad que termina en el régimen de Guinier asociado a la esfera elemental ( $r_{part}^* = 0.5$ ), mientras que para  $q^* > 8$  se reproduce la ley de Porod.



**Figura 22:** Sistemas de cadenas de cuentas que simulan concentraciones realistas de CNT dispersos en una matriz cerámica de alúmina. En la primera fila se muestra la configuración inicial de cada sistema, y en la última, la configuración final tras alcanzar el equilibrio mediante el algoritmo “ordenador”. Las filas segunda y tercera muestran estados intermedios a lo largo del proceso de aglomeración, correspondientes a un grado de homogeneización del 60 % y el 30 % respectivamente.



**Figura 23:** Curvas de intensidad de scattering obtenidas para sistemas con distintos porcentajes en peso de nanotubos de carbono. De cada sistema se ha calculado la curva de intensidad para varias configuraciones a lo largo del proceso de “ordenación”.

Además, para los sistemas de mayor densidad, aparecen oscilaciones en la curva de intensidad en la zona del régimen de Guinier asociado a los ovillos de CNT. Este efecto es debido a que, a medida que aumenta el porcentaje en peso de la nanofase, los ovillos generados en la configuración de equilibrio son cada vez más compactos, siendo su superficie externa cada vez más parecida a una esfera perfecta de radio igual al radio de giro del ovillo. Esto implica que, a larga distancia, todos los aglomerados se “ven” como esferas idénticas, es decir, el sistema se considera monodisperso; lo que ocasiona la aparición de estas oscilaciones. Sin embargo, este efecto puede ignorarse para el análisis de la dispersión de los nanotubos de carbono, ya que experimentalmente nunca se trabajaría con ovillos monodispersos y estas oscilaciones desaparecerían de la curva de SAXS como se comprobó en el *Apartado 4.1.2*.

### 4.2.2. Estimación de la calidad de la dispersión

Para las configuraciones de los sistemas de CNT realistas estudiados en el apartado anterior se ha calculado el grado de homogeneización teórico,  $\%H_{teórico}$ , definido en el *Apartado 3.3*. Estos valores, que se recogen en la *Tabla 6*, son indicativos de la calidad de la dispersión de las cadenas que modelan los CNT en el interior de la caja de simulación, de forma que  $\%H_{teórico} = 100$  se corresponde con la situación en la que las cadenas están completamente dispersas (configuración inicial) y  $\%H_{teórico} = 0$  se corresponde con la situación en la que se han formado ovillos compactos (configuración de equilibrio). Dado que el objetivo de este trabajo es relacionar el valor de  $\%H_{teórico}$  con un parámetro que pueda obtenerse de las curvas de scattering experimentales, este parámetro debe estar relacionado con los cambios que aparecen en la intensidad a medida que se produce la aglomeración de las cadenas. En este caso, se han estudiado dos posibilidades para definir el grado de dispersión experimentalmente y se ha analizado cómo se relacionan con  $\%H_{teórico}$ . Estos resultados se recogen también en la *Tabla 6*.

El primer parámetro considerado ha sido el área total encerrada bajo la curva de intensidad. Esta elección está justificada por la aparición del *segundo Guinier* a valores bajos de  $q^*$  a medida que se produce el proceso de “ordenación”, lo que conlleva un aumento del área bajo la curva  $I(q)$ . En la *Tabla 6* puede observarse cómo el área aumenta a medida que el sistema evoluciona hacia la configuración de equilibrio en la que los ovillos están completamente formados. Para analizar la correlación entre este parámetro y el grado de homogeneización teórico independientemente del porcentaje en peso de los sistemas, en la *Figura 24a* se ha representado el área normalizada, es decir, dividida por el valor que toma en el equilibrio. Podemos ver cómo en las configuraciones iniciales (valores de  $\%H_{teórico}$  cercanos al 100 %) el área normalizada tiende a cero, lo que implica que es mucho más pequeña que el área encerrada por la curva de intensidad en la configuración final. En cambio, al disminuir  $\%H_{teórico}$ , el área total aumenta hasta alcanzar un *plateau* en el valor de equilibrio cuando  $\%H_{teórico} < 20$ .

El segundo parámetro que se ha estudiado es la pendiente de la curva de intensidad en la representación *log-log* en el rango de valores de  $q^* < 0.15$ . Estos valores se recogen en la *Tabla 6*. Para los tres sistemas, la pendiente se vuelve más acusada (esto es, más grande en valor absoluto) a medida que se produce la aglomeración de las cadenas, lo que indica la formación del *segundo Guinier*. Al igual que en el caso anterior, en la *Figura 24b* se han representado las pendientes de todas las configuraciones normalizadas respecto a la pendiente de la situación de equilibrio. Nuevamente, para configuraciones donde las cadenas están bien dispersas, la pendiente toma un valor más suave que en la posición de equilibrio, y se va acentuando a medida que disminuye el grado de homogeneización, alcanzándose en este caso el *plateau* para  $\%H_{teórico} < 50$ .

$\%wt = 0.01 \rightarrow N_{eq} = 24434$			
$N_{step}$	$\%H_{teórico}$	Área*	Pendiente*
0	100	$16.28 \pm 0.06$	$-1.25 \pm 0.02$
5000	80	$24 \pm 2$	$-2.08 \pm 0.03$
10000	59	$192 \pm 6$	$-4.97 \pm 0.09$
15000	39	$682 \pm 7$	$-6.2 \pm 0.1$
20000	18	$1051 \pm 8$	$-6.5 \pm 0.1$
24434	0	$1087 \pm 8$	$-6.6 \pm 0.1$

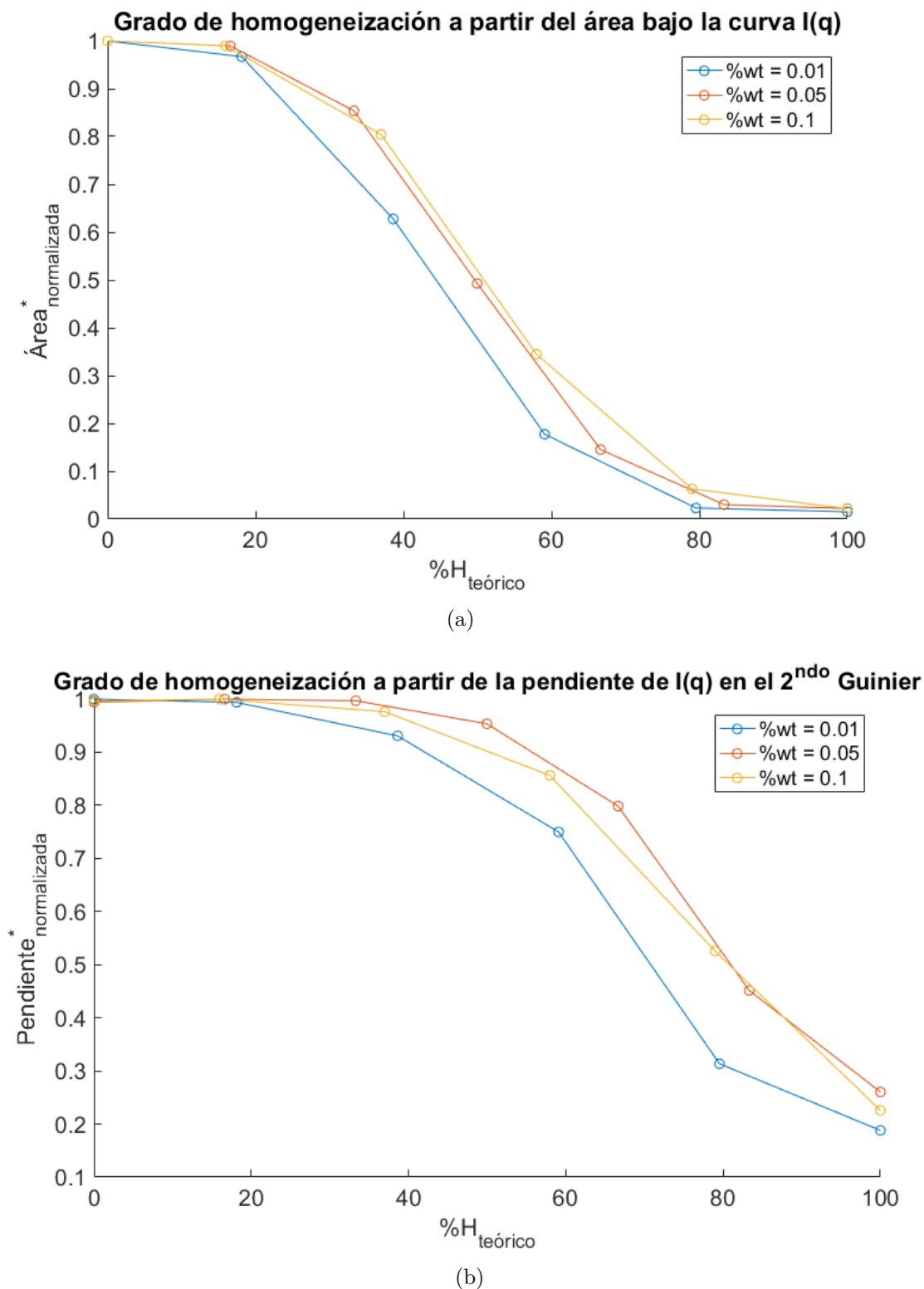
$\%wt = 0.05 \rightarrow N_{eq} = 14991$			
$N_{step}$	$\%H_{teórico}$	Área*	Pendiente*
0	100	$15.35 \pm 0.02$	$-1.44 \pm 0.02$
2500	83	$21.1 \pm 0.3$	$-2.5 \pm 0.2$
5000	67	$101 \pm 2$	$-4.4 \pm 0.2$
7500	50	$346 \pm 3$	$-5.2 \pm 0.3$
10000	33	$600 \pm 2$	$-5.3 \pm 0.1$
12500	17	$697 \pm 2$	$-5.5 \pm 0.1$
14991	0	$702 \pm 2$	$-5.5 \pm 0.1$

$\%wt = 0.1 \rightarrow N_{eq} = 11898$			
$N_{step}$	$\%H_{teórico}$	Área*	Pendiente*
0	100	$17.3 \pm 0.6$	$-1.30 \pm 0.05$
2500	79	$51 \pm 1$	$-3.03 \pm 0.09$
5000	58	$580 \pm 2$	$-4.9 \pm 0.1$
7500	37	$653 \pm 1$	$-5.63 \pm 0.06$
10000	16	$804 \pm 1$	$-5.74 \pm 0.07$
11898	0	$812 \pm 1$	$-5.76 \pm 0.07$

**Tabla 6:** Grado de homogeneización teórico y parámetros obtenidos a partir de las curvas de intensidad para el estudio del grado de dispersión en los sistemas de CNT realistas.

Si comparamos la dependencia de estos dos parámetros con  $\%H_{teórico}$ , los mejores resultados se obtienen para el cálculo del grado de dispersión a partir del área bajo la curva de intensidad. Aunque la evolución de ambos valores sigue una secuencia lógica a medida que se produce la formación de los ovillos, en el caso de usar la pendiente como parámetro para medir la dispersión aparecen mayores discrepancias en los sistemas con distintas concentraciones de CNT en las configuraciones donde la dispersión es máxima. Además, la elección del rango de valores de  $q^*$  en el que se ajusta esta pendiente introduce un factor subjetivo en la caracterización del sistema que se evita eligiendo el área como parámetro para determinar la calidad de la dispersión experimental.





**Figura 24:** Parámetros para definir el grado de dispersión a partir de los cambios en la curva de scattering en sistemas de CNT con distintos porcentajes en peso: a) Área bajo la curva de intensidad normalizada respecto al valor de la configuración de equilibrio; b) Pendiente de la intensidad en la representación  $\log\text{-}\log$  en el régimen de Guinier asociado al tamaño característico de los ovillos, normalizada respecto al valor de la configuración de equilibrio.

## 5. Conclusiones

El estudio mediante simulación realizado en este trabajo tenía dos objetivos principales: a) comprobar si la técnica de scattering de rayos X a bajo ángulo es sensible a la formación de agregados en sistemas de nanotubos de carbono; y b) relacionar el grado de dispersión de los CNT con algún parámetro cuantitativo extraíble de las curvas de intensidad.

En primer lugar, se ha desarrollado una herramienta computacional que permite obtener mediante simulación la curva de intensidad de scattering asociada a un sistema de partículas esféricas mediante el cálculo de la función de correlación de pares. El código ha sido testado primero empleando modelos de racimo que presenta una estructura jerárquica bien definida. La contrastación de los parámetros geométricos de estos sistemas con los obtenidos de los análisis de las curvas de intensidad simuladas demuestran un correcto funcionamiento de la herramienta. Posteriormente, el mismo código se ha aplicado a sistemas de cadenas de cuentas que modelan distintas dispersiones de nanotubos. Estos se han construido empleando un algoritmo que relaja un sistema de cadenas homogéneamente dispersas mediante movimientos de Monte Carlo para dar lugar a la formación de agregados de cadenas. Analizando las curvas de intensidad de las configuraciones inicial y final obtenidas en el proceso de “ordenación” se ha constatado que la curva de SAXS revela adecuadamente la formación de agregados de cadenas mediante la aparición de un segundo régimen de Guinier en el rango de valores bajos de  $q$ .

Logrado este primer objetivo, posteriormente se han generado sistemas que reproducen concentraciones de CNT realistas a partir de los cuales obtener un gradiente de curvas de intensidad. Los sistemas de cadenas generados mediante este procedimiento reproducen satisfactoriamente la disposición espacial de CNT que se presentan en los materiales compuestos. Empleando una serie de configuraciones intermedias entre la situación inicial (CNT completamente dispersos) y la situación de equilibrio (CNT completamente aglomerados) se ha analizado la dependencia del grado de homogeneización teórico con distintos parámetros de la curva de scattering. Entre ellos, el mejor ajuste se ha obtenido para el cálculo del área encerrada por la señal de intensidad, convenientemente normalizada respecto al valor que se alcanza en el equilibrio. Con esto, se ha comprobado que valores del área normalizada cercanos a 1 se corresponden a configuraciones donde los CNT se encuentran formando ovillos compactos, es decir, están poco dispersos (valores de  $\%H_{teórico}$  cercanos a 0). En cambio, a medida que el área normalizada se aproxima a 0, nos encontramos con situaciones más próximas a una dispersión de los nanotubos completamente homogénea. De esta forma, se ha logrado también cumplir el segundo objetivo del estudio.

En resumen, en este trabajo se ha comprobado que la técnica de SAXS es una herramienta capaz de caracterizar sistemas de CNT que se distribuyen en el interior de una

matriz cerámica de acuerdo a distintos grados de homogeneización. Además, se ha establecido una correspondencia entre los parámetros que pueden obtenerse en experimentos reales de scattering con la calidad de la dispersión de los nanotubos de carbono, resultados que pueden ser de gran utilidad para los investigadores experimentales a la hora de estudiar las técnicas de fabricación más efectivas para lograr el refuerzo mecánico de los materiales.

## Referencias

- [1] S. Amir Ashraf et al; *Innovations in nanoscience for the sustainable development of food and agriculture with implications on health and environment*. Science of the Total Environment 768 (2021) 144990.
- [2] M. Quindeel, M. Barani, A. Rahdar, R. Arshad, M. Cucchiarini; *Nanomaterials for the diagnosis and treatment of urinary tract infections*. Nanomaterials 11(2) (2021) 546.
- [3] E. Senokos, M. Rana, C. Santos, R. Marcilla, J. J. Vilatela; *Controlled electrochemical functionalization of CNT fibers: Structurechemistry relations and application in current collector-free all-solid supercapacitors*. Carbon 142 (2019) 599-609.
- [4] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller; *Equation of state calculations by fast computing machines*. The Journal of Chemical Physics 21 (1953) 6.
- [5] W. D. Kingery; *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons, New York (1976).
- [6] F. Alcca Quispe; *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*. Tesis doctoral, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima (2005).
- [7] V. Morales-Flórez, A. Domínguez-Rodríguez, *Aceptado en Progress in Materials Science*.
- [8] S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo, S. H. Hong; *Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process*. Scripta Materialia 53 (2005) 793-797.
- [9] C. B. Mo, S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, S. H. Hong; *Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol-gel process*. Materials Science and Engineering A 395 (2005) 124-128.
- [10] R. Cano-Crespo, B. M. Moshtaghioum, D. Gómez-García, R. Moreno, A. Domínguez-Rodríguez; *Graphene or carbon nanofiber-reinforced zirconia composites: Are they really worthwhile for structural applications?* Journal of the European Ceramics Society 38 (2018) 3994-4002.
- [11] M. H. Bocanegra-Bernal et al; *Spark plasma sintering of multi-, single/double- and single-walled carbon nanotube-reinforced alumina composites: Is it justifiable the effort to reinforce them?* Ceramics International 42 (2015) 2054-2062.
- [12] P. Rivero-Antúnez, R. Cano-Crespo, L. Esquivias, N. de la Rosa-Fox, C. Zamora-Ledezma, A. Domínguez-Rodríguez, V. Morales-Flórez; *Mechanical characterization*

- of sol-gel alumina-based ceramics with intragranular reinforcement of multiwalled carbon nanotubes.* *Ceramics Internacional* 46 (2020), 19723-19730.
- [13] V. S. Romanov, S. V. Lomov, I. Verpoest, L. Gorbatikh; *Stress magnification due to carbon nanotube agglomeration in composites.* *Composite Structures* 133 (2015) 246-256.
- [14] A. Y. Matveeva, S. V. Lomov, L. Gorbatikh; *Debonding at the fiber/matrix interface in carbon nanotube reinforced composites: Modelling investigation.* *Computational Materials Science* 159 (2019) 412-419.
- [15] M. C. García-Gutiérrez, A. Nogales, J. J. Hernández, D. R. Rueda, T. A. Ezquerro; *X-ray scattering applied to the analysis of carbon nanotubes, polymers and nanocomposites.* *Óptica Pura y Aplicada* 40 (2007) 195-205
- [16] B. N. Wang, R. D. Bennett, E. Verploegen, A. J. Hart, R. E. Cohen; *Characterizing the morphologies of mechanically manipulated multiwall carbon nanotube films by Small-Angle X-ray Scattering.* *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 17933-17940.
- [17] V. Morales-Flórez, N. de la Rosa-Fox, M. Piñero, L. Esquivias; *Hybrid aerogels and bioactive aerogels under uniaxial compression: an in situ SAXS study.* *Revista de metalurgia* 46 (2010) 143-148.
- [18] Balázs Nagy et al; *Small angle neutron scattering study of globular proteins confined in porous carbons.* *Carbon* 106 (2016) 142-151.
- [19] H. Peterlik and P. Fratzl; *Small-Angle X-Ray Scattering to Characterize Nanostructures in Inorganic and Hybrid Materials Chemistry.* *Monatshefte für Chemie* 137 (2006) 529-543.
- [20] I. Patmanidis et al; *Structural characterization of supramolecular hollow nanotubes with atomistic simulations and SAXS.* *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (2020) 21083-21093.
- [21] T. Rosén et al; *Cellulose nanofibrils and nanocrystals in confined flow: Single-particle dynamics to collective alignment through scanning small-angle x-ray scattering and numerical simulations.* *Physical Review E* 101 (2020) 032610.
- [22] J. A. Hammons et al; *Decoupling copolymer, lipid and carbon nanotube interactions in hybrid, biomimetic vesicles.* *Nanoscale* 12 (2020) 6545-6555.
- [23] J. Oberdisse, P. Hine, W. Pyckhout-Hintzen; *Structure of interacting aggregates of silica nanoparticles in a polymer matrix: small-angle scattering and reverse Monte Carlo simulations.* *Soft Matter* 3 (2007) 476-485.

- [24] S. W. Lin et al; *Molecular dynamics simulation combined with small-angle X-ray/neutron scattering defining solution-state protein structures*. Journal of the Chinese Chemical Society 68 (2021) 403-408.
- [25] A. Okuda et al; *Solution structure of multi-domain protein ER-60 studied by aggregation-free SAXS and coarse-grained-MD simulation*. Scientific Reports 11 (2021) 5655.
- [26] O. V. Tomchuk et al; *Temperature-dependent fractal structure of particle clusters in aqueous ferrofluids by small-angle scattering*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 613 (2021) 126090.
- [27] E. Ramos, W. A. Pardo, M. Mir, J. Samitier; *Dependence of carbon nanotubes dispersion kinetics on surfactants*. Nanotechnology 28 (2017) 135702 (9pp).
- [28] P. T. Rao et al; *Innovative design and fabrication of generation IV nuclear fuel embedded with carbon nanotube*. Ceramics International 46 (2020) 14591-14596.
- [29] J. C. Fernández-Toribio, A. Mikhalchan, C. Santos, Á. Ridruejo, J. J. Vilatela; *Understanding cooperative loading in carbon nanotube fibres through in-situ structural studies during stretching*. Carbon 156 (2020) 430-437.
- [30] X. Yang et al; *Pretreatment Control of Carbon Nanotube Array Growth for Gas Separation: Alignment and Growth Studied Using Microscopy and Small-Angle X-ray Scattering*. ACS Applied Materials & Interfaces 5 (2013) 3063–3070.
- [31] B. N. Wang, R. D. Bennett, E. Verploegen, A. J. Hart, R. E. Cohen; *Characterizing the Morphologies of Mechanically Manipulated Multiwall Carbon Nanotube Films by Small-Angle X-ray Scattering*. Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 17933-17940.
- [32] J. Zarzycki; *Glasses and the vitreous state*. Cambridge University Press, Cambridge (1991).
- [33] V. Moralez-Flórez; *Modelos estructurales y propiedades mecánicas de aerogeles híbridos*. Tesis doctoral, Universidad de Sevilla (2007).
- [34] O. Glatter, O. Kratky; *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press, Londres (1982).
- [35] Agustín S. Picco; *Macromoléculas anfifílicas derivadas de la polietilenimina hiperramificada: Caracterización estructural y aplicaciones en nanociencia*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina (2014).

- [36] F. Jiménez Blas y J. M. Romero Enrique; *Bases físicas y químicas de la Mecánica Estadística*. Universidad de Huelva y Universidad Internacional de Andalucía (2020/2021).
- [37] A. Hasmy, M. Foret, E. Anglaret, J. Pelous, R. Vacher, R. Jullien; *Small-angle neutron scattering of aerogels: simulation and experiments*. Journal of Non-Crystalline Solids 186 (1995) 118-130.
- [38] V. Morales-Florez, M. Piñero de la Rosa-Fox, L. Esquivias, Juan A. Anta, J. Primera; *The cluster model: A hierarchically-ordered assemblage of random-packing spheres for modelling microstructure of porous materials*. Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 193-198.
- [39] A. Stukowski; *Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 18 (2010) 015012. Website: <https://www.ovito.org/>
- [40] J. Kohlbrecher, I. Bressler; *Software package SASfit for fitting small-angle scattering curves*. Paul Scherrer Institute (PSI) Laboratory for Neutron Scattering and Imaging. Website: <https://www.psi.ch/en/sinq/sansi/sasfit>
- [41] E. Pantos, H. F. Garderen, P. A. J. Hilbers, T. P. M. Beelen, R. A. Santen; *Simulation of small-angle scattering from large assemblies of multi-type scatterer particles*. Journal of Molecular Structure 383 (1996) 303-308.
- [42] Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. Website: <https://www.nanoamor.com>
- [43] N. Kang, J. Hua, L. Gao, B. Zhang, J. Pang; *The interplay between whey protein fibrils with carbon nanotubes or carbon nano-onions*. Materials 14 (2021) 608.
- [44] J. Wang, B. Shen, M. Lan, D. Kang, C. Wu; *Carbon nanotubes (CNTs) production from catalytic pyrolysis of waste plastics: The influence of catalyst and reaction pressure*. Catalysis Today 351 (2020) 50-57.
- [45] D. Balram, K. Y. Lian, N. Sebastian, N. Rasana; *Surface functionalization of CNTs with amine group and decoration of begonia-like ZnO for detection of antipyretic drug acetaminophen*. Applied Surface Science 559 (2021) 149981.
- [46] F. Cardarelli; *Materials Handbook*. Springer, London (2008) Second Edition.
- [47] C. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney; *The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter*. Carbon 48 (2010) 2989-2999.

# Anexos

## Anexo A Código para la construcción de modelos de racimo.

```

1 ! Cadiz , 2 junio de 2004 – Sevilla , 5 de diciembre de 2019
2 ! programa para crear (exclusivamente) modelos de racimo
3 ! victor.morales@uca.es
4 ! *****
5 #FFA500
6 Program Creador
7 implicit none
8 !*** declaracion de variables
9 REAL*8, parameter :: pi=3.1415926535897932384626
10 ! variables racimo:
11 REAL dmin, Rcero !trabajaremos en unidades reducidas: Diametros.
12 REAL*8 Rext
13 INTEGER Nnivelesdeseados
14 INTEGER, ALLOCATABLE :: Ncapas (:) ! numero de capas por nivel
15 INTEGER, ALLOCATABLE :: Npartnivel (:) !pa que carajo uso esto????
16 REAL, ALLOCATABLE :: Rexterno (:)
17 REAL, ALLOCATABLE :: Distancias (:)
18 INTEGER NpartMax, Npart, NpartTOTAL
19 REAL, ALLOCATABLE :: xyz (:,:) !aquí guardaremos el sistema
20 INTEGER, ALLOCATABLE :: Ncebolla (:) ! numero de esferas por debajo de la
    capa i
21 REAL Escala , Maracaibo , Sinamaica , Cabimas
22 ! varialbles auxiliares
23 REAL tontal ,tonta2
24 LOGICAL Pruebas
25 LOGICAL Baldo ! si queremos fichero POVRay o no
26 INTEGER i ,index ,j,k, Nrodear !numero de intentos para rodear cada esfera ,ej
    . 1000 son muchos
27 REAL xxx
28 ! del generador de numeros aleatorios
29 INTEGER the_size
30 Integer , allocatable :: seed (:)
31 REAL, ALLOCATABLE :: GRANARREGLO (:,:,)
32 ! variables de control de ejecucion:
33 CHARACTER(25) nomfich
34 CHARACTER(10) fecha ,hora !,muda
35 ! =====
36 ! Inicializamos las movidas aleatorias:
37     CALL DATE_AND_TIME (DATE = fecha ,TIME = hora)
38     the_size=1
39     allocate (seed (1:the_size))

```



```

40   read(hora,*) xxx
41   seed=INT(1000*(xxx-FLOAT(INT(xxx)))) ! seed=1000 veces la parte entera
de xxx.
42   CALL RANDOM_SEED
43   call random_seed(size=the_size)
44   CALL RANDOM_SEED(PUT=SEED(1:the_size))
45
46 ! ** INICIALIZACION:
47   OPEN(21,FILE='grappelibremudo.in')
48   read(21,*) pruebas
49   read(21,*) Baldo
50   read(21,*) dmin
51   read(21,*) Rcero
52   read(21,*) NpartMax
53   read(21,*) NpartTOTAL
54   read(21,*) Escala
55   read(21,*) Nrodear !numero de veces que intenta colocar una esfera
para roderar
56
57 ! ** abrimos archivo de configuracion:
58   WRITE(nomfich,*) 'racimos',hora, '.out'
59   OPEN(11,FILE=nomfich)
60   WRITE (11,*) ' C R E A D O R   D E   R A C I M O S '
61   !WRITE (*,*) ' C R E A D O R   D E   R A C I M O S '
62   WRITE (11,*) '===== '
63   !WRITE (*,*) '===== '
64   WRITE (11,*) 'DIA: ', fecha
65   WRITE (11,*) 'HORA: ', hora
66   WRITE (11,*) '===== '
67   WRITE (11,*) '===== '
68
69 ! ** ADQUISICION DE DATOS *
70   WRITE (11,*) 'RADIO DE LA ESFERA MINIMA: ',Rcero, ' mm'
71   READ (21,*) Nnivelesdeseados
72   WRITE (11,*) 'Numero de niveles elegido: ',Nnivelesdeseados
73 ! definimos el sistema: niveles, capas y distancias....
74   ALLOCATE (Ncapas(1:Nnivelesdeseados))
75   ALLOCATE (Distancias(1:Nnivelesdeseados))
76   ALLOCATE (Rexterno(0:Nnivelesdeseados))
77   ALLOCATE (Npartnivel(0:Nnivelesdeseados))
78   ALLOCATE (GRANARREGLO(0:100000,1:3,1:Nnivelesdeseados))
79   ! prefiero construir este array aqui, para evitarme tener que escribir
los sistemas
80   ! en los archivos, y leer de nuevo de ellos las coordenadas para montar
el sistema...
81   Rexterno(0)=0.5000 !unidades reducidas....Diametro elemental=1.
82   NpartNivel(0)=1 !necesito esto para generalizar en el Montaje final...
83   Do i=1,Nnivelesdeseados

```

```

84     read (21,*) Ncapas(i)
85     read (21,*) Distancias(i)
86     End do
87     WRITE (11,*) 'Numero de intentos para rodear cada esfera (Grado de
empaquetamiento): ',Nrodear
88
89 !*****
90 !* Construimos los niveles *
91 !*****
92     DO i=1,Nnivelesdeseados !**** EL GRAN BUCLE ****
93     WRITE (11,*) '*** Nivel',i
94 ! ** INICIALIZACIONES **
95 !     le damos el tamaño al array del sistema que tendría con
empaquetamiento fcc (aprox)
96 !incializo el array xyz
97     ALLOCATE (Ncebolla(-1:Ncapas(i)))
98     Ncebolla(-1)=0 !ajustamos estos valores, para generalizar el bucle DO
99     Ncebolla(0)=1
100    do j=2, Ncapas(i)
101        Ncebolla(j)=0
102    enddo
103
104    Do j=1,Ncapas(i)
105        if (j.LE.5) then
106            NpartMax=2*(6**j)+NpartMax !sum. q nos da aprox el num de esferas
en fcc para 'j' capas.
107        else !para cada nivel deseado...
108            NpartMax=6000*j+NpartMax
109        end if
110    End do
111    ALLOCATE (xyz(1:NpartMax,1:3))
112
113    do j=1,NpartMax
114        xyz(j,1)=0.00
115        xyz(j,2)=0.00
116        xyz(j,3)=0.00
117    enddo
118    dmin=distancias(i)
119    Npart=1 ! partículas colocadas
120
121 ! ** FIN DE INICIALIZACIONES... vamos al lio:
122 ! subrutina a la que le mandamos el array de racimo
123 ! y el índice de la esfera que queremos que rodee con otras
124 ! nuevas, sin solapar con las ya existentes
125     DO k=1,Ncapas(i) !nos indica que capa estamos construyendo
126     DO index=Ncebolla(k-2)+1,Ncebolla(k-1)
127     CALL RodearEsfera2(xyz,Npartmax,Npart,index,dmin,Nrodear)
128     END DO !bucle en index

```

```

129     Ncebolla(k)=Npart
130     WRITE (11,*) 'Capa',k, '; poblacion:',Npart
131     END DO ! bucle en k... construido el nivel.
132
133 !write (*,*) 'level built, now measuing its size... the radio'
134     ! Medimos el radio exterior...
135 !     CALL DameRExt(xyz,Npart,Rext)
136     Rext=0
137     DO k=1,Npart
138         xxx=sqrt(xyz(k,1)**2+xyz(k,2)**2+xyz(k,3)**2)
139         Rext=MAX(Rext,xxx)
140     END DO
141     Npartnivel(i)=Npart
142     write(11,*) 'Rext (medido)=' ,Rext
143
144     !reescalamos...
145     Escala=2.*Rexterno(i-1)
146     Rexterno(i)=Rext*Escala
147     xyz=Escala*xyz
148
149     ! escribimos las coordenadas en un archivo:
150     WRITE (nomfich,*) 'Nivel',i, '.dat'
151     OPEN(30,file=nomfich)
152     Do j=1,Npart
153         write(30,*) j, xyz(j,1),xyz(j,2),xyz(j,3)
154 !         if(Npart.GT.10000) THEN
155 !             write(*,*)'Killo... vas a reventar el GRANARREGLO..MAS DE 10000
particulas en este nivel!!!!'
156             !PAUSE
157 !             end if
158             GRANARREGLO(j-1,1,i)=xyz(j,1)
159             GRANARREGLO(j-1,2,i)=xyz(j,2)
160             GRANARREGLO(j-1,3,i)=xyz(j,3)
161         Enddo
162     CLOSE(30)
163     WRITE (11,*) '; poblacion:',Npart, '; Radio Externo',Rexterno(i)
164     NpartTOTAL=NpartTOTAL*Npart
165
166     DEALLOCATE (xyz)
167     DEALLOCATE (Ncebolla)
168     END DO ! **** FIN DEL BRUTEN BUCLE *****
169     read (hora,*) tonta1
170     read( fecha,*) tonta2
171 !*****
172 !*y ahora es cuando hay que construir el sistema jerarquico. Veamos *
173 !*****
174     WRITE (nomfich,*) 'xyz',hora, '.dat'
175     OPEN(34,file=nomfich)

```

```

176 OPEN (33,FILE='xyz.dat')
177 !write(33,*) ' i j k'
178 ! preparamos el Npartnivel.
179 DO i=2, Nnivelesdeseados
180 Npartnivel(i)=Npartnivel(i)*Npartnivel(i-1)
181 enddo
182
183 ! OTRO BRUTEN BUCLE.....
184 DO i=0,NpartTOTAL-1
185 Maracaibo=0.000
186 Cabimas=0.0000
187 Sinamaica=0.0000
188 DO j=1,Nnivelesdeseados
189 !la siguiente linea , es la gran joya de este programa:
190 k=INT((i-Npartnivel(j)*INT(i/Npartnivel(j)))/Npartnivel(j-1))
191 Maracaibo=Maracaibo+GRANARREGLO(k,1,j)
192 Cabimas=Cabimas+GRANARREGLO(k,2,j)
193 Sinamaica=Sinamaica+GRANARREGLO(k,3,j)
194 !write(33,*) i+1,j,k
195 ENDDO
196 write(33,*) i+1, Maracaibo , Cabimas , Sinamaica
197 write(34,*) i+1, Maracaibo , Cabimas , Sinamaica
198 ENDDO
199 CLOSE (33)
200 CLOSE(34)
201 !voila
202 !*****
203 CLOSE (11)
204 STOP
205 end
206
207 !*****
208 ! subrutina de creacion de una esfera de coordinacion:
209 ! toma de entrada un array donde estan colocadas las esferas
210 ! ya existentes , y el indice de la esfera que queremos rodear
211 ! Rodea esta esfera con otras sin que solapen , en funcion del criterio
212 ! de contacto dado, dmax y dmin
213 ! Npart: numero de particulas colocadas ya.
214 ! todo en unidades reducidas: Diametros.
215 SUBROUTINE RodearEsfera2 (xyz ,NpartMax ,Npart , index , dmin ,Nmax)
216 *** declaracion de variables
217 REAL*8, parameter :: pi=3.1415926535897932384626
218 ! variables racimo:
219 INTEGER NpartMax, Npart
220 REAL xyz(1:NpartMax,1:3)
221 REAL dmin !trabajaremos en unidades reducidas: Diametros.
222 ! variables metodo aleatoiro de construccion:
223 REAL dist !distancia de prueba

```

```

224 REAL xO,yO,zO,x,y,z ! coords de la particula origen y la de prueba.
225 INTEGER Nmax !00 !numero de iteraciones pa colocar una esfera.
226 REAL azar(1:3),R,zeta,fi
227 INTEGER i,index,j
228
229 ! incializamos:
230     xO=xyz(index,1)
231     yO=xyz(index,2)
232     zO=xyz(index,3)
233     DO i=1,Nmax
234 ! construimos metodo de busqueda de puntos aleatorios segun:
235 ! http://www-2.cs.cmu.edu/~mws/rpos.html
236 ! Primero, buscamos puntos en la superficie de la esfera, de radio dmin
237 ! y despues lo alejamos aleatoriamente, entre dmin, y dmax.
238     CALL RANDOM_NUMBER(azar) ! azar(1)= z, azar(2)=latitud, phi.
239     azar(3)=azar(3)*2.-1. ! aleatorio entre (-1,1)
240     zeta=acos(azar(3)) ! lo que seria z/R, con R=1.
241     fi=azar(2)*2*pi ! longitud entre 0 y 2pi
242     R=dmin !azar(1)*anchoD+dmin ... fijamos la distancia
243     ! con lo que las coordenadas cartesianas quedan:
244     x=xO+R*sin(zeta)*cos(fi)
245     y=yO+R*sin(zeta)*sin(fi)
246     z=zO+R*cos(zeta)
247 ! solapa con las otras?
248     DO j=1,index-1
249         dist=sqrt((x-xyz(j,1))**2+(y-xyz(j,2))**2+(z-xyz(j,3))**2)
250         IF (dist.LT.dmin) GOTO 10
251     END DO
252     DO j=index+1,Npart
253         dist=sqrt((x-xyz(j,1))**2+(y-xyz(j,2))**2+(z-xyz(j,3))**2)
254         IF (dist.LT.dmin) GOTO 10
255     END DO
256 ! si no solapa, la guardamos y seguimos buscando:
257     Npart=Npart+1
258 !     write(*,*)'colocada esfera',Npart
259     xyz(Npart,1)=x
260     xyz(Npart,2)=y
261     xyz(Npart,3)=z
262 10 end do
263 RETURN
264 END

```

**Listing 1:** Creación de un modelo de racimo.

## Anexo B Código para la construcción de la cadena modelo y los sistemas de cadenas.

```

1 program CadenaProle
2 implicit none
3 !*****
4 !*****
5 ! Sevilla , 2020–2021
6 ! Creacion de una cadena con angulo restringido y sin eje privilegiado
7 ! laugarreg@alum.us.es
8 !*****
9 !*****
10
11 !_____
12 ! DECLARACION DE VARIABLES
13 REAL(8) , PARAMETER :: pi=3.1415926535897932384626
14 INTEGER :: nPartCadena , nIntentos , i , j
15 REAL(8) :: r0 , x0 , y0 , z0 , d , aux , theta , phi , x , y , z , dist
16 REAL(8) :: xCent , yCent , zCent
17 !CHARACTER(len=35) :: nomfich
18 REAL(8) , DIMENSION(:) , ALLOCATABLE :: xPart , yPart , zPart
19 CHARACTER(len=10) :: fecha , hora !Semilla aleatoria
20 INTEGER :: the_size !Semilla aleatoria
21 INTEGER , DIMENSION(:) , ALLOCATABLE :: seed !Semilla aleatoria
22 REAL(8) :: xxx !Semilla aleatoria
23 REAL(8) , DIMENSION(:) , ALLOCATABLE :: xAxis , yAxis , zAxis , dnew , dcoord
24 REAL(8) , DIMENSION(:, :) , ALLOCATABLE :: matAxis , matR
25
26 !_____
27 ! INICIALIZACION DE LA SEMILLA ALEATORIA !!Creador2019 de Victor
28 CALL DATE_AND_TIME( DATE = fecha , TIME = hora )
29 the_size=1
30 ALLOCATE( seed(1:the_size) )
31 READ( hora , *) xxx
32 seed=INT(1000*(xxx-FLOAT(INT(xxx)))) ! seed=1000 veces la parte entera de
    xxx .
33 CALL RANDOM_SEED
34 call random_seed( size=the_size )
35 CALL RANDOM_SEED(PUT=SEED(1:the_size))
36
37 !_____
38 ! PARAMETROS DE SIMULACION
39 r0=0.5 ! Radio de la particula elemental (unidades reducidas)
40 nPartCadena=100 ! Numero de esferas para cada cadena (sale del ratio
    longitud/diametro de los CNTS)
41 x0=0.0 ! Coordenadas de la primera particula
42 y0=0.0
43 z0=0.0

```

```

44 ALLOCATE(xAxis(3)) !Ejes de referencia iniciales
45 ALLOCATE(yAxis(3))
46 ALLOCATE(zAxis(3))
47 xAxis=(/1.0,0.0,0.0/)
48 yAxis=(/0.0,1.0,0.0/)
49 zAxis=(/0.0,0.0,1.0/)
50
51 !-----
52 ! Creacion de la cadena
53 ALLOCATE(xPart(0:nPartCadena)) ! Se reserva xiPart(0) para el centro de
    masas
54 ALLOCATE(yPart(0:nPartCadena))
55 ALLOCATE(zPart(0:nPartCadena))
56 xPart(1)=x0 ! Primera particula
57 yPart(1)=y0
58 zPart(1)=z0
59
60 ALLOCATE(matAxis(3,3)) !Matriz de ejes iniciales
61 matAxis(1,:)=xAxis
62 matAxis(2,:)=yAxis
63 matAxis(3,:)=zAxis
64
65 ALLOCATE(matR(3,3)) !Matriz de rotacion inicial
66 matR=matAxis
67
68 ALLOCATE(dnew(3))
69 ALLOCATE(dcoord(3))
70 d=2*r0 !Distancia de contacto duro entre esferas
71 DO i=2,nPartCadena ! Bucle para generar el resto de esferas de la cadena
72     nIntentos=1
73     aux=1
74     DO WHILE ((aux/=0).AND.(nIntentos<1000))
75         CALL RANDOM_NUMBER(theta) ! Angulos aleatorios para generar la
    posicion de la nueva particula
76         theta=theta*pi/4
77         CALL RANDOM_NUMBER(phi)
78         phi=phi*pi/4
79
80         dcoord(1)=d*sin(theta)*cos(phi) !Vector d expresado en los nuevos
    ejes
81         dcoord(2)=d*sin(theta)*sin(phi)
82         dcoord(3)=d*cos(theta)
83
84         matAxis=matmul(matR,matAxis)
85         dnew=matmul(dcoord,matAxis) !Vector d en los ejes originales
86
87         x=xPart(i-1) + dnew(1) ! Coordenadas de la nueva particula en los
    ejes de referencia iniciales

```

```

88     y=yPart(i-1) + dnew(2)
89     z=zPart(i-1) + dnew(3)
90
91     dist=0 ! Inicializamos dist=0
92     aux=0
93     DO j=1,(i-1) ! Bucle para comprobar que la nueva particula no
solapa con ninguna de las anteriores
94         dist=sqrt((x-xPart(j))**2 + (y-yPart(j))**2 + (z-zPart(j))**2)
95         IF (dist < 1) THEN
96             aux=1
97             EXIT !Si alguna solapa, sale del bucle y genera un nuevo
intento
98         ENDIF
99     ENDDO
100
101     IF (aux==0) THEN !Bucle para asignar la nueva particula o aumentar
nIntentos
102         xPart(i)=x
103         yPart(i)=y
104         zPart(i)=z
105     ELSE
106         nIntentos=nIntentos+1
107     ENDIF
108
109     matR(1,1)=dble(sin(phi)) !Matriz R de los ejes nuevos (i) respecto
a los ejes anteriores (i-1)
110     matR(1,2)=dble(-cos(phi))
111     matR(1,3)=dble(0.0)
112     matR(2,1)=dble(cos(theta)*cos(phi))
113     matR(2,2)=dble(cos(theta)*sin(phi))
114     matR(2,3)=dble(-sin(theta))
115     matR(3,1)=dble(sin(theta)*cos(phi))
116     matR(3,2)=dble(sin(theta)*sin(phi))
117     matR(3,3)=dble(cos(theta))
118
119     ENDDO ! End While
120 ENDDO ! End bucle i para cada particula nueva
121
122 !-----
123 ! Calculo del centro de masas xiPart(0)
124 xCent=0
125 yCent=0
126 zCent=0
127 DO i=1,nPartCadena
128     xCent=xCent+xPart(i)
129     yCent=yCent+yPart(i)
130     zCent=zCent+zPart(i)
131 ENDDO

```



```

132 xPart(0)=xCent/nPartCadena
133 yPart(0)=yCent/nPartCadena
134 zPart(0)=zCent/nPartCadena
135 WRITE(*,*) 'Centro de masas: ', xPart(0), yPart(0), zPart(0)
136
137 !-----
138 ! SAVE FOR OVITO
139 OPEN(UNIT=12,FILE='CadenaProle.dat',STATUS='UNKNOWN')
140 WRITE(12,*) nPartCadena
141 WRITE(12,*) 'COMMENTS'
142 DO i=1,nPartCadena
143     WRITE(12,*) i,xPart(i),yPart(i),zPart(i),r0
144 ENDDO
145 CLOSE(12)
146 !-----
147 end program CadenaProle

```

**Listing 2:** Código para la creación de la cadena modelo.

```

1 program SistCadenasJuntas
2 implicit none
3 !*****
4 !*****
5 ! Sevilla , 2021
6 ! Creacion de un sistema de cadenas homogeneamente dispersas en el
7 ! interior de una caja de simulacion cubica centrada en el origen de
8 ! coordenadas. La cadena modelo se carga a partir de un archivo externo.
9 ! laugarreg@alum.us.es
10 !*****
11 !*****
12
13 !-----
14 ! DECLARACION DE VARIABLES
15 REAL(8), PARAMETER :: pi=3.1415926535897932384626
16 CHARACTER(len=35) :: nombfich, comentarios
17 INTEGER :: nPartCadena, i, k, m, mudaInt, nPartSistema, nCad, countCad
18 REAL(8), DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: xCad, yCad, zCad
19 REAL(8) :: r0, xCentCadena, yCentCadena, zCentCadena, Lcaja
20 REAL(8) :: xx, yy, zz
21 REAL(8), DIMENSION(:,:), ALLOCATABLE :: Sist, At
22 REAL(8), DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: xGiro, CadGir
23 CHARACTER(len=10) :: fecha, hora !Semilla aleatoria
24 INTEGER :: the_size !Semilla aleatoria
25 INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: seed !Semilla aleatoria
26 REAL(8) :: xxx !Semilla aleatoria
27 REAL(8), DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: ur
28 REAL(8) :: urmod

```

```

29 REAL(8) :: theta
30 REAL(8) :: xCentSist, yCentSist, zCentSist
31 REAL(8) :: Lmax_ini, Lmax_end
32
33 !-----
34 ! INICIALIZACION DE LA SEMILLA ALEATORIA !!Creador2019 de Victor
35 CALL DATE_AND_TIME( DATE = fecha, TIME = hora )
36 the_size=1
37 ALLOCATE( seed(1:the_size) )
38 READ( hora, *) xxx
39 seed=INT(1000*(xxx-FLOAT(INT(xxx)))) ! seed=1000 veces la parte entera de
    xxx.
40 CALL RANDOM_SEED
41 call random_seed( size=the_size )
42 CALL RANDOM_SEED( PUT=SEED(1:the_size) )
43
44 !-----
45 ! LECTURA DE PARAMETROS DE CREACION DE UN SISTEMA DE CADENAS DISTRIBUIDAS
    ALEATORIAMENTE EN 3D
46 OPEN( UNIT=11, FILE='Parametros.inp', STATUS='OLD' )
47   READ(11,*) nombfich !Nombre del archivo que contiene la cadena modelo
    (.dat) formato OVITO
48   READ(11,*) Lcaja !Arista de la caja total dentro de la cual se
    generan los CM de las cadenas
49   READ(11,*) nCad !Numero de cadenas total del sistema
50 CLOSE(11)
51
52 !-----
53 ! CARGAR LOS DATOS DE UNA CADENA MODELO
54 OPEN( UNIT=12, FILE=nombfich, STATUS='OLD' )
55 READ(12,*) nPartCadena !Numero de esferas por cadena
56 READ(12,*) comentarios
57 ALLOCATE( xCad( nPartCadena ) )
58 ALLOCATE( yCad( nPartCadena ) )
59 ALLOCATE( zCad( nPartCadena ) )
60 DO i=1, nPartCadena
61   READ(12,*) mudaInt, xCad(i), yCad(i), zCad(i), r0
62 ENDDO
63 CLOSE(12)
64
65 nPartSistema = nCad * nPartCadena !Numero de particulas esfericas
66 ALLOCATE( Sist( nPartSistema, 6 ) )
67
68 !-----
69 ! CALCULO DEL CENTRO DE MASAS DE LA CADENA MODELO
70 xCentCadena = 0.0d0
71 yCentCadena = 0.0d0
72 zCentCadena = 0.0d0

```

```

73 DO i=1,nPartCadena
74     xCentCadena = xCentCadena + xCad(i)
75     yCentCadena = yCentCadena + yCad(i)
76     zCentCadena = zCentCadena + zCad(i)
77 ENDDO
78 xCentCadena = xCentCadena / nPartCadena
79 yCentCadena = yCentCadena / nPartCadena
80 zCentCadena = zCentCadena / nPartCadena
81 WRITE(*,*) 'CM cadena modelo: ', xCentCadena, yCentCadena, zCentCadena
82
83 !-----
84 ! REESCRIBIR LA POSICION DE CADA ESFERA SEGUN LA POSICION RELATIVA AL CM EN
      LA CADENA MODELO
85 DO i=1,nPartCadena
86     xCad(i) = xCad(i) - xCentCadena
87     yCad(i) = yCad(i) - yCentCadena
88     zCad(i) = zCad(i) - zCentCadena
89 ENDDO
90
91 !-----
92 ! CREACION DEL SISTEMA COMPLETO
93 ALLOCATE(At(3,3))      !Matriz de giro
94 ALLOCATE(xGiro(3))     !Coordenadas de cada esfera antes del giro
95 ALLOCATE(CadGir(3))   !Coordenadas de cada esfera despues del giro
96 ALLOCATE(ur(3))       !Vector de tres componentes: eje de giro de cada
      cadena
97
98 mudaInt = 1           !Cuenta todas las esferas del sistema
99 countCad = 1         !Cuenta todas las cadenas del sistema
100
101 DO k=1,nCad          !Genera todas las cadenas del sistema en la caja Lcaja
102 101 mudaInt = (k-1)*nPartCadena + 1
103
104     !CM de cada cadena dentro de la caja Lcaja
105     CALL RANDOM_NUMBER(xx)
106     xx = Lcaja * ( xx - 0.5d0 )
107     CALL RANDOM_NUMBER(yy)
108     yy = Lcaja * ( yy - 0.5d0 )
109     CALL RANDOM_NUMBER(zz)
110     zz = Lcaja * ( zz - 0.5d0 )
111
112     !Definicion del vector w que pasa por CM de la cadena y en torno al que
      se rota la cadena
113     CALL RANDOM_NUMBER(ur)
114     urmod = DSQRT(SUM(ur*ur))   !Modulo del vector w
115     ur = ur / urmod             !Vector unitario en la direccion de w
116
117     !Angulo que se gira en torno al eje ur

```

```

118 CALL RANDOM_NUMBER(theta)
119 theta = 2.0d0 * pi * theta
120
121 !Creacion de la matriz de rotacion
122 At(1,1)=dble( ur(1)**2.0*(1-cos(theta)) + cos(theta) )
123 At(1,2)=dble( ur(1)*ur(2)*(1-cos(theta)) + ur(3)*sin(theta) )
124 At(1,3)=dble( ur(1)*ur(3)*(1-cos(theta)) - ur(2)*sin(theta) )
125 At(2,1)=dble( ur(1)*ur(2)*(1-cos(theta)) - ur(3)*sin(theta) )
126 At(2,2)=dble( ur(2)**2.0*(1-cos(theta)) + cos(theta) )
127 At(2,3)=dble( ur(2)*ur(3)*(1-cos(theta)) + ur(1)*sin(theta) )
128 At(3,1)=dble( ur(1)*ur(3)*(1-cos(theta)) + ur(2)*sin(theta) )
129 At(3,2)=dble( ur(2)*ur(3)*(1-cos(theta)) - ur(1)*sin(theta) )
130 At(3,3)=dble( ur(3)**2.0*(1-cos(theta)) + cos(theta) )
131
132 DO m=1,nPartCadena !Se suma cada esfera de la cadena a la posicion
inicial CM_Cadena=(xx,yy,zz)
133 xGiro=(/xCad(m),yCad(m),zCad(m)/) !Posicion de cada esfera de la
cadena modelo respecto al CM
134 xGiro=matmul(At,xGiro) !Se gira cada esfera de la
cadena segun la matriz de giro At
135 CadGir(1)=xGiro(1) !Componentes de la posicion de cada esfera de
la cadena girada respecto al eje ur
136 CadGir(2)=xGiro(2)
137 CadGir(3)=xGiro(3)
138
139 Sist(mudaInt,1)=mudaInt !Esfera mudaInt
140 Sist(mudaInt,2)=xx+CadGir(1) !Componente x
141 Sist(mudaInt,3)=yy+CadGir(2) !Componente y
142 Sist(mudaInt,4)=zz+CadGir(3) !Componente z
143 Sist(mudaInt,5)=r0 !Radio
144 Sist(mudaInt,6)=countCad !Cadena a la que pertenece
145
146 IF ( ABS(xx+CadGir(1)).GE.(Lcaja/2.0d0) ) GOTO 101
147 IF ( ABS(yy+CadGir(2)).GE.(Lcaja/2.0d0) ) GOTO 101
148 IF ( ABS(zz+CadGir(3)).GE.(Lcaja/2.0d0) ) GOTO 101
149
150 mudaInt=mudaInt+1 !Se aumenta en 1 el indice de la esfera
151 ENDDO !Genera cada esfera de la cadena k actual
152
153 countCad = countCad + 1 !Se aumenta en 1 el indice de la cadena
154 ENDDO !Genera todas las cadenas
155
156 !-----
157 ! APLICACION PBC
158 Lmax_ini = 0.0d0
159 Lmax_end = 0.0d0
160 DO i=1, nPartSistema
161 Lmax_ini = MAX( Lmax_ini, ABS(Sist(i,2)), ABS(Sist(i,3)), ABS(Sist(i,4))

```

```

    ) )
162     Sist(i,2) = Sist(i,2) - Lcaja * DNINT( Sist(i,2) / Lcaja )
163     Sist(i,3) = Sist(i,3) - Lcaja * DNINT( Sist(i,3) / Lcaja )
164     Sist(i,4) = Sist(i,4) - Lcaja * DNINT( Sist(i,4) / Lcaja )
165     Lmax_end = MAX( Lmax_end, ABS(Sist(i,2)), ABS(Sist(i,3)), ABS(Sist(i,4))
    ) )
166 ENDDO
167 print *, 'Lmax_ini = ', 2*Lmax_ini
168 print *, 'Lmax_end = ', 2*Lmax_end
169
170 !-----
171 ! PARAMETROS GEOMETRICOS FINALES
172 ! Centro de masas del sistema
173 xCentSist = 0.0d0
174 yCentSist = 0.0d0
175 zCentSist = 0.0d0
176 DO i=1,nPartSistema
177     xCentSist = xCentSist + Sist(i,2)
178     yCentSist = yCentSist + Sist(i,3)
179     zCentSist = zCentSist + Sist(i,4)
180 ENDDO
181 xCentSist = xCentSist / nPartSistema
182 yCentSist = yCentSist / nPartSistema
183 zCentSist = zCentSist / nPartSistema
184 WRITE(*,*) 'CM del sistema: ', xCentSist, yCentSist, zCentSist
185
186 !-----
187 ! SAVE FOR OVITO
188 ! Esferas del sistema de cadenas homogeneamente distribuidas
189 OPEN(UNIT=13,FILE='SistCadenasHomogeneas.dat',STATUS='UNKNOWN')
190 WRITE(13,*) nPartSistema
191 WRITE(13,*) 'COMMENTS'
192 DO i=1,nPartSistema
193     WRITE(13,*) Sist(i,:)
194 ENDDO
195 CLOSE(13)
196
197 !-----
198 WRITE(*,*) 'Done!'
199 !-----
200 end program SistCadenasJuntas

```

**Listing 3:** Código para la creación del sistema de cadenas homogéneamente dispersas.

## Anexo C Código para generar los aglomerados de cadenas mediante movimientos de Monte Carlo.

```

1 ! Sevilla , 20/02/2021 * 2 ventoso CCXXIX * mes 12 del anio COVID
2 ! vmorales@us.es
3 ! laugarreg@alumus.es
4 ! Universidad de Sevilla
5 ! _____
6 ! Programa para crear agrupaciones de cadenas dispersas homogeneamente en
7 ! el espacio , creando configuraciones con distintos grados de dispersion .
8 ! Los centros de masas de las cadenas se van acercando hacia una serie
9 ! de pozos de potencial mediante relajacion por Monte Carlo .
10 ! _____
11 PROGRAM ordenador
12
13 ! _____
14 ! 1. Declaracion de variables
15 ! _____
16 REAL(8) , ALLOCATABLE      :: XYZ(:, :)      !Configuracion del sistema (Indice ,
      x,y,z ,radio ,nCadena)
17 REAL(8) , ALLOCATABLE      :: CENTROS(:, :)  !Posiciones de los centros
      atractores
18 REAL(8) , ALLOCATABLE      :: CM_CAD(:, :)   !Posiciones de los CM de las
      cadenas
19 INTEGER, ALLOCATABLE       :: Cluster(:)     !Vector para guardar la etiqueta
      del centro atractor mas cercano a cada cadena
20 REAL(8)                    :: Ldummy(1:3)    !Dummy para calcular el tamaño de
      la caja de simulacion
21 REAL(8)                    :: Lcaja          !Tamaño de la caja de simulacion
22 REAL(8)                    :: dist          !Distancia (variable temporal)
23 REAL(8)                    :: distMIN       !Distancia minima (variable
      temporal)
24 REAL(8)                    :: dist0         !Distancia en cada iteracion (
      variable temporal)
25 REAL(8)                    :: Etotal        !Energia total del sistema
26 REAL(8)                    :: dr           !Tamaño del salto aleatorio
27 REAL(8)                    :: r0           !Radio de las esferas
28 INTEGER                    :: NPelicula    !Intervalo de iteraciones para
      grabar la configuracion
29 REAL(8)                    :: azar(1:3)     !Generacion de los centros
      aleatorios
30 INTEGER                    :: Npart        !Numero de particulas (esferas)
31 INTEGER                    :: Ncentros     !Numero de centros atractores
32 INTEGER                    :: Niter       !Numero de iteraciones para relajar
      el sistema
33 INTEGER                    :: NEsf_Cad    !Numero de esferas por cadena

```

```

34 INTEGER                :: NCad          !Numero de cadenas
35 CHARACTER(len=30)     :: nombrefich    !Nombre del fichero con la
    configuracion inicial
36 CHARACTER(len=30)     :: DummyChar    !Muda para variables de caracteres
37 REAL(8)                :: xCent        !Dummy para calcular los CM de las
    cadenas
38 REAL(8)                :: yCent        !Dummy para calcular los CM de las
    cadenas
39 REAL(8)                :: zCent        !Dummy para calcular los CM de las
    cadenas
40 REAL(8)                :: xdist        !Dummy para calcular
    interdistancias
41 REAL(8)                :: ydist        !Dummy para calcular
    interdistancias
42 REAL(8)                :: zdist        !Dummy para calcular
    interdistancias
43 REAL(8)                :: x            !Dummy para desplazar los CM de las
    cadenas
44 REAL(8)                :: y            !Dummy para desplazar los CM de las
    cadenas
45 REAL(8)                :: z            !Dummy para desplazar los CM de las
    cadenas
46 REAL(8)                :: Xcambio      !Cambio de la posicion del CM de
    las cadenas
47 REAL(8)                :: Ycambio      !Cambio de la posicion del CM de
    las cadenas
48 REAL(8)                :: Zcambio      !Cambio de la posicion del CM de
    las cadenas
49 INTEGER                :: i, j, k      !Indices
50 ! Paranoia del random (semilla aleatoria)
51 INTEGER the_size
52 INTEGER, ALLOCATABLE :: seed(:)
53
54 !-----
55 ! 2. INICIALIZACION Y CARGA DE DATOS
56 !-----
57 ! Lectura de los parametros iniciales (archivo .IN)
58 OPEN(UNIT=21,FILE="ordenador.in",STATUS='OLD')
59 READ(21,*) nombrefich          !Fichero con la configuracion inicial de
    las cadenas
60 READ(21,*) NEsf_Cad            !Numero de esferas en cada cadena
61 READ(21,*) Ncentros            !Numero de centros atractores
62 READ(21,*) Niter               !Numero de iteraciones maximas para relajar
    el sistema.
63 READ(21,*) dr                  !Tamano del salto aleatorio. Como R=0.5,
    pueeees .... dr=0.1?
64 READ(21,*) r0                  !Radio de las esferas
65 READ(21,*) NPelicula           !Intervalo de iteraciones para grabar la

```

```

    configuracion
66 CLOSE(21)
67
68 ! Lectura de la configuracion inicial del sistema
69 Lcaja = 0.0d0 !Inicializa tamaño de la caja a cero
70 OPEN(UNIT=22,FILE=nombrefich ,STATUS='OLD')
71     READ(22,*) Npart           !Numero de esferas totales
72     READ(22,*) DummyChar     !Comentarios (formato OVITO)
73     ALLOCATE(XYZ(Npart,7))
74     DO i=1,Npart
75         READ(22,*) XYZ(i,1) , XYZ(i,2) , XYZ(i,3) , XYZ(i,4) , XYZ(i,5) , XYZ(i
,6)
76         Ldummy(1) = XYZ(i,2)
77         Ldummy(2) = XYZ(i,3)
78         Ldummy(3) = XYZ(i,4)
79         Lcaja = MAX(MAXVAL(Ldummy) ,Lcaja)
80     ENDDO
81 CLOSE(22)
82 WRITE(*,*) 'Sistema cargado.'
83
84
85 ! Tamaño de la caja de simulacion
86 Lcaja = 2.0*Lcaja
87 PRINT*, 'Lcaja = ', Lcaja
88
89 ! Generacion de los centros atractores en posiciones aleatorias
90 NCad = INT(XYZ(Npart,6))
91 ALLOCATE(CENTROS(3,Ncentros))
92 ALLOCATE(Cluster(NCad))
93
94 OPEN(UNIT=23, FILE="Centros.dat" ,STATUS='UNKNOWN')
95 WRITE (23,*) Ncentros
96 WRITE (23,*) 'COMMENTS'
97 DO i=1,Ncentros
98     CALL RANDOM_NUMBER (azar)
99     CENTROS(1,i) = Lcaja * (azar(1) - 0.5)
100    CENTROS(2,i) = Lcaja * (azar(2) - 0.5)
101    CENTROS(3,i) = Lcaja * (azar(3) - 0.5)
102    WRITE (23,*) i , CENTROS(1,i) , CENTROS(2,i) , CENTROS(3,i) , 0.2d0 !Radio
    distinto para representacion
103 ENDDO
104 WRITE(*,*) 'Centros atractores generados.'
105
106 OPEN(UNIT=31, FILE='Registro.out' , STATUS='UNKNOWN')
107
108     WRITE(31,*) 'Fichero configuracion inicial: ', nombrefich
109     WRITE(31,*) 'Numero de esferas en cada cadena: ', NEsf_Cad
110     WRITE(31,*) 'Numero de centros atractores: ', Ncentros

```



```

111  WRITE(31,*) 'Numero de iteraciones maximas para relajar el sistema: ',
      Niter
112  WRITE(31,*) 'Tamano del salto aleatorio: ', dr
113  WRITE(31,*) 'Radio de las esferas: ', r0
114  WRITE(31,*) 'Intervalo de iteraciones para grabar la configuracion: ',
      NPelricula
115  WRITE(31,*) 'Numero de cadenas: ', NCad
116  WRITE(31,*) 'Lcaja: ', Lcaja
117  WRITE(31,*) ' '
118
119  !-----
120  ! 3. CALCULO DEL CENTRO DE MASA DE CADA CADENA
121  !-----
122  ALLOCATE(CM_CAD(NCad,3) )
123  DO i=1,NCad
124      xCent = 0.0d0
125      yCent = 0.0d0
126      zCent = 0.0d0
127      DO j=((i-1)*NEsf_Cad+1),(i*NEsf_Cad-1)
128          xCent = xCent + XYZ(j,2)
129          yCent = yCent + XYZ(j,3)
130          zCent = zCent + XYZ(j,4)
131      ENDDO
132      xCent = xCent / NEsf_Cad
133      yCent = yCent / NEsf_Cad
134      zCent = zCent / NEsf_Cad
135
136      CM_CAD(i,1) = xCent - Lcaja * DNINT( xCent / Lcaja )
137      CM_CAD(i,2) = yCent - Lcaja * DNINT( yCent / Lcaja )
138      CM_CAD(i,3) = zCent - Lcaja * DNINT( zCent / Lcaja )
139  ENDDO
140  WRITE(*,*) 'Posiciones de los CM de las cadenas calculados.'
141
142  OPEN(UNIT=32, FILE='CM_cadenas.dat', STATUS='UNKNOWN')
143  WRITE(32,*) NCad+Ncentros
144  WRITE(32,*) 'COMMENTS'
145  DO i=1,Ncentros
146      WRITE(32,*) i, CENTROS(1,i), CENTROS(2,i), CENTROS(3,i), 20
147  ENDDO
148  DO i=1,NCad
149      WRITE(32,*) i, CM_CAD(i,:), 50
150  ENDDO
151
152  !-----
153  ! 4. ENERGIA INICIAL DEL SISTEMA Y CALCULO DEL CENTRO MAS CERCANO A CADA
      CADENA
154  !-----
155  ! Calculamos a que centro atractor se acercara cada punto para evitar

```

```

156 ! tener que calcularlo cada vez en el bruten-bucle....
157 ! Aprovecho para calcular la "Etotal" inicial:
158 !   Ei=dist(particula_i - su centro atractor)
159 ! Etotal = sum Ei = sum [i=1,Npart] (dist(i,centro(i)))
160
161 ! Inicializacion de la "energia" total. Este valor se minimiza en el
    apartado 5
162 Etotal = 0.00000
163
164 ! Calculo de la "energia" total inicial y del centro atractor al que se
    acerca cada cadena
165 DO i=1,NCad
166     distMIN = Lcaja*Lcaja ! Inicializacion con una distancia absurdamente
    enorme
167     DO j=1,Ncentros
168
169         xdist = CM_CAD(i,1) - CENTROS(1,j) !rij CM de la cadena i al
    centro atractor j
170         ydist = CM_CAD(i,2) - CENTROS(2,j)
171         zdist = CM_CAD(i,3) - CENTROS(3,j)
172
173         xdist = xdist - Lcaja * DNINT( xdist / Lcaja ) !Correccion rij
    mediante MIC
174         ydist = ydist - Lcaja * DNINT( ydist / Lcaja )
175         zdist = zdist - Lcaja * DNINT( zdist / Lcaja )
176
177         dist = DSQRT( xdist ** 2.0d0 + ydist ** 2.0d0 + zdist ** 2.0d0 )
178         IF ( dist.LT.distMIN) THEN
179             distMIN = dist
180             Cluster(i) = j
181         ENDIF
182     ENDDO
183     Etotal=Etotal+distMIN
184 ENDDO
185 ! Ya sabemos a que centro atractor se tendra que acercar cada punto del
186 ! sistema y ya tenemos la Etotal del sistema, que debera ir reduciendose
187
188 ! Se guarda en el fichero de registro a que cluster se agrega cada cadena
189 WRITE(31,*) 'CLUSTER AL QUE SE ACERCA CADA CADENA'
190 DO i=1,NCad
191     WRITE(31,*) i, Cluster(i)
192 ENDDO
193 WRITE(31,*) ' '
194
195
196 ! Registro de la pelicula y la variacion de energia total
197 OPEN(UNIT=24,FILE='energia.dat',STATUS='UNKNOWN')
198 WRITE(24,*) 0, Etotal

```

```

199
200 OPEN(UNIT=25,FILE='Peli.dat',STATUS='UNKNOWN')
201 WRITE(25,*) Npart
202 WRITE(25,*) 'COMMENTS'
203 DO i=1,Npart
204     WRITE(25,*) XYZ(i,1), XYZ(i,2), XYZ(i,3), XYZ(i,4), XYZ(i,5), XYZ(i,6)
205 ENDDO
206 WRITE(*,*) 'Energia y configuracion inicial registradas.'
207
208 !-----
209 ! 5. RELAJACION DEL SISTEMA (SE ACERCAN LAS CADENAS ALEATORIAMENTE)
210 !-----
211 ! Bucle para el numero de iteraciones para minimizar la energia
212 DO k=1,Niter      ! Variando Niter y dr, el ancho del salto aleatorios,
213                 ! se controla la velocidad de acercamiento
214 WRITE(*,*) 'ITERACION', k, 'de', Niter
215
216
217 IF(MOD(k, NPelicula) == 0) THEN
218     WRITE(32,*) NCad+Ncentros
219     WRITE(32,*) 'COMMENTS'
220     DO i=1,Ncentros
221         WRITE(32,*) i, CENTROS(1,i), CENTROS(2,i), CENTROS(3,i), 20
222     ENDDO
223     DO i=1,NCad
224         WRITE(32,*) i, CM_CAD(i,:), 50
225     ENDDO
226 ENDIF
227
228 ! Inicializamos la Etotal a cero en cada iteracion
229 Etotal = 0.00000
230
231     ! Bucle para cada CM de las cadenas
232     DO i=1,NCad
233         xdist = CM_CAD(i,1) - CENTROS(1,Cluster(i)) !rij inicial del CM de
234         la cadena i al centro atractor Cluster(i)=j
235         ydist = CM_CAD(i,2) - CENTROS(2,Cluster(i))
236         zdist = CM_CAD(i,3) - CENTROS(3,Cluster(i))
237
238         xdist = xdist - Lcaja * DNINT( xdist / Lcaja ) !Correccion rij
239         mediante MIC
240         ydist = ydist - Lcaja * DNINT( ydist / Lcaja )
241         zdist = zdist - Lcaja * DNINT( zdist / Lcaja )
242
243         dist0 = DSQRT( xdist ** 2.0d0 + ydist ** 2.0d0 + zdist ** 2.0d0 )
244
245         IF (dist0.LE.dr) GOTO 40 !Si dist0.LE.dr, es jodido o imposible que
246         se acerque mas: Ve a por otra cadena

```

```

244
245     dist = Lcaja !Inicializo una distancia grande para entrar en el do-
while
246     ! Movemos al azar hasta que se acerque un poquillo:
247     DO WHILE ( dist.GE.dist0)
248         CALL RANDOM_NUMBER ( azar)
249         x = CM_CAD(i,1) + dr * ( azar(1) -0.5)
250         y = CM_CAD(i,2) + dr * ( azar(2) -0.5)
251         z = CM_CAD(i,3) + dr * ( azar(3) -0.5)
252
253         xdist = x - CENTROS(1,Cluster(i)) !Nuevo rij CM de la cadena
i al centro atractor Cluster(i)=j
254         ydist = y - CENTROS(2,Cluster(i))
255         zdist = z - CENTROS(3,Cluster(i))
256
257         xdist = xdist - Lcaja * DNINT( xdist / Lcaja ) !Correccion rij
mediante MIC
258         ydist = ydist - Lcaja * DNINT( ydist / Lcaja )
259         zdist = zdist - Lcaja * DNINT( zdist / Lcaja )
260
261         dist = DSQRT( xdist ** 2.0d0 + ydist ** 2.0d0 + zdist ** 2.0d0
)
262     ENDDO !Fin bucle DO WHILE
263
264     ! Si llega aqui, es que el CM de la cadena i se ha acercado a su
centro atractor
265     Etot=Etot+dist
266
267     ! Variacion del centro de masa de cada cadena
268     Xcambio = x - CM_CAD(i,1)
269     Ycambio = y - CM_CAD(i,2)
270     Zcambio = z - CM_CAD(i,3)
271
272     ! Almacenamos las nuevas coordenadas de cada esfera de la cadena i
273     CM_CAD(i,1) = x - Lcaja * DNINT( x / Lcaja ) !Nueva posicion del
CM de la cadena i
274     CM_CAD(i,2) = y - Lcaja * DNINT( y / Lcaja )
275     CM_CAD(i,3) = z - Lcaja * DNINT( z / Lcaja )
276
277     DO j=1,NEsf_Cad !Nueva posicion de todas las esferas de la
cadena i
278         XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,2) = XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,2) + Xcambio
279         XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,3) = XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,3) + Ycambio
280         XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,4) = XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,4) + Zcambio
281
282         XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,2) = XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,2) - Lcaja *
DNINT( XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,2) / Lcaja ) !Aplicacion PBC tras el
movimiento de la cadena

```

```

283         XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,3) = XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,3) - Lcaja *
DNINT( XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,3) / Lcaja )
284         XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,4) = XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,4) - Lcaja *
DNINT( XYZ(NEsf_Cad*(i-1)+j,4) / Lcaja )
285     ENDDO
286
287     ! NOTA: Ignoramos si solapan o no entre si, porque despues
aplicaremos
288     ! el algoritmo maquillador o relajador. Es entonces cuando esos
289     ! sistemas de esferas deberan garantizar que sus esferas no solapen
.
290 40 ENDDO
291
292     WRITE (24,*) k, Etotal ! NOTA: Registramos la energia para ir viendo
como descende
293
294     ! Salvar las configuraciones en formato xyz para Ovito
295     ! cada NPelícula iteraciones
296     IF(MOD(k, NPelícula) == 0) THEN
297         WRITE(25,*) Npart
298         WRITE(25,*) 'Lennard-Jones esfera'
299         DO i = 1, Npart
300             WRITE(25,*) XYZ(i,1), XYZ(i,2), XYZ(i,3), XYZ(i,4), XYZ(i,5),
XYZ(i,6)
301         ENDDO
302     ENDIF
303
304 END DO !Final bucle para Niter
305
306 CLOSE(32)
307 CLOSE(24)
308 CLOSE(25)
309 WRITE(*,*) 'Minimizacion de la energia terminada.'
310 !-----
311 WRITE(*,*) 'Done!'
312 END !PROGRAM ordenador

```

**Listing 4:** Código para formar agregados de cadenas a partir de un sistema de cadenas homogéneamente dispersas mediante movimientos de Monte Carlo.

## Anexo D Código para el cálculo de la función de distribución de pares y la intensidad de scattering.

```

1 program grIq
2 implicit none
3 !*****
4 !*****
5 ! Sevilla , 2019–2021
6 ! laugarreg@alum.us.es
7 !
8 ! Script para calcular la funcion de correlacion de pares , g(r) , y la
9 ! curva de intensidad de scattering , I(q) , a partir de las coordenadas
10 ! de todas las esferas de un sistema .
11 !
12 ! INPUTS:
13 !   Fichero: gr.in , que contiene , por filas: el nombre del fichero
14 !           con las coordenadas de las esferas , el radio de la esfera
15 !           elemental , y el dr empleado en la discretizacion de r .
16 ! OUTPUTS:
17 !   Fichero: grIq.out , que contiene informacion de los parametros
18 !           empleados en la simulacion .
19 !   Fichero: gr.dat , que contiene , por columnas , los valores del vector
20 !           r y el vector gr .
21 !   Fichero: Iq.dat , que contiene , por columnas , los valores del vector
22 !           q , Pq , Sq , Iq .
23 !*****
24 !*****
25 !-----
26 ! DECLARACION DE VARIABLES
27 REAL(8) , PARAMETER :: pi=3.1415926535897932384626
28 INTEGER :: npartRacimo , rlong1 , rlong2 , i , j , k
29 REAL(8) :: muda , L1 , L2 , Lcaja , rmax , rho , dist , bucle
30 CHARACTER(len=25) :: nombrefich , comentarios
31 REAL(8) , DIMENSION(:) , ALLOCATABLE :: xRacimo , yRacimo , zRacimo
32 REAL(8) , DIMENSION(:) , ALLOCATABLE :: gr , rSist , rSist2 , grMayus! gr del
    sistema
33 REAL(8) , DIMENSION(:) , ALLOCATABLE :: xrel , yrel , zrel
34 REAL(8) :: r0 , dr ! Radio esfera elemental (r0) e intervalo para recorrer r
    (dr)
35 REAL(8) :: Suma
36 REAL(8) :: muda1 , muda2 , muda3 !Variables mudas
37 CHARACTER(len=10) fecha , hora !Registro
38 REAL(8) :: qmin , qmax , dq , g0 , c , num , den , Acum !Calculo intensidad
39 INTEGER :: qlong !Calculo intensidad

```

```

40 REAL(8), DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: q, Pq, Sq, Iq, numVec, denVec, Int0,
    Integrando !Calculo intensidad
41
42 !-----
43 ! 1. LECTURA DE PARAMETROS DE SIMULACION Y LAS COORDENADAS x,y,z DE LAS
    ESFERAS DEL SISTEMA
44 !-----
45 ! Fecha y hora
46 CALL DATE_AND_TIME(DATE = fecha ,TIME = hora)
47
48 ! Cargamos los parametros de ejecucion a partir de un archivo
49 OPEN(UNIT=11, FILE='gr.in',STATUS='OLD')
50 READ(11,*) nombrefich !nombre del archivo que contiene las coordenadas
    de las particulas del sistema
51 READ(11,*) r0 ! Radio de la esfera elemental
52 READ(11,*) dr ! dr que queremos utilizar
53 CLOSE(11)
54
55 ! Abrimos el archivo de registro
56 OPEN(UNIT=12, FILE='grIq.out',STATUS='UNKNOWN')
57 WRITE(12,*) 'Ejecutado el dia',fecha,' a las',hora
58 WRITE(12,*) '-----'
59 WRITE(12,*) ''
60 WRITE(12,*) 'r0=',r0
61 WRITE(12,*) 'dr=',dr
62 WRITE(12,*) 'Sistema:',nombrefich
63
64 ! Intentamos primero cargar los datos de un archivo formato .xyz de 3
    columnas
65 OPEN(UNIT=13,FILE=nombrefich,STATUS='OLD')
66 npartRacimo=0
67 DO i=1,100000000 !max. 100.000.000 particulas
68 READ(13,*,end=22,err=23) muda, muda1, muda2, muda3
69 npartRacimo=npartRacimo+1
70 ENDDO
71
72 ! Si se acaban las lineas del fichero , salta aqui
73 22 REWIND (13) !Reseteo de lectura del fichero de entrada
74 ALLOCATE(xRacimo(npartRacimo)) !Dimensionar los vectores que contienen
    las coordenadas de las particulas
75 ALLOCATE(yRacimo(npartRacimo))
76 ALLOCATE(zRacimo(npartRacimo))
77
78 DO i=1,npartRacimo !Lectura de las coordenadas del fichero de entrada
79 READ(13,*) muda, xRacimo(i), yRacimo(i), zRacimo(i)
80 ENDDO
81 CLOSE(13)
82 WRITE(12,*) 'Archivo de sistema cargado en formato xyz.dat' !Fichero de

```

```

registro
83 GOTO 24      !Si se ha leído en fomato .xyz, no se intenta leer en formato
OVITO
84
85 ! Si el fichero estaba en formato OVITO, error en el READ y salta aqui
86 23 REWIND (13) !Reseteo de lectura del fichero de entrada
87 READ(13,*) npartRacimo      !Lee el numero de particulas
88 READ(13,*) comentarios      !Lee linea de comentarios
89 ALLOCATE(xRacimo(npartRacimo)) !Dimensionaliza los arrays que
contienen las coordenadas de las particulas
90 ALLOCATE(yRacimo(npartRacimo))
91 ALLOCATE(zRacimo(npartRacimo))
92 DO i=1,npartRacimo !Lectura de las coordenadas del fichero de entrada
93 READ(13,*) muda, xRacimo(i), yRacimo(i), zRacimo(i), muda1
94 ENDDO
95 CLOSE(13)
96 WRITE(12,*) 'Archivo de sistema cargado en formato OVITO' !Fichero de
registro
97 GOTO 24
98 24 CONTINUE
99
100 !-----
101 ! 2. PARAMETROS DE SIMULACION
102 !-----
103 ! Dimensiones de la caja de simulacion (sumando 2r0 para que el calculo de
la densidad sea mas similar al obtenido por MC)
104 L1=MAX(MAXVAL(xRacimo),MAXVAL(yRacimo),MAXVAL(zRacimo))
105 L2=MIN(MINVAL(xRacimo),MINVAL(yRacimo),MINVAL(zRacimo))
106 !esto es un poco a lo bruto: habria que afinar mas para ahorrar
calculos.
107 Lcaja= 2.0*MAX(ABS(L1),ABS(L2)) + 2.0*r0
108 WRITE(12,*) ''
109 WRITE(12,*) 'SISTEMA'
110 WRITE(12,*) 'Numero de particulas:',npartRacimo
111 WRITE(12,*) 'Lmin=',L2,', Lmax=',L1,', Lcaja=',Lcaja
112
113 ! Densidad numerica
114 rho=npartRacimo/(Lcaja**dble(3))
115 WRITE(12,*) 'Densidad=',rho
116
117 ! Valores que toma la variable r
118 ! puede ser desde 0 hasta la diagonal del cubo:
119 rmax=INT(0.5*Lcaja) !Caida del plateau g(r)=1 en racimos
120 rlong1 = INT(Lcaja/dr) !Dimension de g(r) para ver la caida a cero
121 rlong2 = INT(rmax/dr) !Dimension de g(r) cortada en el plateau para S(q)
122 WRITE(12,*) 'r_max:', rmax
123 WRITE(12,*) 'Numero de componentes de g(r):', rlong1
124 WRITE(12,*) 'Numero de componentes de g(r) cortada:', rlong2

```



```

125
126 !-----
127 ! 3. CALCULO DE g(r)
128 !-----
129 ALLOCATE(xrel(npartRacimo))      !Dimensionalizacion para distancias
130 ALLOCATE(yrel(npartRacimo))
131 ALLOCATE(zrel(npartRacimo))
132
133 ! Inicializacion de g(r) a cero
134 ALLOCATE(gr(rlong1))
135 DO i=1,rlong1
136   gr(i)=0
137 ENDDO
138
139 ! Registro de las particulas que violan el contacto duro tras aplicar las
      PBC
140 WRITE(12,*) ''
141 WRITE(12,*) '----- PARTICULAS QUE VIOLAN EL CONTACTO DURO -----'
142 WRITE(12,*) ''
143
144 ! Bucle para el calculo de g(r)
145 DO i=1, npartRacimo-1      !i recorre todas las particulas menos la ultima
146   DO j=i+1, npartRacimo    !j recorre desde la particula i+1 hasta la
      ultima
147     xrel(j)=xRacimo(j)-xRacimo(i)  !Coordenadas relativas ij
148     yrel(j)=yRacimo(j)-yRacimo(i)
149     zrel(j)=zRacimo(j)-zRacimo(i)
150     xrel(j)= xrel(j) - Lcaja*DNINT(xrel(j)/Lcaja)  !Correccion de las
      coordenadas relativas ij mediante PBC (MIC)
151     yrel(j)= yrel(j) - Lcaja*DNINT(yrel(j)/Lcaja)
152     zrel(j)= zrel(j) - Lcaja*DNINT(zrel(j)/Lcaja)
153
154     !Distancia ij corregida mediante MIC
155     dist = sqrt((xrel(j))**2.0 + (yrel(j))**2.0 + (zrel(j))**2.0)
156
157     IF (dist.LT.0.98) WRITE(12,*) i,j,dist  !Registro de particulas
      que violan el contacto duro
158     k=INT(dist/dr) + 1  !Calculo de la componente donde debe
      registrarse esta distancia (r-dr/2, r+dr/2)
159     gr(k)=gr(k)+1      !Sumar la contribucion a g(r)
160   ENDDO
161
162   !Contador del bucle i por pantalla
163   bucle=dbl(i)/dbl(npartRacimo)*100
164   WRITE(*,*) 'Particula: ', i, '; Porcentaje calculado: ', bucle, '%'
165 ENDDO
166
167 ! Calculo de g(r) y escritura de resultados en fichero

```

```

168 ALLOCATE(rSist(rlong1))
169 Suma=0.0
170 OPEN(UNIT=21,FILE="gr.dat")
171 DO i=1,rlong1
172     rSist(i)=(dble(i)-0.5)*dr
173     gr(i)=2.0*gr(i)/(4*pi*rSist(i)**2.0*dr*rho*npartRacimo)  !Se multiplica
174     WRITE(21,*) rSist(i), gr(i)
175     Suma=Suma+gr(i)
176 ENDDO
177 CLOSE(21)
178 WRITE (*,*) 'Calculo de g(r) terminado.'
179
180 !-----
181 ! 4. CALCULO DE P(q), S(q), I(q)
182 !-----
183 ! Parametros para definir el rango de la variable q
184 qmin=1/(2*rmax)
185 qmax=25.0
186 dq=1e-4
187 qlong=NINT((qmax-qmin)/dble(dq))
188
189 ! Generacion de las componentes del vector q
190 ALLOCATE(q(qlong))
191 DO i=1,qlong
192     q(i)=qmin+(i-1)*dq
193 ENDDO
194
195 ! Valor g0
196 c=(pi/6)*(npartRacimo/Lcaja**dble(3))
197 ALLOCATE(numVec(rlong2))
198 ALLOCATE(denVec(rlong2))
199 DO i=1,rlong2
200     numVec(i)=4*pi*dr*rSist(i)**dble(2)*gr(i)
201     denVec(i)=4*pi*dr*rSist(i)**dble(2)
202 ENDDO
203 num=SUM(numVec)
204 den=SUM(denVec)
205 g0=(num+pi/(6*c))/den
206
207 ! Escritura de parametros en el fichero de salida
208 WRITE(12,*) '----- PARAMETROS Iq -----'
209     WRITE(12,*) 'qmin: ', qmin
210     WRITE(12,*) 'qmax: ', qmax
211     WRITE(12,*) 'dq: ', dq
212     WRITE(12,*) 'qlong: ', qlong
213     WRITE(12,*) 'c: ', c
214     WRITE(12,*) 'g0: ', g0

```

```

215 CLOSE(12)
216
217 ! Dimensionalizacion de Pq, Sq, Iq
218 ALLOCATE(rSist2(rlong2))
219 ALLOCATE(grMayus(rlong2))
220 ALLOCATE(Int0(rlong2))
221 ALLOCATE(Integrando(rlong2))
222 ALLOCATE(Pq(qlong))
223 ALLOCATE(Sq(qlong))
224 ALLOCATE(Iq(qlong))
225
226 ! Definicion de los vectores rSist2 y grMayus
227 DO i=1,rlong2
228     rSist2(i)=rSist(i)
229     grMayus(i)=gr(i)-g0
230 ENDDO
231
232 ! Calculo de Pq, Sq, Iq
233 DO i=1,qlong
234     !Calculo de S(q) habitual a partir de g(r)
235     Int0=sin(q(i)*rSist2)/(q(i)*rSist2)
236     Integrando=4*pi*rSist2**2.0*dr*Int0*grMayus
237     Acum=SUM(Integrando)
238
239     Sq(i)=1 + 6.0*c*Acum/(pi)
240     Pq(i)=(24.0*(sin(r0*q(i))-r0*q(i)*cos(r0*q(i)))/(q(i)**3.0))**2.0
241     Iq(i)=Pq(i)*Sq(i)
242
243     bucle=dble(i)/dble(qlong)*100
244     WRITE(*,*) 'q(i): ', i, '; Porcentaje calculado: ', bucle, '%'
245 ENDDO
246 WRITE (*,*) 'Calculo de I(q) terminado.'
247
248 ! Escritura de resultados en fichero
249 OPEN(UNIT=17,FILE='Iq.dat',STATUS='UNKNOWN')
250     DO i=1,qlong
251         WRITE(17,*) q(i), Pq(i), Sq(i), Iq(i)
252     ENDDO
253 CLOSE(17)
254 !-----
255 WRITE(*,*) ''
256 WRITE(*,*) '—FIN DEL PROGRAMA—'
257 end program grIq

```

**Listing 5:** Código para el cálculo de la función de distribución de pares y la intensidad de scattering de un sistema de partículas esféricas.