



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ANÁLISIS TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE OLIGÓMEROS DE PMMA
ASOCIADOS CON $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$**

**TESIS presentada por:
M.C. Christian Vianey Paz López**

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería
Química como Requisito parcial para obtener el grado de:**

DOCTOR EN CIENCIAS

EN

INGENIERÍA QUÍMICA

Director de Tesis: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Morelia, Michoacán

Junio 2018

RESUMEN

ANÁLISIS TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE OLIGÓMEROS DE PMMA ASOCIADOS CON $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

M.C. Christian Vianey Paz López

Grado: Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Director de Tesis: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

El consumo energético generado por edificios residenciales y comerciales aumento de manera exponencial. Así, la eficiencia energética (EE) en edificaciones se convirtió en objetivo primordial a nivel nacional e internacional. Debido a esto, los materiales poliméricos de diseño y compuestos sobresalieron debido a que incrementaron la EE en edificaciones. Sin embargo, estos materiales no han alcanzado su máximo, ya que aún se carece de un profundo entendimiento físico, químico y cuántico en su estructura. Por consecuencia, en esta contribución se presentó un análisis teórico-experimental de oligómeros de PMMA (poli(metacrilato de metilo)) y estos asociados con óxidos metálicos. El análisis teórico-experimental permitió entender el comportamiento experimental mediante la química cuántica del material. El análisis teórico se realizó mediante simulación molecular empleando mecánica molecular (MM), dinámica molecular (DM) y teoría del funcional de la densidad (DFT). En la sección experimental, se sintetizaron matrices poliméricas mediante polimerización aniónica de metacrilato de metilo (MMA) empleando como iniciador n-butil litio (ARBuLi), como refuerzo en estas matrices se utilizaron nanopartículas de Fe_3O_4 . Los resultados teóricos exhibieron que ARBuLi es afectada por impedimentos en la solvatación del ion litio (Li^+), debido a las fuerzas de Van der Waals formadas por el Li^+ y los grupos C-O-C y C=O de PMMA. Además, se determinó que la reactividad las cadenas oligoméricas de PMMA con centros reactivos (PMMALi^+) incremento en función del peso molecular. Mediante MM y DM se determinaron las energías de asociación (E_{binding}) en la interface de los sistemas $\text{PMMALi}^+/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{PMMALi}^+/\text{TiO}_2$, estas exhibieron que PMMALi^+ presenta mejor afinidad con la superficie de magnetita (Fe_3O_4). Los materiales sintetizados fueron analizados mediante Raman, espectroscopia infrarrojo (ATR-FTIR), difracción de rayos X (DRX), análisis termo gravimétrico (TGA) y fotoluminiscencia (FL), la caracterización corrobora los resultados teóricos.

Palabras clave: Simulación molecular, dinámica molecular, DFT, oligomeros, propiedades ópticas

Abstract

The energy consumption generated by residential and commercial buildings increased exponentially. Thus, the energy efficiency (EE) in buildings became a primordial objective in national and international levels. Due to this, the design polymer materials and composites were stand out, because increased EE in buildings. However, these materials haven't reached their maximum, since they still lack of physical, chemical and quantum understanding of their structure. Consequently, in this contribution were shows theoretical-experimental analysis of PMMA oligomers (poly (methyl methacrylate)) and those associations with metal oxides. The theoretical-experimental analysis allowed understanding the experimental behavior through material quantum chemistry. The theoretical analysis was carry out by molecular simulation using molecular mechanics (MM), molecular dynamics (DM) and density functional theory (DFT). In the experimental section, polymer matrices were synthesized by anionic polymerization of methyl methacrylate (MMA) using as n-butyl lithium as initiator (ARBuLi), besides Fe_3O_4 nanoparticles were used as filling in these matrices. The theoretical results showed that ARBuLi was affected by chemical impediments in the solvation of the lithium ion (Li^+) formed by Van der Waals forces between Li^+ , C-O-C and C=O groups. Additionally, it was determined that the reactivity of the PMMA oligomer chains with reactive sites (PMMALi^+) increased. Also through MM and DM were determined the energy associations (E_{binding}) in the interface of $\text{PMMALi}^+/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{PMMALi}^+/\text{TiO}_2$ systems. The results showed that PMMALi^+ had a better affinity with the magnetite surfaces (Fe_3O_4). The materials were analyzed through Raman, ATR-FTIR, XRD, TGA and photoluminescence (FL), the characterization results were in agree with the theoretical results.

Keywords: Molecular simulation, molecular dynamics, DFT, oligomers, optical properties

ÍNDICE

RESUMEN	i
ÍNDICE.....	ii
LISTA DE TABLAS	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
NOMENCLATURA.....	ix
AGRADECIMIENTOS	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Objetivo.....	2
1.2.1 Objetivo General	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
1.3 Justificación	3
1.4 Alcance.....	3
1.5 Hipótesis.....	4
Capítulo 2. Marco Teórico.....	5
2.1 Consumo energético.....	5
2.1.1 Ventanas inteligentes.....	6
2.1.2 Recubrimientos inteligentes	6
2.2 Propiedades físicas de los materiales	7
2.2.1 Espectro electromagnético.....	7
2.2.2 Interacción de los materiales con el espectro electromagnético.....	9
2.2.3 Clasificación de los materiales de acuerdo a sus propiedades ópticas.	9
2.2.4 Propiedades ópticas de los sólidos cristalinos	9

2.2.5 Propiedades ópticas de los sólidos amorfos	10
2.3 Polímeros	13
2.3.1 Materiales poliméricos inteligentes	13
2.4 Nanocompuestos poliméricos	14
2.4.1 Matrices poliméricas sintetizadas mediante polimerización aniónica.	14
2.4.2 Refuerzos	16
2.5 Asociación de PMMA con $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	18
2.5.1 Sistema PMMA/ Fe_3O_4	18
2.5.2 Sistema PMMA/ TiO_2	18
2.6 Simulación molecular (análisis teórico).....	20
2.6.1 Mecánica molecular.....	20
2.6.2 Dinámica Molecular (DM)	22
2.6.2.1 Colectividad microcanónica (NVE)	23
2.6.2.2 Ensamble canónico (NVT)	24
2.6.2.3 Potencial Lennard Jones (P-LJ).....	25
2.6.3 Teoría Funcional de la Densidad (DFT).....	26
2.6.3.1 Descripción de la teoría DFT	27
2.6.3.2 El Modelo de Kohn y Sham	29
2.6.3.3 Intercambio y correlación.....	30
Capítulo 3. Metodología	33
Sección 1. Metodología teórica.....	33
3.1 Simulación Computacional.....	33
Sección 2. Metodología experimental.....	35
3.2 Síntesis de la fase orgánica (PMMALi^+), inorgánica (Fe_3O_4) y compuesto ($\text{PMMALi}^+/\text{Fe}_3\text{O}_4$).....	35

3.2.1 Polimerización Aniónica	35
3.2.2 Nanopartículas de Fe ₃ O ₄	37
3.2.3 Material compuesto	38
3.3 Caracterización.....	40
3.3.1 Espectroscopia Raman.....	40
3.3.2 Espectroscopia ATR-FTIR.....	40
3.3.3 Difracción de rayos-X (XRD)	40
3.3.4 Fotoluminiscencia (FL)	40
Capítulo 4. Resultados	41
Sección 1. Resultados teóricos.....	41
4.1 Análisis teórico de oligómeros PMMA y PMMA con iones Li ⁺	41
4.1.1 Resultados energéticos	42
4.1.2 Orbitales moleculares de frontera (FMO)	44
4.1.3 Potencial de ionización (I) y afinidad electrónica (A).....	52
4.1.4 Energía Gap (ΔE).	53
4.1.5 Potencial químico (μ), dureza química (η) y suavidad química (σ).	53
4.1.6 Índice de electrofilicidad global (ω).....	55
4.1.7 Discusión de resultados	55
4.2 Dinámica molecular (DM) de los materiales compuestos	58
4.2.1 Empleo de DM en el estudio de las interfaces PMMA/Fe ₃ O ₄ y PMMA/TiO ₂	58
4.2.2 Resultados del análisis PMMA/Fe ₃ O ₄ y PMMA/TiO ₂	60
Sección 2: Resultados experimentales	62
4.3 Análisis de resultados en la síntesis de PMMA	62
4.3.1 Raman experimentales de los materiales P3(-), P5(-), P10(-) y P20(-).....	62
4.3.2 Raman teórico y experimental de P10(-).....	65

4.3.3 ATR-FTIR experimental de los materiales P3(-), P5(-), P10(-) y P20(-).	67
4.4 Material compuesto de Fe ₃ O ₄ /P10(-).....	70
4.4.1 XRD de Fe ₃ O ₄ /P10(-).....	70
4.4.2 TGA de Fe ₃ O ₄ /P10(-).....	72
4.5 Raman, ATR-FTIR y fotoluminiscencia (FL) de 20%Fe ₃ O ₄	77
4.5.1 Raman de 20%Fe ₃ O ₄	77
4.5.2 ATR-FTIR de 20%Fe ₃ O ₄	78
4.5.3 Análisis óptico por fotoluminiscencia (FL) de 20%Fe ₃ O ₄	80
CONCLUSIONES	83
RECOMENDACIONES	85
BIBLIOGRAFÍA	86
APÉNDICES	100
Apéndice A.	100
Apéndice B.....	100
Apéndice C.....	102

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Síntesis, propiedades y aplicación de nanorefuerzos inorgánicos.	17
Tabla 3.1 Proporciones empleadas en la polimerización aniónica.	36
Tabla 3.2 Proporciones másicas empleadas en los compuestos	39
Tabla 4.1. Energías de FMO y descriptores DFT-Koopmans.	51
Tabla 4.2 Nomenclatura, composición y E_{binding} de los compósitos.	60
Tabla 4.3 Señales Raman características de PMMA, reportadas en diferentes referencias.	64
Tabla 4.4 Señales FTIR características de PMMA, reportadas en diferentes referencias.	69
Tabla 4.5. Análisis DTGA con $\Delta T=50^{\circ}\text{C}$ de 50 a 100°C	75

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1 Espectro electromagnético.	8
Fig. 2.2 Fenómeno de refracción en solidos amorfos.	10
Fig. 2.3 Modelo de transmisión de luz.	11
Fig. 2.4 Aplicación de MM en la modelación molecular.	20
Fig. 2.5 Aplicación de DM en la modelación de sistemas proteínicos.	22
Fig. 2.6 DM con NVE de un sistema ideal con moléculas de H ₂ O.	23
Fig. 2.7 DM con NVT de un sistema proteínico interaccionando con nanopartículas.	25
Fig. 2.8 Potencial de Lennard Jones en espacios pequeños y grandes.	26
Fig. 2.9 Densidad electrónica de 1-(4-Bromofenil)-3-(3,4-dimetoxi-fenil)prop-2-en-1-ona determinada mediante DFT [52].	27
Fig. 2.10 Sistema tensorial de 3N variables.	28
Fig. 2.11 Calculo de estructuras de grafeno mediante LDA.	31
Fig. 3.1 Diagrama de flujo para simulación molecular.	34
Fig. 3.2 Polimerización aniónica diagrama de flujo.	36
Fig. 3.4 Obtención del material compuesto, diagrama de flujo.	38
Fig. 3.5 Sistema a) Fe ₃ O ₄ /H ₂ O y b) Fe ₃ O ₄ /THF.	39
Fig. 4.1 Mecanismo de polimerización aniónica de MMA para obtener el Set-1 en la etapa de propagación (con sitios reactivos). El Set-2 se obtiene en la etapa de terminación (sin sitios activos).	43
Fig. 4.2 Comportamiento energético de los oligómeros de PMMA al incrementar el tamaño de cadena.	44
Fig. 4.3 Orbitales HOMO del Set-1. Los átomos que conforman las estructuras reactivas poliméricas de PMMA son H (blanco), C (gris), O (rojo) and Li (morado).	45

Fig. 4.4 Orbitales HOMO de la estructura reactivas P4(-) del Set-1, con señalamientos en el carbanión y los grupos funcionales cercanos a este.....	46
Fig. 4.5 Orbitales LUMO de las estructuras reactivas poliméricas de PMMA del Set-1.....	47
Fig. 4.7 Orbitales LUMO de las estructuras inactivas poliméricas de PMMA del Set-2.....	48
Fig. 4.8 Orbitales LUMO de las estructuras inactivas poliméricas de PMMA del Set-2.....	49
Fig. 4.10 Cajas de simulación de los compósitos en estudio.	59
Fig. 4.11 Análisis comparativo de E_{binding} en los compósitos.	61
Fig. 4.12 Espectros Raman experimental de los polímeros obtenidos mediante la ruta aniónica, a diferentes n (n= 3, 5, 10 y 20).	63
Fig. 4.13 Raman teórico y experimental de los polímeros con 10 unidades de MMA, analizados a una intensidad de excitación de 532.8 nm.	66
Fig. 4.14 Espectros ATR-FTIR experimentales de los polímeros obtenidos mediante la ruta aniónica a diferentes n (n=3, 5, 10 y 20).	68
Fig. 4.15 XRD experimental de los compuestos P10(-) como matriz con concentraciones de Fe_3O_4 de 10, 20 y 30 %.....	71
Fig. 4.16 TGA experimental de los materiales compuestos y la matriz P10(-) (n=10).....	73
Fig. 4.17 DTGA experimental de los materiales compuestos y la matriz P10(-). El recuadro muestra un acercamiento en las bandas que se encuentran entre 400 y 480 °C.	74
Fig. 4.18 Análisis de DTGA con $\Delta T=50^\circ\text{C}$ de 50 a 100°C en los materiales compuestos y la matriz P10(-) (n=10).	75
Fig. 4.19 Análisis comparativo Raman experimental de P10(-) y el material compuesto $20\%\text{Fe}_3\text{O}_4$	78
Fig. 4.20 Análisis comparativo ATR-FTIR experimental de P10(-) y $20\%\text{Fe}_3\text{O}_4$	79
Fig. 4.21. Espectros de FL experimental de $20\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ y P10(-).	81

NOMENCLATURA

MMA: Metacrilato de metilo

PMMA: Poli(metacrilato de metilo)

ARBuLi: Material polimérico obtenido mediante polimerización aniónica

PMMALi⁺: Poli-metacrilato de metilo con centros reactivos

MM: Mecánica molecular

DM: Dinámica molecular

DFT: Teoría funcional de la densidad

FMO: Orbitales moleculares de frontera

HOMO: Orbital molecular ocupado de mayor energía

LUMO: Orbital molecular no ocupado de menor energía

E_{HOMO}: Energía HOMO

E_{LUMO}: Energía LUMO

E_{binding}: Energías de asociación o energías de enlace.

NVT: Ensemble canónico

NVE: Colectividad micro canónica

Fe₃O₄: Fase inorgánica de magnetita

CE: Consumo energético

λ : Longitud de onda

THF: Tetrahidrofurano

inHg: Pulgadas de mercurio (medición de presión)

ΔE : Energía gap

I: potencial de ionización

A: Afinidad

η : Dureza

σ : Suavidad

μ : Potencial químico

ω : Electrofilicidad global

v: Vibración extensión

δ : Vibración de torsión

a: Representa asimetría en las vibraciones

s: Representa simetría en las vibraciones

P3= Cadena oligómerica con 3 unidades de metacrilato de metilo sin sitio reactivo

P3(-)=Cadena oligómerica con 3 unidades de metacrilato de metilo con sitio reactivo

P5= Cadena oligómerica con 3 unidades de metacrilato de metilo sin sitio reactivo

P5(-) = Cadena oligómerica con 3 unidades de metacrilato de metilo con sitio reactivo

P10= Cadena oligómerica con 10 unidades de metacrilato de metilo sin sitio reactivo

P10(-)=Cadena oligómerica con 10 unidades de metacrilato de metilo con sitio reactivo

P20= Cadena oligómerica con 20 unidades de metacrilato de metilo sin sitio reactivo

P20(-)=Cadena oligómerica con 20 unidades de metacrilato de metilo con sitio reactivo

10%Fe₃O₄= Material compuesto con 10% de nanopartículas de Fe₃O₄ y 90% de la matriz polimérica P10(-)

20%Fe₃O₄= Material compuesto con 20% de nanopartículas de Fe₃O₄ y 80% de la matriz polimérica P10(-)

30%Fe₃O₄= Material compuesto con 30% de nanopartículas de Fe₃O₄ y 70% de la matriz polimérica P10(-)

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por darme paciencia, esperanza y alivio espiritual en todo este proceso. Mi Ciencia no está peleada con mi Fe, por el contrario se retroalimentan una a la otra.

Agradezco a mis padres Aurora López García y Francisco Paz Chalacha, a ellos les debo lo que soy “son mis raíces”. Gracias a mis padres por haberme enseñado con el ejemplo a ser disciplinada, honesta y aguerrida. Porque nacieron pobres y valoran más la educación que el dinero.

A mis amigos que encontré en este camino, cada uno me dio un pedacito de sí. No soy nada, solo soy pedazos de cada uno de ustedes. Lo importante no es la meta sino el camino, fue un honor haberlos encontrado en mi camino.

A la MC Ivette Aranda Suarez porque a su corta edad vivió cosas muy duras y nunca se rindió, su fortaleza en muchas ocasiones me sirvió de inspiración, juntas aprendimos mucho en este proceso. “Gracias por haber estado ahí cuando más te necesite”.

No siempre podemos hacer grandes cosas, pero sí podemos hacer cosas pequeñas con gran amor..... Agnes Gonxha Bojaxhiu (Madre Teresa de Calcuta)

Capítulo 1. Introducción

1.1 Generalidades

La demanda en el consumo energético (CE) y el aumento en el costo de este es una constante creciente a nivel mundial. En la actualidad, la demanda energética es difícil de satisfacer. Además del conjunto de problemas económicos, el impacto ambiental (huella ecológica) debido a la generación de energía es un tema que preocupa a diversos sectores a nivel mundial. Debido a esto se ha optado por reducir la demanda de energía, la sustitución de fuentes energéticas (de combustibles fósiles a energías alternas) y el empleo de dispositivos eco amigables, todo con el objetivo de reducir la huella ecológica [1]. La demanda energética en viviendas, tanto residenciales como comerciales, es un una importante aportación al CE global. En la construcción sustentable, el control del gasto energético debido a la ambientación (carga por refrigeración, calefacción e iluminación) en los interiores es uno de los principales campos de estudio [2]. Actualmente, los edificios están regulados con indicadores de CE, el gasto en estos edificios es principalmente debido a la ambientación. Desde el punto de vista energético, las ventanas son uno de los componentes menos eficiente, donde la ganancia de calor por acumulación de radiación solar, es la causa principal del uso excesivo en calefacción, a este gasto se agrega el consumo por deficiencia de iluminación natural [3]. Debido a que las ventanas convencionales son un objetivo específico a corregir, se han desarrollado nuevos materiales de diseño aplicados como recubrimientos, los cuales modifican las propiedades físicas en ventanas ordinarias. Sin embargo, para poder diseñar materiales adecuados para esta aplicación, se requiere profundo entendimiento físico, químico y cuántico de su estructura. La comprensión profunda de estos materiales, así como su afinidad con diferentes superficies, permite la modulación homogénea de la fracción de luz transmitida, así como el control de ganancia calorífica por radiación solar. Al desarrollar materiales con amplio conocimiento de su estructura química-cuántica, una ventana ordinaria se optimiza al aplicar recubrimientos de materiales de diseño. Estos materiales de diseño son una alternativa viable e inteligente que reducirá el CE en viviendas residenciales y comerciales [4].

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo General

Analizar el comportamiento teórico y experimental de PMMA con y sin sitios reactivos, así como las asociaciones que se forman con superficies de Fe_3O_4 y TiO_2 . Esto con la finalidad de incrementar el entendimiento experimental-teórico de polímeros con sitios reactivos y el comportamiento de PMMA en presencia de óxidos metálicos.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Analizar el comportamiento teórico DFT de PMMA y PMMALi^+ a través de la simulación molecular.
2. Calcular energías de enlace E_{binding} en la interface de los sistemas $\text{PMMA}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{PMMALi}^+/\text{Fe}_3\text{O}_4$, PMMA/TiO_2 y $\text{PMMALi}^+/\text{TiO}_2$ mediante MM y DM.
3. Sintetizar oligómeros de PMMALi^+ mediante polimerización aniónica con Bu-Li como iniciador y caracterizar mediante Raman, ATR-FTIR y TGA/DTGA
4. Identificar las propiedades del PMMALi^+ y el $\text{PMMALi}^+/\text{Fe}_3\text{O}_4$ mediante caracterización experimental ATR-FTIR, DRX, TGA/DTGA y FL.
5. Relacionar la simulación molecular de PMMALi^+ con los resultados experimentales de PMMALi^+ utilizando los espectros Raman teóricos y experimentales.

1.3 Justificación

Se han realizado numerosas investigaciones experimentales en materiales con modificaciones físicas, generando así materiales con propiedades excepcionales. Sin embargo estos materiales han sido de alto costo económico, además de requerir periodos de tiempo prolongados en su síntesis. En este aspecto, un análisis pre-experimental mediante simulación molecular proporciona información química, estructural y de afinidad en materiales de diseños y/o materiales compuestos. Sin embargo, el análisis teórico requiere estar soportado por fundamentos experimentales y viceversa. Así, con el objetivo de ampliar el conocimiento de las moléculas poliméricas con sitios activos y su comportamiento con óxidos metálicos; en este trabajo se aportara información teórica relacionada con resultados experimentales, con la cual se incrementara la comprensión de materiales inteligentes de PMMA con sitios activos, así como el entendimiento de materiales compuestos con óxidos metálicos.

1.4 Alcance

En el presente trabajo teórico-experimental se realizó la simulación molecular y síntesis de cadenas poliméricas. Con la simulación molecular se aportan conocimientos teóricos que ayudaran al entendimiento de los polímeros modificados, así como el comportamiento de estos en presencia de óxidos metálicos. En el apartado teórico, se obtuvieron parámetros que soportaron los resultados experimentales. Estos fueron, las energías de los orbitales moleculares de frontera (FMO) y las energías de asociación en la interface de los sistemas compuestos (E_{binding}). En el apartado experimental, se obtuvieron matrices de oligómeros mediante polimerización aniónica. Así como, la obtención de los sistemas compuestos $\text{PMMALi}^+/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Esta combinación de análisis teórico y experimentación propone una alternativa en la obtención de eficientes materiales con modificaciones en las propiedades físicas.

1.5 Hipótesis

Una matriz oligomérica de PMMALi^+ sintetizada vía polimerización aniónica, se asociaría con estructuras cristalinas de Fe_3O_4 y TiO_2 . Así, formaría un sistema dispersivo que modificaría sus propiedades físicas. El cual podría ser empleado en la optimización de ventanas ordinarias.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Consumo energético

El rápido incremento en la demanda energética global ya ha generado preocupación a nivel mundial, debido a las dificultades actuales para satisfacer esta demanda. Adicionalmente, como resultado de este consumo desmedido se ha generado el agotamiento de los recursos naturales utilizados en la producción energética, así como los fuertes impactos ambientales entre los cuales destacan el debilitamiento de la capa de ozono, el calentamiento global y el cambio climático. Durante las últimas décadas (1984-presente) la demanda de energía primaria ha crecido en un 49% y las emisiones de CO₂ en un 43%, con un aumento promedio anual de 1.8 y 2%. Aún más, las predicciones actuales muestran que esta tendencia de crecimiento continuará [5].

La contribución al consumo energético global, generado por edificios tanto residencial como comercial, ha aumentado de manera exponencial. En países desarrollados el incremento se dio en un 20 a 40%. Aún más, esta contribución ha superado a la de sectores como la industria y el transporte. El crecimiento de la población, contribuye al aumento en la demanda de servicios por ambientación, esta demanda se potencializa con el aumento del tiempo en que las personas permanecen dentro de edificios, casas habitaciones, etc. Por estas razones, la eficiencia energética en edificios es hoy un objetivo primordial para las políticas de consumo energético a nivel regional, nacional e internacional [6].

Desde el punto de vista energético las ventanas en edificaciones y casas habitación son uno de los componentes de construcción menos eficiente, además demandan mantenimiento constante. Como resultado de las investigaciones, la eficiencia de estas ventanas convencionales se ha incrementado en los últimos años. Así, una nueva clase de ventanas promete marcar la diferencia en la demanda energética por vivienda, estas son las ventanas inteligentes las cuales pueden modular propiedades como radiación solar y transmisión de radiación energética. La aplicación de tales ventanas puede reducir drásticamente el consumo

energético en edificios muy acristalados debido a la reducción de carga por refrigeración, carga de calefacción y consumo por alumbrado eléctrico [7].

2.1.1 Ventanas inteligentes.

Las ventanas inteligentes son una innovación tecnológica que controla la cantidad de luz y radiación solar que pasa a través del cristal, su diseño técnico es variado [8]. Actualmente este tipo de dispositivos son de alto costo económico, debido a los materiales de alta ingeniería empleados en su fabricación, especialmente aquellos materiales que controlan la transmisión y reflexión de luz [7]. Con el objetivo de reducir el costo total en este tipo de tecnologías y convertirlas en opciones viables de construcción. Se han desarrollado materiales nuevos de bajo costo productivo y alta eficiencia los cuales pueden ser aplicables como recubrimientos en ventanas ordinarias, reduciendo el costo de producción en ventanas inteligentes. Los materiales compuestos, formados por polímeros inteligentes han sobresalido en este tipo aplicaciones. Sin embargo, aún existen limitaciones estructurales y económicas, por lo cual las investigaciones en los polímeros inteligentes de diseño siguen siendo de gran interés [9].

2.1.2 Recubrimientos inteligentes

Los recubrimientos inteligentes son películas de escaso espesor (del orden de los micrómetros μm) empleados para mejorar las propiedades del sustrato recubierto, estos recubrimientos reaccionan con la radiación térmica y luz solar de manera inteligente. Los recubrimientos inteligentes se desarrollaron con el objetivo de dotar a los sustratos con nuevas funciones. Su aplicación se ha extendido a sectores relevantes para la economía mundial como el energético, agropecuario, metalúrgico, arquitectura sustentable, entre otros. Así, estos recubrimientos han adquirido gran relevancia, debido a que en la práctica han mostrado una eficiente modulación en las propiedades físicas y superficiales del material que recubren [10].

2.2 Propiedades físicas de los materiales

Las propiedades físicas en los materiales se atribuyen al ordenamiento atómico o molecular característico. Así, este ordenamiento químico y estructural resulta en específicas respuestas frente estímulos externos (radiación, temperatura, campo magnético, campo eléctrico, etc.). Las propiedades físicas de los materiales incluyen entre otras: absorción, absorción óptica, color, conductividad eléctrica, conductividad térmica, ductilidad, dureza, elasticidad, espectro de emisión, flujo magnético, flujo volumétrico, fragilidad, frecuencia, impedancia, intensidad de corriente, intensidad del campo eléctrico, intensidad del campo magnético, luminiscencia, momento magnético, potencial eléctrico, reflectividad, refractividad, resistencia mecánica, resistividad, resistencia térmica y rigidez [11].

Los materiales de diseño actualmente son muy importantes, debido a la versatilidad en sus propiedades físicas (i.e. eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas,). Las propiedades más importantes en aplicaciones relacionadas con ventanas son las ópticas. Las propiedades ópticas se relacionan con la interacción entre un material y las radiaciones del espectro electromagnético en forma de ondas o partículas de energía (fotones). Esta interacción produce diversos fenómenos como absorción, transmisión, reflexión y un comportamiento electromagnético [12].

2.2.1 Espectro electromagnético

El espectro electromagnético de la radiación abarca un amplio rango que inicia con rayos- γ los cuales poseen una longitud de onda (λ) inferior a 10^{-2} nm, rayos-X con λ entre 10^{-2} nm y 15 nm, ultravioleta con λ entre 15 nm y $4 \cdot 10^2$ nm, el espectro visible con λ entre $4 \cdot 10^2$ nm y $7.8 \cdot 10^2$, infrarrojo con λ $7.8 \cdot 10^2$ nm y 10^6 nm, microondas 10^6 nm y $3 \cdot 10^8$ nm y por ultimo ondas de radio con λ mayor a $3 \cdot 10^8$ nm. En la Fig. 2.1 se muestra todo el espectro electromagnético con énfasis en la λ del espectro visible.

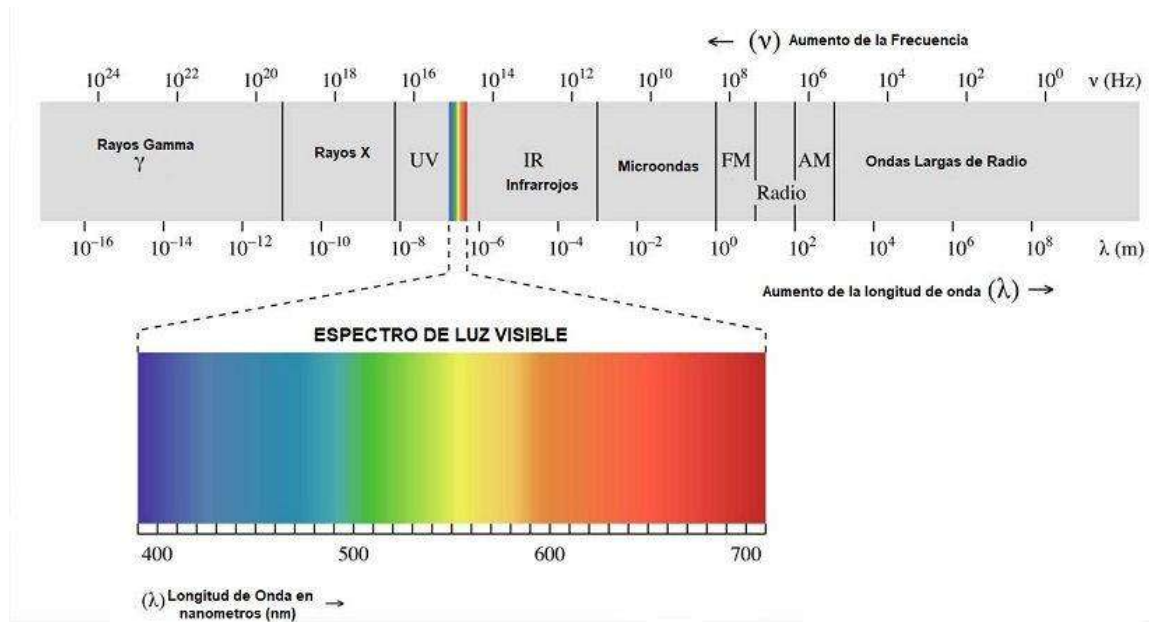


Fig. 2.1 Espectro electromagnético.

Se considera que cada λ es equivalente a una cierta cantidad de fotones de acuerdo a la relación de la dualidad onda-partícula (Ec. 2.1) [8].

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Dónde:

λ = longitud de onda

h = constante de Planck ($4.13566733 \cdot 10^{-15}$ eV*s)

m = masa

v = velocidad

2.2.2 Interacción de los materiales con el espectro electromagnético

Los fotones del espectro electromagnético al interactuar con la estructura cristalina o amorfa de un material crean varios fenómenos ópticos, los cuales son absorción, reflexión, transmisión y refracción (apéndice A).

2.2.3 Clasificación de los materiales de acuerdo a sus propiedades ópticas.

Los materiales se clasifican en base al tipo de interacción que estos presentan con el espectro de luz visible. Los materiales transparentes son aquellos que transmiten casi toda la luz incidente, sin generar cambio en el ángulo de incidencia. Los materiales translucidos son aquellos en los cuales la luz se transmite con un cambio en el ángulo de incidencia. Los materiales opacos son aquellos que no transmiten la luz visible, estos absorben toda la energía del espectro visible.

2.2.4 Propiedades ópticas de los sólidos cristalinos

Los sólidos cristalinos están constituidos por una gran cantidad de bandas de alta energía parcialmente llenas. Cuando los fotones inciden en el material, la energía de estos es utilizada para excitar los electrones de los orbitales moleculares en los últimos niveles energéticos. Debido a que todos los fotones de la luz incidente son absorbidos por los electrones del material, los sólidos cristalinos son opacos. Sin embargo, estos materiales se consideran transparentes con radiaciones de alta frecuencia del espectro electromagnético. La absorción del espectro en este material se produce en una delgada capa del material (capa exterior donde se incide el haz). Por lo tanto, las películas más delgadas a $0.1 \mu\text{m}$ pueden transmitir energía. De esta manera, la radiación absorbida es emitida desde la capa delgada en forma de luz visible. La reflexión del material conductor, en forma de película delgada, es alrededor de 0.95 [9].

2.2.5 Propiedades ópticas de los sólidos amorfos

En los sólidos amorfos no se puede predecir la posición x, y y z de los átomos, debido a que carecen de un ordenamiento, como consecuencia las bandas de energía no son continuas. En estos materiales los 4 fenómenos ópticos son importantes refracción, reflexión, absorción y transmisión.

La refracción ocurre cuando los fotones de la luz son transmitidos a través del material, estos causan polarización de los electrones es decir vibraciones en un solo sentido, sucesivamente la velocidad de los fotones (que es igual a la velocidad de la luz en el vacío) es reducida, además el haz cambia su dirección (Fig. 2.2). La velocidad de la luz se puede ver influenciada por las propiedades eléctricas y magnéticas del material. Los materiales que son ligeramente magnéticos siguen la Ley de refracción de la luz de Snell, la cual establece que la refracción es el cambio de dirección que experimenta una onda al pasar de un medio material a otro, sólo se produce si la onda incide oblicuamente sobre la superficie de separación de los dos medios y solo si estos tienen índices de refracción distintos.

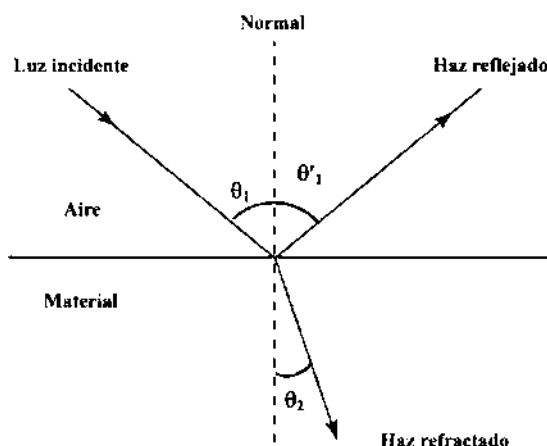


Fig. 2.2 Fenómeno de refracción en sólidos amorfos.

La reflexión es la fracción de luz emitida por el material, los materiales con alto índice de refracción tienen alta reflexión. La reflexión en estos materiales varía en función de λ incidente. La absorción en los sólidos amorfos se da a través de la Ley de Bouguer: es una relación

empírica la cual relación la luz absorbida con las propiedades del material atravesado, así la fracción de haz absorbido está relacionado con el espesor del material y la manera en que los fotones interactúan con la estructura atómica de este. La absorción ocurre por dos mecanismos:

- Dispersión de Rayleigh, es un fenómeno óptico en el cual las moléculas del material dispersan la luz. Ocurre cuando la luz viaja a través de sólidos y líquido transparentes.
- Dispersión de Campton, este fenómeno ocurre cuando un fotón impacta a un electrón libre, ocasionando así que el fotón pierda parte de su energía y como resultado incrementa su λ .

Por último, la transmisión de la luz en solidos amorfos es un proceso complejo (Fig. 2.3). En este fenómeno se involucra la reflexión y absorción, esto debido a que la transmisión del haz incidente no será de forma lineal, la variación del ángulo (θ) y de distancia (x) dependerá de las propiedades del material, así como la interacción del haz con las diferentes niveles de superficie en el material.

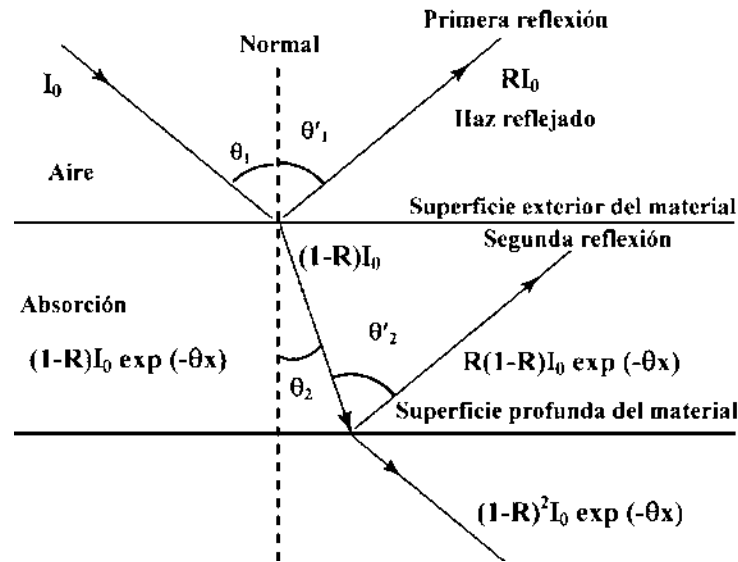


Fig. 2.3 Modelo de transmisión de luz.

Se puede resumir este modelo complejo en lo siguiente, la fracción del haz de luz que no es absorbida o reflectada es transmitida a través del material, esto de acuerdo a la ecuación (Ec. 2.2) [10].

$$(1 - R)^2 * I_0 * e^{(-\theta x)} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

2.3 Polímeros

Un polímero se define como toda sustancia constituida por macromoléculas formadas por la unión de unidades simples denominadas monómeros. Los materiales poliméricos por lo general se utilizan en su estado puro, a los cuales se les agrega aditivos que mejoran su procesabilidad y propiedades. La ruta de polimerización generalmente define las propiedades del polímero [11]. Los materiales poliméricos son utilizados en una amplia gama de aplicaciones las cuales incluye el transporte vehicular, energías renovables y dispositivos electrónicos. Sin embargo, estos materiales son susceptibles a los daños inducidos por acciones mecánicas, químicas, térmicas, radiación UV o combinación de estos factores; esta susceptibilidad puede conducir a la deformación del material [12]. Para compensar estas deficiencias, se han realizado investigaciones desde los años 40's, las cuales se enfocaron en la hibridación del material polimérico con soportes no-inorgánicos. Estas investigaciones han resultado en un nuevo tipo de materiales poliméricos denominados "inteligentes" o de diseño. Así, estos materiales inteligentes mejoran o modifican una o varias propiedades físicas [13].

2.3.1 Materiales poliméricos inteligentes

Un material inteligente se define como aquel que responde ante un estímulo exterior cambiado sus propiedades o incluso su forma. Se pueden clasificar según se manifieste la respuesta frente al estímulo recibido, esta se da a través de un cambio en su forma o alteración en algún parámetro [14]. La modificación en las propiedades ópticas de los materiales poliméricos inteligentes ha desarrollado líneas de investigación a través del tiempo. Debido a que esta modificación ha sido muy útil en áreas donde la radiación solar es un parámetro importante de control. El cambio reversible en estas propiedades ofrece un óptimo control en la radiación solar, transmisión, absorción, reflexión y/o emisión del espectro de la luz visible [15]. Este control se realiza a través del cambio de vire (cambio de color) [16].

2.4 Nanocompósitos poliméricos

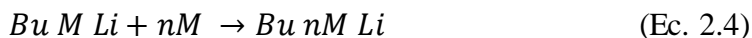
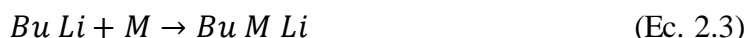
Estos materiales se han sido muy usados en diferentes sectores, con un amplio rango de aplicación (e.g. medicina, agricultura, óptica, dispositivos óptico-electrónicos, dispositivos semi-conductores, etc.). Los nanocompósitos polimérico están conformados por una fase inorgánica (refuerzos) y una matriz orgánica (polímeros), dando lugar a una nueva clase de materiales que exhibe un mejor desempeño en comparación con su contraparte formada por micro materiales inorgánicos [17]. El principal reto en los nanocompósitos poliméricos es evitar la aglomeración de la fase inorgánica. La mono dispersión de la fase inorgánica en la matriz permite que las propiedades en el material sean homogéneas, sin embargo esto sigue siendo un reto. Debido a esta problemática, se han realizado diversas investigaciones en la modificación de las matriz polimérica y los refuerzos inorgánicos, con el objetivo de mejorar la interface refuerzo-matriz y de este modo llegar a una dispersión homogénea en el material.

Para poder realizar correctas modificaciones en estos materiales, es necesario contar con amplio conocimiento sobre estructuras químicas y propiedades (tanto físicas como químicas) de los materiales que los componen [18, 19].

2.4.1 Matrices poliméricas sintetizadas mediante polimerización aniónica.

La polimerización aniónica también conocida como polimerización viviente, es un método de síntesis que permite obtener una estrecha distribución de peso molecular, además alcanzar altas conversiones [20]. Estas características son muy importantes ya que permiten una distribución homogénea de las propiedades físicas. Esta ruta de síntesis requiere condiciones específicas: atmosfera inerte y un iniciador que mantenga las terminaciones de cadena activas [21]. Además, la selección del baño de reacción (solvente) está directamente relacionada con la naturaleza química del iniciador y del monómero, así los solventes que contengan oxígeno en su estructura disocian mejor las sales metálicas y permiten la solvatación apropiada para que se lleve a cabo la asociación de los monómeros [22].

En 1940 se describió la aplicación de n-butil litio (nBu-Li) en la polimerización aniónica. La polimerización aniónica usando iniciadores órgano-litios se describió como polimerización de terminación reactiva, postulada así en las Ec. 2.3 y 2.4 donde M es la unidad repetitiva, Bu es la parte organiza del iniciador, Li es el metal del iniciador y n es el número de monómeros adicionados a la cadena polimérica [23].

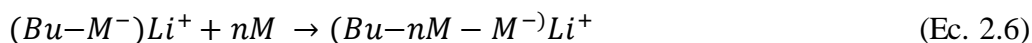


Debido a las propiedades excepcionales en esta ruta de síntesis, se desarrollaron investigaciones en el ámbito de la química para conocer su mecanismo de reacción. Como resultado se estableció que polimerización aniónica que utiliza como iniciador nBu-Li tiene tres etapas:

1. Iniciación, la formación del carbanión partir del doble enlace se puede conseguir mediante la fijación del anión al doble enlace, o la transferencia de un electrón al monómero (Ec. 2.5). Donde M es el monómero.



2. Propagación, los pequeños carbaniones realizan la polimerización al generar un enlace covalente. Sólo propagan los carbaniones no asociados, por lo que el medio es determinante para la polimerización, para esto los disolventes polares no producen asociaciones de aniones (Ec. 2.6).

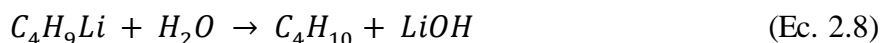


3. Terminación, esta se promueve mediante la agregación de un grupo hidroxilo al sistema, desactivando el crecimiento de cadena (Ec. 2.7).

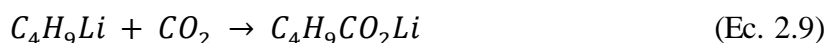


Debido a la completa identificación en el mecanismo de polimerización aniónica, esta ha sido muy utilizada para desarrollo de matrices y materiales poliméricos de diseño [24].

El iniciador nBu-Li es un órgano-metálico con requerimientos específicos de aplicación. El carácter pirofórico del nBu-Li y de sus soluciones, requiere un gran control del medio de reacción para evitar que este entre en contacto con el aire y la humedad. Debido a que reacciona violentamente con el agua formando hidróxido de litio que es fuertemente corrosivo (Ec. 2.8).



También reacciona con el CO₂ para producir pentanoato de litio (Ec. 2.9).



A causa de la diferencia en la electronegatividad entre los átomos de carbono (~2.55) y litio (~0.98), el enlace C-Li está fuertemente polarizado. La capacidad que tiene el litio de coordinarse con cadenas múltiples de hidrocarburos usando sus orbitales no ocupados, permite al nBu-Li coordinarse con otros donantes σ en solución [25].

2.4.2 Refuerzos

Se denomina compósitos o “materiales compuesto” a aquellos que utilizan como refuerzos materiales cristalinos (donde los átomos, iones o moléculas de su estructura están ordenados en arreglos bien definidos). Los refuerzos se obtienen en diferentes formas geométricas, una variedad muy utilizada de estos refuerzos son los denominados nanorefuerzos, los cuales tienen como característica tener una, dos o tres de sus dimensiones en el rango de 1-100 nm (i.e. nano tubos, nano esferas, nano placas, entre otros) [26]. A diferencia de los materiales compuestos, los nanocompósitos presentan alta afinidad entre la superficie del refuerzo y el volumen de la matriz orgánica, como resultado se obtiene buena dispersión en el material. Los refuerzos se sintetizan en base a las propiedades que se desea modificar en el nanocompósito (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Síntesis, propiedades y aplicación de nanorefuerzos inorgánicos.

Refuerzo	Síntesis	Propiedad física que modifica	Aplicaciones	Ref.
TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> -Hidrotermal -Sonicación química -Solvatación térmica -Micelas inversas -Sol gel -Electro-química 	<ul style="list-style-type: none"> -Óptica -Electrónica, -Estructural -Espectral -Mecánica -Anti corrosiva 	<ul style="list-style-type: none"> -Fotocatálisis -Celdas solares -Sensores de gas -Nano medicina -Tratamiento de aguas residuales 	[27]
ZnO	<ul style="list-style-type: none"> -Sol-gel -Precipitación homogénea -Molienda mecánica -Órgano-metálica -Microondas -Pirolisis por spray -Evaporación -Mecánico-química. 	<ul style="list-style-type: none"> -Óptica -Conductividad térmica -Sensorial -Magnética -Electrónica 	<ul style="list-style-type: none"> -Aplicación en dispositivos electrónicos y opto-electrónicos -Sensores de gas -Degradación foto catalítica -Materiales médicos -Como antimicrobiana 	[28]
Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> -Pirolisis por spray de flama -Micro-emulsión inversa -Precipitación -Sol-gel -Criogenia 	<ul style="list-style-type: none"> -Óptica -Mecánica -Transporte de materia y energía -Resistencia a la fractura 	<ul style="list-style-type: none"> -Tratamiento de aguas residuales -Como antimicrobiano -Ultra filtros -Separación de gases -Procesos de absorción -Liberador de fármacos 	[29]
SiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> -Sol-gel -Síntesis por pirolisis con flama -Micro-emulsión. 	<ul style="list-style-type: none"> -Fisicoquímica -Óptica -Luminiscencia -Térmica 	<ul style="list-style-type: none"> -Liberación de fármacos -Ingeniería de tejidos -Bio-sensores 	[30]
Fe ₃ O ₄	<ul style="list-style-type: none"> -Co-precipitación -Micro-emulsión -Sol-gel -Solvatación térmica -Electroquímica -Pulso laser 	<ul style="list-style-type: none"> -Magnética -Óptica -Resistencia térmica -Física -Hidrodinámica 	<ul style="list-style-type: none"> -Bio-medicina -Tratamiento de cáncer -Liberador de fármacos -Remoción de metales pesados -Como antimicrobiano 	[31, 32]
Ag	<ul style="list-style-type: none"> -Microondas -Pirolisis por spray ultrasónico -Abrasión por láser -Irradiación gamma -Fotoquímica -Electro química 	<ul style="list-style-type: none"> -Optica -SPR(por sus siglas en inglés: surface plasmon resonance) -Térmica -Catalítica 	<ul style="list-style-type: none"> -Como anti bacteria y anti fungicida -En sistemas de purificación de agua -Aplicación como antiviral de HIV-I -Bio-sensores 	[33]
Au	<ul style="list-style-type: none"> -Reducción química -Reducción física -Reducción fotoquímica -Evaporación de solventes -Irradiación por microondas 	<ul style="list-style-type: none"> -Óptica-térmica -SPR -Resistencia térmica -Eléctrica -Catalítica -Magnética 	<ul style="list-style-type: none"> -Anti-bacteria y anti-viral -Diagnóstico de cáncer -Terapia foto-térmica contra cáncer. 	[34]

2.5 Asociación de PMMA con Fe₃O₄/TiO₂

2.5.1 Sistema PMMA/Fe₃O₄

Las asociaciones del sistema PMMA/Fe₃O₄ han sido ampliamente investigadas, debido a que estas tienen gran relevancia en los nanocompuestos poliméricos que emplean como matriz PMMA y como refuerzo nano estructuras de Fe₃O₄ [22]. Este compuesto exhibe modificaciones en sus propiedades físicas, incrementa la resistencia térmica, modifica las propiedades reológicas, magnéticas y ópticas [40, 41]. Las asociaciones en el sistema PMMA/Fe₃O₄ aún son ampliamente estudiadas, debido a la deficiente dispersión del refuerzo Fe₃O₄ en la matriz polimérica de PMMA. Esta deficiencia se atribuye a las fuerzas de Van der Waals en el sistema PMMA/Fe₃O₄. De acuerdo con el autor James Gass y colaboradores [42], existe una competencia entre las interacciones Van der Waals de PMMA/PMMA y PMMA/Fe₃O₄ estas interacciones deben equilibrarse para evitar las aglomeraciones en los nanocompuestos poliméricos PMMA/Fe₃O₄. El equilibrio de fuerzas es fundamental para obtener propiedades homogéneas en el sistema. Así, las investigaciones experimentales en el sistema PMMA/Fe₃O₄ se han centrado en generar un equilibrio de estas interacciones mediante la aplicación de síntesis por microondas [43], síntesis por vía hidrotérmica [44], encapsulamiento de las nanopartículas Fe₃O₄ con PMMA [45], entre otros. Como resultado de estos trabajos, la dispersión fue mejorada, sin embargo la comprensión total en este sistema PMMA/Fe₃O₄ sigue siendo insuficiente, y el éxito de estos nanocompuestos depende del entendimiento en el comportamiento químico y dispersivo del sistema PMMA/Fe₃O₄ [46].

2.5.2 Sistema PMMA/TiO₂

En recientes décadas, la obtención de nanocompuestos poliméricos PMMA/TiO₂ ha sido intensamente estudiada, debido a sus extraordinarias propiedades y potenciales aplicaciones. Algunas aplicaciones son, como materiales de construcción, vehículos aeroespaciales, biomateriales para ingeniería de tejidos, implantes dentales u ortopédicos, y semiconductores

para materiales fotocatalíticos. Sin embargo, la preparación de estos materiales es un reto, debido a que la aglomeración de los refuerzos TiO_2 conduce a un bajo rendimiento en el nanocompósito [35]. Numerosos métodos se han analizado con el objetivo de mejorar la dispersión. De los cuales, se ha concluido que cuando el tamaño de partícula es inferior a 50 nm es muy difícil obtener materiales homogéneos si la carga másica es mayor a 5% [36]. Adicionalmente, los métodos que han alcanzado eficiente dispersión requieren grandes tiempos de procesamiento, modificaciones en la matriz PMMA y refuerzo TiO_2 , así como altas temperaturas de procesamiento [37-39]. Julio Andrew P. y colaboradores [40] mejoraron la dispersión mediante deposición por Sputter. El autor Palessonga, D. y colaboradores [41] obtuvieron materiales homogéneos PMMA/ TiO_2 mediante recubrimiento por centrifugación. Sin embargo, la búsqueda en el entendimiento de la interface PMMA/ TiO_2 continúa. En este aspecto la simulación molecular ha sido una herramienta fundamental que ha aportado importantes conocimientos en la interface PMMA/ TiO_2 [42].

2.6 Simulación molecular (análisis teórico)

Simulación molecular es un término que engloba métodos teóricos y técnicas computacionales para modelar, emular y predecir el comportamiento de sistemas moleculares. La característica particular de las técnicas de modelado es la descripción a nivel atómico de los sistemas moleculares. Los algoritmos utilizados se diseñan en base a conceptos de física (termodinámica, mecánica clásica, mecánica estadística, mecánica cuántica, física matemática y ciencia de materiales) los cuales se complementan con parámetros experimentales químicos y bioquímicos, esto permite estudiar sistemas moleculares que incluyen materiales cristalinos, pequeños sistemas químicos y grandes moléculas biológicas [20].

2.6.1 Mecánica molecular

La mecánica molecular (MM) implica el uso de la mecánica clásica y mecánica newtoniana para describir las bases físicas tras las estructuras (Fig. 2.4). Los modelos moleculares describen normalmente átomos como cargas puntuales con una masa asociada.

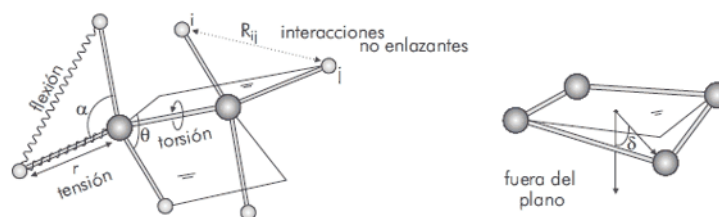


Fig. 2.4 Aplicación de MM en la modelación molecular.

Las interacciones entre los átomos vecinos son descritas por interacciones tipo oscilador armónico, enlaces químicos y fuerzas de van der Waals. El Potencial de Lennard-Jones es utilizado para describir las fuerzas de van der Waals. Las interacciones electrostáticas son calculadas por la Ley de Coulomb. A los átomos se les asignan coordenadas en el espacio

cartesiano o en coordenadas internas, y también se les pueden asignar velocidades al realizar simulaciones dinámicas. Las velocidades atómicas están relacionadas a la temperatura del sistema. La expresión matemática completa se conoce como una Función potencial y está relacionada a la energía interna del sistema (U =energía), cantidad termodinámica igual a la suma de las energías potencial y cinética. Para que una estructura molecular se considere viable se debe encontrar el conjunto de coordenadas para todos los átomos del sistema que minimicen las energías potenciales, a este proceso se le denomina optimización geométrica y/o energética. Los algoritmos de optimización utilizan las ecuaciones de la Función potencial para calcular la conformación de mínima energía potencial (como Steepest descent y Gradiente conjugado) [43].

Esta función, llamada Función potencial (Ec. 2.10), calcula la energía potencial molecular como una suma de cantidades de energía que describen la desviación del largo de los enlaces, los ángulos de enlace y los ángulos de torsión fuera de los valores de equilibrio, se añaden cantidades energéticas adicionales para los pares de átomos no enlazados, ayudando a describir las interacciones de van der Waals y las electrostáticas (Ec. 2.11).

$$E = E_{enlaces} + E_{angulos} + E_{diedral} + E_{no-enlaces} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

$$E_{no-enlaces} = E_{electrostatica} + E_{Vander\ Waals} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

El conjunto de parámetros que incluye las distancias de enlace equilibradas, los ángulos de enlace, valores de carga parciales, constantes de fuerza y parámetros de van der Waals son conocidos como un campo de fuerza (en inglés Force Field). Los campos de fuerza de uso común en la actualidad, han sido desarrollados usando cálculos cuánticos de alto nivel y/o ajustándose a los valores experimentales. La técnica de optimización energética es empleada para encontrar el "gradiente cero" en todos los átomos del sistema, es decir un mínimo local de energía. Debido a que los estados de menor energía son más estables, se consideran aptos para analizar los procesos químicos y biológicos [44].

2.6.2 Dinámica Molecular (DM)

La dinámica molecular (DM) permite que átomos y moléculas interactúen por un período de tiempo, permitiendo un análisis del movimiento de las partículas (Fig. 2.5). Originalmente fue concebida dentro de la física teórica, aunque hoy en día se utiliza sobre todo en biofísica y ciencia de materiales. Su campo de aplicación va desde superficies catalíticas hasta sistemas biológicos como las proteínas [45, 46].

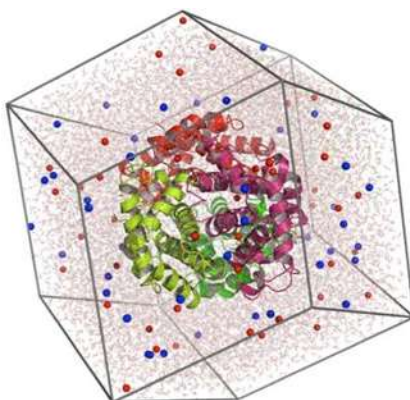


Fig. 2.5 Aplicación de DM en la modelación de sistemas proteínicos.

Si bien la caracterización por MEB (microscopía electrónica de barrido) permite capturar imágenes estáticas, la técnica de RMN (resonancia magnética nuclear) da indicios del movimiento molecular y DRX (difracción de rayos X) permite determinar la conformación de sistemas cristalinos, ningún experimento es capaz de acceder a todas las escalas de tiempo involucradas. La DM presenta una aproximación intermedia entre la experimentación y la teoría.

DM es un campo multidisciplinario, que permite entender a los materiales y las moléculas no como entidades rígidas, sino como cuerpos animados. También se le ha llamado "estadística mecánica numérica" o "la visión de Laplace de la mecánica Newtoniana". Una simulación de DM, calcula el comportamiento de un sistema en función del tiempo. Esto implica resolver las leyes de Newton de movimiento, principalmente la segunda ley (Ec. 2.12).

$$F = m * a \quad (\text{Ec. 2.12})$$

La integración de las leyes de Newton del movimiento, conduce las trayectorias atómicas en el espacio y el tiempo. La fuerza de un átomo es definida como el gradiente negativo de la función potencial de energía. La técnica de disminución de energía es útil para obtener una imagen estática para comparar entre los estados de sistemas similares, mientras que la DM provee información sobre los procesos dinámicos con el agregado intrínseco de los efectos de la temperatura. El resultado de una simulación de dinámica molecular son las posiciones “X” y velocidades “v” de cada átomo de la molécula (trayectoria) [47].

2.6.2.1 Colectividad microcanónica (NVE)

La colectividad microcanónica (NVE) es la forma más simple de dinámica molecular, en esta el sistema se considera aislado, es decir: el volumen se considera constante, no hay intercambio de masa (M) y no hay intercambio de energía con el entorno (Fig. 2.6).

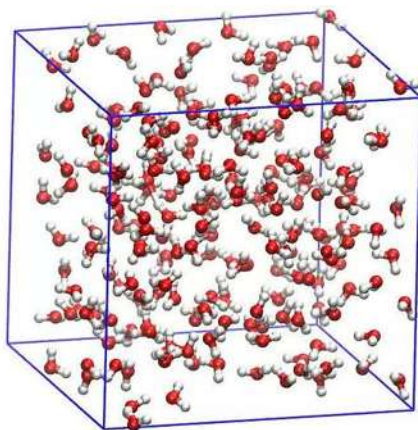


Fig. 2.6 DM con NVE de un sistema ideal con moléculas de H₂O.

Así, para un sistema de “n” partículas con coordenadas X y velocidad V, se puede plantear las siguientes ecuaciones diferenciales de primer orden (Ec. 2.13 y 2.14). La función de energía potencial U(X) son las atracciones y repulsiones que sienten los átomos entre sí debido a los

enlaces químicos, interacciones electrostáticas, fuerzas Van der Waals, etc. $U(X)$ también es conocido como el campo potencial de fuerza y es una función de las coordenadas de las partículas $F(X)$. El $U(X)$ se relaciona con el operador nabra (∇) para calcular las posiciones en x , y y z .

$$F(X) = -\nabla U(X) \quad (\text{Ec. 2.13})$$

$$\dot{X}(t) = V(t) \quad (\text{Ec. 2.14})$$

El operador nabra (∇) es un operador diferencial vectorial. En coordenadas tridimensionales, nabra se puede describir como la Ec. 2.15.

$$\nabla = \hat{x} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Así, la trayectoria de las partículas es discreta en el tiempo, regularmente se elige un paso de tiempo suficientemente pequeño (femtosegundo) para evitar errores numéricos. Para cada paso de tiempo, se integra la trayectoria con un método simpléctico (posibles posiciones de un vector en un estado determinado). Dadas las posiciones y velocidades iniciales, es posible calcular todas las posiciones y velocidades en el futuro. Sin embargo, el escenario NVE es difícil de realizar experimentalmente, por ello generalmente se utiliza el ensamble canónico (NVT) o isotérmico-isobárico (NPT) en las simulaciones dinámicas. No obstante, las DM por NVE son importantes para verificar que un campo de fuerza combinado con un algoritmo de integración conserva la energía del sistema [48].

2.6.2.2 Ensamble canónico (NVT)

En el ensamble canónico (NVT), el volumen no se altera (V) y no se intercambia masa (M), la temperatura (T) se mantiene alrededor de la media deseada. La T instantánea del sistema no es constante, es sólo su promedio (Fig. 2.7).

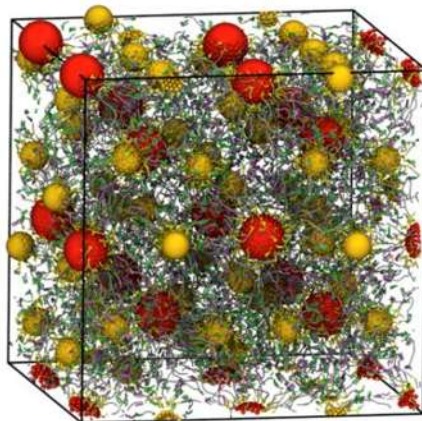


Fig. 2.7 DM con NVT de un sistema proteínico interactuando con nanopartículas.

En NVT la energía de los procesos endotérmicos y exotérmicos es intercambiada con un termostato. Existe una gran variedad de termostatos para añadir o remover energía, incluyen la reescalación de velocidades, dinámica Langevin, termostato Nosé-Hoover y el termostato Berendsen. No es fácil obtener una distribución de micro-estados correspondiente a la colectividad canónica, ya que ella depende del tamaño del sistema, selección del termostato, paso de tiempo e integrador utilizados [49].

2.6.2.3 Potencial Lennard Jones (P-LJ)

El potencial Lennard Jones (Ec. 2.16) es un potencial a pares que se usa en simulaciones de dinámica molecular para comprobar la teoría y algoritmos existentes en el área.

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Dónde ϵ representa la profundidad del potencial, σ es la distancia a la cual el potencial entre partículas es cero y r es la distancia entre partículas. Este P-LJ se esquematiza en la Fig. 2.8.

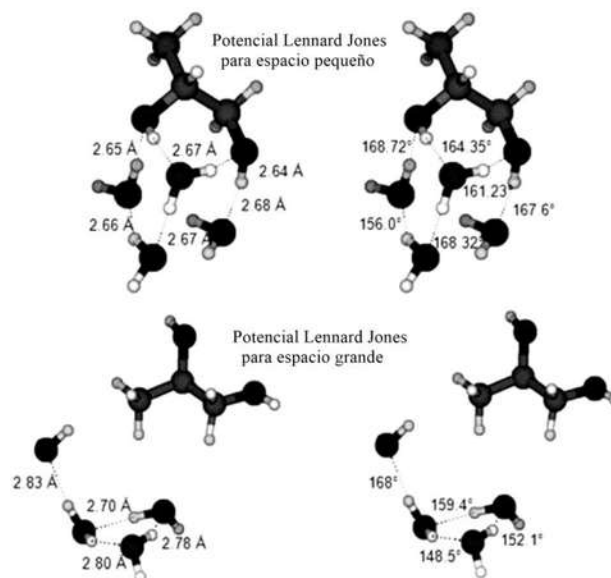


Fig. 2.8 Potencial de Lennard Jones en espacios pequeños y grandes.

Este P-LJ (Fig. 2.8) describe la fuerza a la que están sometidas un par de átomos o moléculas neutras, esta fuerza se evalúa en el límite de un espacio determinado como “grande” y otro determinado como “pequeño”. Así, las una fuerzas de atracción actúa en “grandes distancias” (van Der Waals o fuerza de dispersión) y las fuerzas repulsivas actuando a “pequeñas distancias” (repulsión de Pauli) [50].

2.6.3 Teoría Funcional de la Densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés Density Functional Theory) es la propuesta a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde la posición exacta del electrón es sustituida por un área donde se puede encontrar este electrón.

Los orígenes de la DFT electrónica se encuentran en un modelo desarrollado por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a final de los años 1920. Sin embargo, no fue hasta mediados de los años 1960's, cuando las contribuciones de Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente.

Las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multi-electrónica. Si bien esta resolución de Schrödinger permite describir en forma exacta el comportamiento de sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se limita por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente y/o aún menos analíticamente.

La DFT (Fig. 2.9) replantea el problema para obtener la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, a través del funcional de la densidad electrónica en lugar de la función de ondas. Debido a que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de ondas el cálculo se simplifica. Sin embargo, un inconveniente es que no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que han resultado con buenas aproximaciones [51].

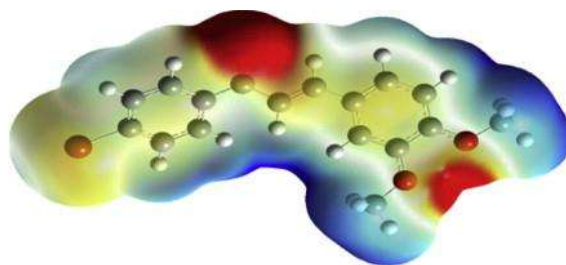


Fig. 2.9 Densidad electrónica de 1-(4-Bromofenil)-3-(3,4-dimetoxi-fenil)prop-2-en-1-ona determinada mediante DFT [52].

2.6.3.1 Descripción de la teoría DFT

En la mecánica cuántica estándar, las posiciones atómicas resultantes son calculadas a partir de la función de onda de muchos átomos. El método DFT se sometió a un ajuste riguroso por Hohenberg y Kohn en 1964, así demostraron que para el estado fundamental existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica ($\rho(r)$) y el potencial externo ($v(r)$). Por lo tanto la función de onda puede ser sustituida por la densidad electrónica. Así, la ($\rho(r)$) en el estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico. Como resultado

Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad (Ec. 2.17). Debido a este ajuste este ajuste la DFT, esta teoría se pudo aplicar a sistemas complejos de n átomos, debido a que es más viable calcular una densidad electrónica, en comparación a una función de onda.

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r)v(r) \quad (\text{Ec. 2.17})$$

Donde $F[\rho]$ representa al funcional de la densidad electrónica, $T[\rho]$ es el funcional que contiene la energía cinética en función de la densidad electrónica y $V_{ee}[\rho]$ es la interacción electrón-electrón también en función de la densidad electrónica. Con un segundo teorema los mismos autores demostraron que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía $E[\rho]$. Desde el punto de vista numérico, la función de onda es un objeto muy complejo de manipular, pues para N partículas es una función de $3N$ variable (Fig. 2.10), mientras que la densidad es más fácil de manejar pues es siempre una función de 3 variables, independientemente del número de partículas. El problema, es que no se conoce la forma exacta de $F[\rho]$ [53, 54].

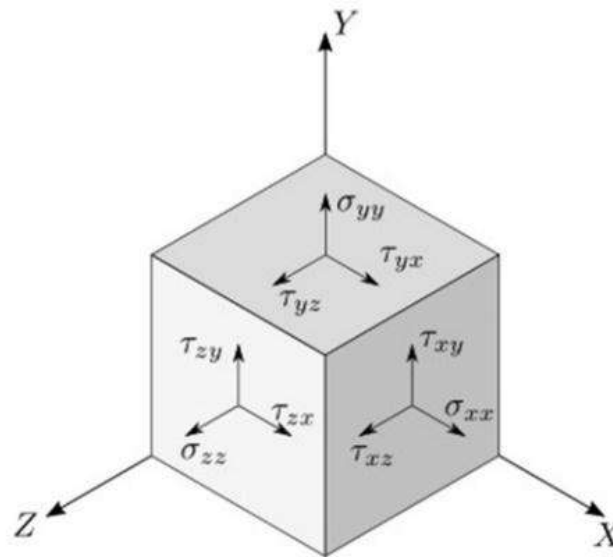


Fig. 2.10 Sistema tensorial de $3N$ variables.

2.6.3.2 El Modelo de Kohn y Sham

Así, Kohn y Sham presentaron una forma de aproximación a la solución de $F[\rho]$, para poder resolver el funcional $F[\rho]$ recurrieron a un sistema ficticio el cual está constituido por un N electrones no interactuantes. Esto significa que este sistema puede estar representado por un determinante (determinante de Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales ϕ_i). Tomando este punto de partida la energía cinética (T_s) es atribuida a una suma de energías cinéticas individuales (Ec. 2.18) y la densidad electrónica ($\rho(r)$) a la suma de densidades orbitales (Ec. 2.19).

$$T_s = \sum_{i=1}^N \int dr \phi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) \quad (\text{Ec. 2.18})$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \rho_i(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (\text{Ec. 2.19})$$

Un elemento adicional en el modelo de Kohn y Sham es $V_{ee}[\rho]$ ya que proponen como parte principal de ésta a la interacción coulombica (Ec. 2.20) y con esto el funcional universal es escrito como la Ec. 2.21. Donde $F[\rho]$ representa al funcional de la densidad electrónica, $T[\rho]$ es la energía cinética en función de la densidad electrónica, $V_{ee}[\rho]$ es la interacción electrón-electrón también en función de la densidad electrónica, $E_{xc}[\rho]$ es el funcional de intercambio y correlación, T_s es la energía cinética y $J[\rho]$ es la interacción electrón-ion en función de la densidad.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{Ec. 2.20})$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{Ec. 2.21})$$

Es claro que el funcional de intercambio y correlación ($E_{xc}[\rho]$) se define como la Ec. 2.22.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (\text{Ec. 2.22})$$

Así, los orbitales de Kohn y Sham son aquellos que satisfagan las ecuaciones integro-diferenciales de Kohn y Sham y que generarán la energía del estado fundamental (Ec. 2.23).

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{Ec. 2.23})$$

El potencial de Kohn-Sham ($v_{\text{eff}}(r)$) incorpora los efectos de la interacción entre los electrones (incluyendo los de intercambio-correlación) y los de un posible potencial externo de confinamiento $v(r)$. Por lo tanto, $v_{\text{eff}}(r)$ se define como la derivada funcional (Ec. 2.22).

$$v_{\text{eff}}(r) = \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r) \quad (\text{Ec. 2.24})$$

En el segundo término llamado potencial de intercambio-correlación ($v_{xc}[\rho]$), se deben emplear expresiones aproximadas (Ec. 2.25).

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{Ec. 2.25})$$

La idea básica del método Kohn-Sham se puede simplificar de la siguiente manera: “El sistema de N partículas interactuando entre ellas, confinadas por un potencial externo $v(r)$, se puede redefinir en términos de un sistema ideal donde las partículas no interactúan, sin embargo se mueven por la incidencia de un potencial efectivo $v_{\text{eff}}(r)$. Así, este $v_{\text{eff}}(r)$ debe predecir las interacciones del sistema físico original. El objetivo es que ambos potenciales $v(r)$ y $v_{\text{eff}}(r)$ tengan la misma distribución de densidad y por lo tanto la misma energía” [55].

2.6.3.3 Intercambio y correlación

Aun cuando el planteamiento de Kohn y Sham es preciso, hasta el momento el funcional de intercambio y correlación exacto (E_{xc}) es desconocido, por lo tanto las aproximaciones son requeridas en este funcional. Estas aproximaciones se pueden encontrar en la escalera de Jacob definida por John. P. Perdew. La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA por sus siglas en inglés). LDA consiste en suponer que en cada posición la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en esa posición, es decir no será influenciada por otras posiciones (Fig. 2.11).

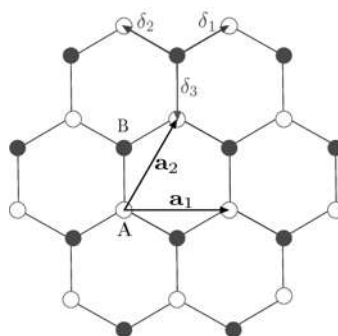


Fig. 2.11 Calculo de estructuras de grafeno mediante LDA.

Si bien es una aproximación útil, ya que se obtiene precisión en la predicción algunas propiedades. Existen aproximaciones más sofisticadas para determinar E_{xc} conocidas como Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA por sus siglas en inglés) (Fig. 2.12), estas son semi-locales ya que consideran en cada posición el valor de la densidad y sus gradientes, es decir se contempla la influencia de otras posiciones.

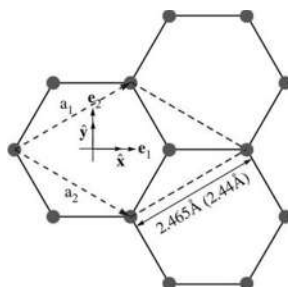


Fig. 2.12 Calculo de estructuras de grafeno mediante GGA.

Para algunas propiedades GGA da mejores resultados que LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental. Aún con esta aproximación, no se conoce el funcional para las energías de correlación electrónicas (E_{ce}) y energía de intercambio (E_{Int}). Estas energías son importantes debido a que describen la interacción cuántica entre electrones, E_{ce} se debe a la parte cuántica de la repulsión coulombica y E_{Int} se debe al principio de

exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín. Así, el método híbrido B3LYP ha permitido la solución de estos funcionales, mediante la combinación de GGA y ALDA en un mismo sistema, el método híbrido exhibe mejores resultados en el cálculo de las propiedades en un sistema de N átomos. Actualmente, B3LYP ha sido ampliamente utilizado para predecir propiedades en materiales, las cuales se pueden corroborar experimentalmente[56].

Capítulo 3. Metodología

Sección 1. Metodología teórica

3.1 Simulación Computacional

Todos los cálculos teóricos se llevaron a cabo mediante el software BIOVIA Materials Studio© (Fig. 3.1). Las estructuras modeladas se optimizaron de acuerdo a la metodología propuesta por Ye Tian et al. La cadena polimérica de la matriz fue analizada por DFT, mientras que la interacción en la interface se analizó por DM.

Los cálculos DFT se realizaron empleando el módulo DMol³, utilizando el funcional híbrido Becke tres-parametros Lee-Yang-Parr (B3LYP) [57]. Las condiciones electrónicas fueron las siguientes: DNP 3.5, tolerancia SCF 1.0e-6 eV/átomo, fuerza por átomo 0.04 eV/Å y un desplazamiento máximo de 0.0005 Å. Una vez obtenidas las energías HOMO y LUMO, se calcularon los descriptores DFT-Koopman [58-61]:

$$\text{Energía Gap: } \Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

$$\text{Potencial de ionización: } I = -E_{HOMO} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

$$\text{Afinidad electrónica: } A = -E_{LUMO} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$$\text{Dureza: } \eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

$$\text{Suavidad: } \sigma = \frac{1}{\eta} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

$$\text{Potencial químico: } \mu = -\frac{(I+A)}{2} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

$$\text{Electrofilicidad global: } \omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Las interfaces formadas entre PMMLi⁺/superficies fueron construidas empleado MM. La construcción de las superficies Fe₃O₄ y TiO₂ comenzó con la optimización geométrica de las celdas unitarias, en el caso de TiO₂ se utilizó la fase anatasa [62].

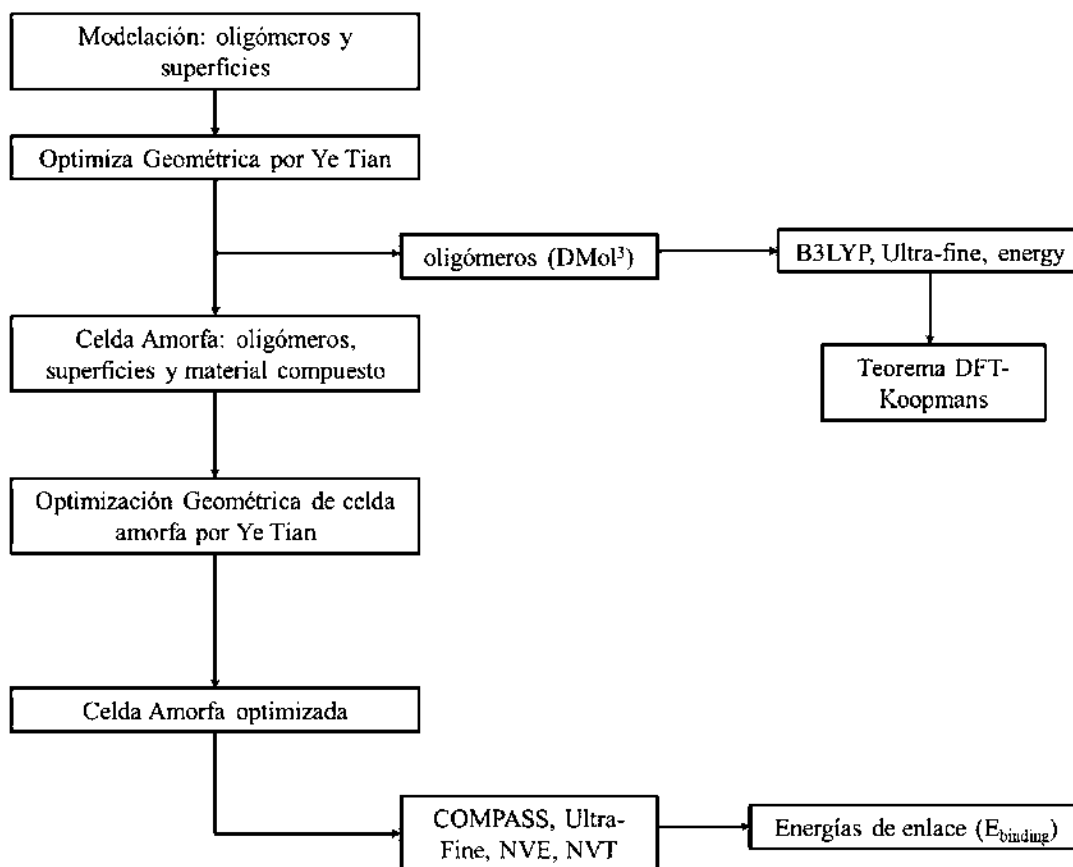


Fig. 3.1 Diagrama de flujo para simulación molecular.

La optimización se realizó mediante Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [63-65]. Los electrones del núcleo fueron analizados mediante pseudopotencial ultra-fine [66]. El gradiente generalizado de aproximación fue el B3LYP [67]. Los parámetros electrónicos fueron energía cutoff 300 eV y K-puntos 4x4x2 para la zona Brillouin [68]. Los planos analizados fueron (311) de Fe₃O₄ y el (101) del TiO₂. En base a estos planos se construyeron las superficies y se multiplicaron para conformar las cajas de simulación. Como resultado se obtuvieron cajas de simulación de 40.40 Å, 15.11 Å y 26.87 Å. En el caso particular de TiO₂ la superficie expuesta fue hidroxilada. Las cajas de simulación se sometieron a optimización

geométrica por Ye Tian. La DM se llevó a cabo mediante el módulo Forcite en el ensamble canónico NVT/NVE [69] a 25°C, hasta alcanzar condiciones de equilibrio. La energía de interacción ($E_{interacción}$) en el compósito se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación [70-72]:

$$E_{interacción} = E_{nano-compósito} - (E_{nano-refuerzo} + E_{matriz}) \quad (\text{Ec. 3.8})$$

La $E_{binding}$ es el valor negativo de la energía de interacción [61, 73, 74]:

$$E_{binding} = -(E_{interaction}) \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Sección 2. Metodología experimental

3.2 Síntesis de la fase orgánica (PMMALi⁺), inorgánica (Fe₃O₄) y compuesto (PMMALi⁺/Fe₃O₄).

3.2.1 Polimerización Aniónica

Todos los reactivos fueron proporcionados por Sigma-Aldrich. Para llevar a cabo la polimerización aniónica de MMA (pureza del 99% con MEHQ) el monómero fue purificado. Esto mediante lavados con solución acuosa de NaOH (5% w/v), seguido por almacenamiento de 24 h con MgSO₄ anhidro (reagent plus, >99%). Posterior al lavado, el MMA fue sometido a un burbujeo de N₂ por 3 h, MMA sin monometil éter hidroquinona (MEHQ) se almacenó a 0°C con atmosfera inerte hasta su utilización. El proceso de polimerización se esquematiza en la Fig. 3.2.

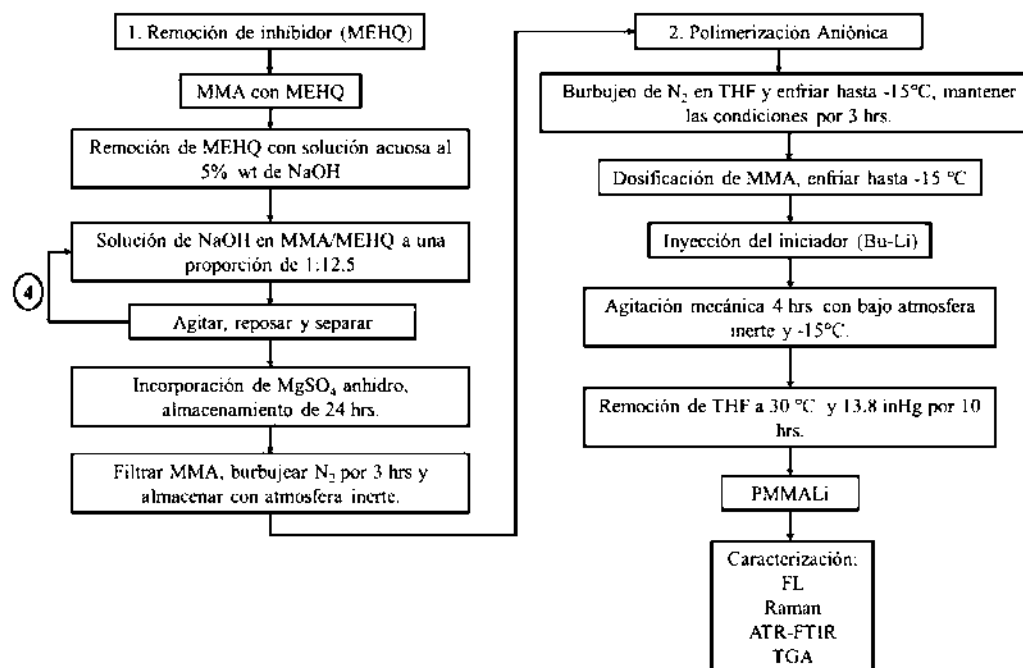


Fig. 3.2 Polimerización aniónica diagrama de flujo.

La reacción de polimerización aniónica se llevó a cabo en un matraz fondo redondo con tres bocas. El sistema de polimerización se estructuró para que se mantuviera en atmósfera inerte, como resultado los reactivos se dosificaron mediante jeringas de vidrio (Fig. 3.3). En esta reacción el medio del reactivo fue el tetrahidrofurano (THF, reagent plus, >99%). THF fue tratado bajo atmósfera inerte (burbujeo de N₂) y llevado a -15°C; ambas se mantuvieron 3 h, la relación volumétrica de THF empleado en cada sistema se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Proporciones empleadas en la polimerización aniónica.

Etiqueta	*n	**α	***V _{THF} /V _{Total}
P3(-)	3	0.283	8.02
P5(-)	5	0.175	5.10
P10(-)	10	0.105	3.47
P20(-)	20	0.048	2.80

*n es el número de monómeros por cadena, **α Relación molar iniciador monómero (moles-iniciador/moles-MMA), ***Relación volumétrica de THF respecto al volumen total.



Fig. 3.3 Reactor de polimerización aniónica mediante atmosfera inerte a -15°C .

Una vez alcanzadas las condiciones deseadas se dosifico MMA, debido a que la dosificación de MMA altera la temperatura en el medio de reacción, se requirió tiempo adicional hasta que nuevamente se alcanzó la temperatura deseada (-15°C). Una vez alcanzada la temperatura de reacción, el iniciador n-Butil litio (nBu-Li, 11.0 M en hexano) fue suministrado a diferentes relaciones molares (Tabla 3.1).

3.2.2 Nanopartículas de Fe_3O_4

Para la síntesis experimental fue seleccionado como refuerzo nano-partículas de Fe_3O_4 . Las Fe_3O_4 fueron sintetizadas de acuerdo al método de precipitación [75, 76]. La síntesis inicia con una disolución de 25.0 g de Fe (III) cloruro de hexahidrato ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 15.0 g de Fe (II) sulfato heptahidrato ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en 50 mL de agua des ionizada, bajo atmosfera inerte (N_2); esta solución fue calentada a 80°C . Posteriormente, se agregó 50 mL de solución de hidróxido de amonio (NH_4OH , 28% NH_3 en H_2O) y se aplicó agitación mecánica por 3 h a

80°C; la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente. Así, el precipitado de Fe₃O₄ fue purificada mediante 5 lavados de agua des ionizada con la ayuda de un magneto. Finalmente, la solución acuosa fue almacenada bajo N₂ a 0°C hasta su uso. Todos los materiales fueron proporcionados por Sigma-Aldrich.

3.2.3 Material compuesto

El proceso de formación del nano-compósito se esquematiza en la Fig. 3.4. Debido que las Fe₃O₄ se sintetizaron y almacenaron en medio acuoso, fue necesario intercambiar el medio de H₂O a THF. Para lo cual se empleó un imán, el cual sedimenta las Fe₃O₄ debido a que poseen un campo magnético. La fase acuosa fue extraída e intercambiada por THF en una proporción 1:4 en relación al peso de Fe₃O₄ (Fig. 3.5).

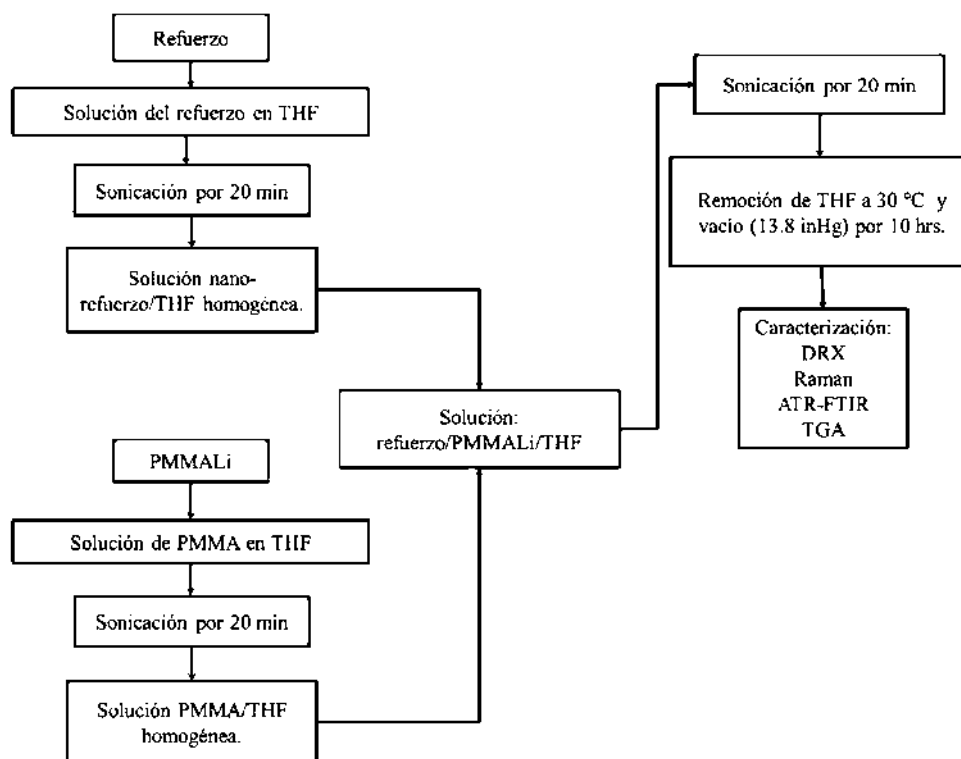


Fig. 3.4 Obtención del material compuesto, diagrama de flujo.

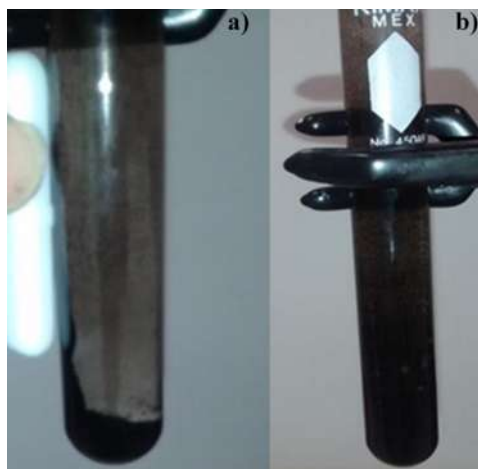


Fig. 3.5 Sistema a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ y b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THF}$.

Los refuerzos en THF fueron agitados mediante sonicación. Simultáneamente, las matrices de PMMALi^+ fueron disueltas en THF a una proporción 1:4 agitada mediante sonicación. Una vez que las soluciones THF de refuerzo y matriz cumplieron el tiempo de agitación, se combinaron y se sometieron a un nuevo ciclo de agitación sónica. Los materiales compuestos fueron preparados en base a las concentraciones de la Tabla 3.2. El THF en el material compuesto fue removido mediante a una temperatura de 30°C y 13.8 inHg. Las muestras se prepararon en recubrimiento y pastilla. El recubrimiento se realizó con el equipo Inmersor Digital E-ANT1 a una velocidad de 0.20 cm/s, en un tiempo de 7s, con 20 repeticiones, empleando como soporte porta objetos. El soporte fue sometido a un tratamiento previo de H_2O , metanol, benceno y acetona en agitación sónica por 30 min cada uno. Los recubrimientos fueron secados por 24 h a 70°C y 13.8 inHg.

Tabla 3.2 Proporciones máscas empleadas en los compuestos

Etiqueta	% máscico del refuerzo	% máscico de la matriz polimérica
P10(-)	0	100
10% Fe_3O_4	10	90
20% Fe_3O_4	20	80
30% Fe_3O_4	30	70

3.3 Caracterización

3.3.1 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se obtuvieron mediante un equipo Thermo Scientific, sin tratamiento previo a temperatura ambiente. La intensidad de excitación fue 532.8 nm y 50 mW.

3.3.2 Espectroscopia ATR-FTIR

Por sus siglas en inglés Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), los espectros fueron obtenidos por un equipo BRUKER Tensor 27, las muestras se caracterizaron mediante una resolución de 16cm^{-1} y 60 barridos, en un rango de 200 a 4000cm^{-1} . Todas las muestras se analizaron en condiciones ambientales sin un tratamiento previo.

3.3.3 Difracción de rayos-X (XRD)

Los análisis de difracción fueron realizados mediante de un equipo Seifert XRD 3000P, cátodo de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), filtro de níquel, con una potencia de 40 kV y 40 mA. El barrido se realizó de 10 a 70° , con un tamaño de paso 0.01° y tiempo de 0.25 s por paso. La técnica empleada fue haz rasante (modo película delgada).

3.3.4 Fotoluminiscencia (FL)

El análisis de fotoluminiscencia se llevó a cabo mediante un sistema 325 nm HeCd Melles Griot, fuente de excitación 15 mW y 500 mm. Monocromador Acton y sistema de cámara CCD.

Capítulo 4. Resultados

Sección 1. Resultados teóricos

4.1 Análisis teórico de oligómeros PMMA y PMMA con iones Li^+ .

La polimerización aniónica viviente es una ruta de síntesis en la cual los extremos de la cadena reaccionan añadiendo monómeros, esto sucede hasta que se agotan los monómeros en el sistema. Se define como una excepcional polimerización, ya que permite obtener polímeros bien definidos, controlar en el peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio en peso (M_w) y presenta estrechas polidispersidad ($DM=M_w/M_n < 1.1$). Además, este tipo de polimerización permite controlar la concentración de sitios reactivos, a través de la concentración molar del iniciador [77-86].

Michael Szwarc en 1956 clasificó esta polimerización como una polimerización viviente. Esto es debido a la habilidad que tienen los extremos de la cadena para seguir reaccionando. El ejemplo típico de la polimerización viviente es la polimerización del estireno [87]. Sin embargo, Szwarc observó que la polimerización aniónica con THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, monómero polar (e.g. MMA) y un iniciador de transferencia de electrones (e.g. $n\text{Bu-Li}$) se comportaba de una manera atípica. El rendimiento de la reacción fue alcanzado, pero los extremos de las cadenas se desactivaron una vez que se consumió todo el MMA.

Debido a esto se le atribuyó en término “auto-desactivación” al MMA. A pesar de eso, se encontraron similitudes con una típica polimerización viviente que usa iones Li^+ como catión: la velocidad de propagación exhibe fuerte dependencia con la concentración de sitios reactivos, el incremento en la concentración de sitios reactivos decrece la velocidad de propagación [88].

Para analizar este tipo de anomalías se han realizado investigaciones mediante DFT, con el objetivo de diseñar, analizar, predecir, proponer y clarificar mecanismos de reacción [89-95]. Como resultado, estas investigaciones han contribuido a tener un mejor entendimiento sobre la química cuántica en los procesos químicos [96]. Sin embargo, utilizar DFT en el análisis de

polímeros con medio y alto peso molecular es una tarea retadora, debido a la cantidad de átomos e interacciones interatómica. A pesar de eso, el análisis DFT en oligómeros de PMMA ha resultado una buena aproximación [97-99]. Aun así, el análisis DFT de la polimerización MMA utilizando nBu-Li como iniciador (ARBuLi), no se había llevado a cabo. No obstante, se han llevado a cabo investigaciones DFT en especies similares a las que se obtienen por ARBuLi [100-102]. En este apartado se analiza ARBuLi mediante DFT, el enfoque teórico que se empleó para entender dos observaciones experimentales de Szwarc: el comportamiento auto-desactivación y el efecto de la concentración de los sitios reactivos en la velocidad de propagación. Debido a la falta de información de DFT-ARBuLi dos diferentes sets fueron modelados.

Estos sets se asociaron a oligómeros de PMMA con n monómeros ($n=1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20$ y 25). El primer Set se constituyó con cadenas con sitios reactivos (Set-1), conservando el carbanión en las terminaciones de la cadena. El segundo set fue diseñado sin carbanión, es decir con sitios inactivos (Set-2).

Cada set contiene especies moleculares de 1 a 25 monómeros de MMA. Los valores de los orbitales frontera (FMO) se obtuvieron y emplearon para calcular los descriptores de interacciones químicas con el teorema DFT- Koopmans [103, 104].

4.1.1 Resultados energéticos

Los oligómeros de PMMA fueron modelados de acuerdo al mecanismo de polimerización aniónica (Fig. 4.1) [80, 82]. Donde n es el número de monómeros dentro de la cadena polimérica. Así, el Set-1 el cual contiene especies reactivas se relaciona con las especies en la etapa de propagación. Mientras que el Set-2, el cual contiene especies inactivas es relaciona con especies en la etapa de terminación.

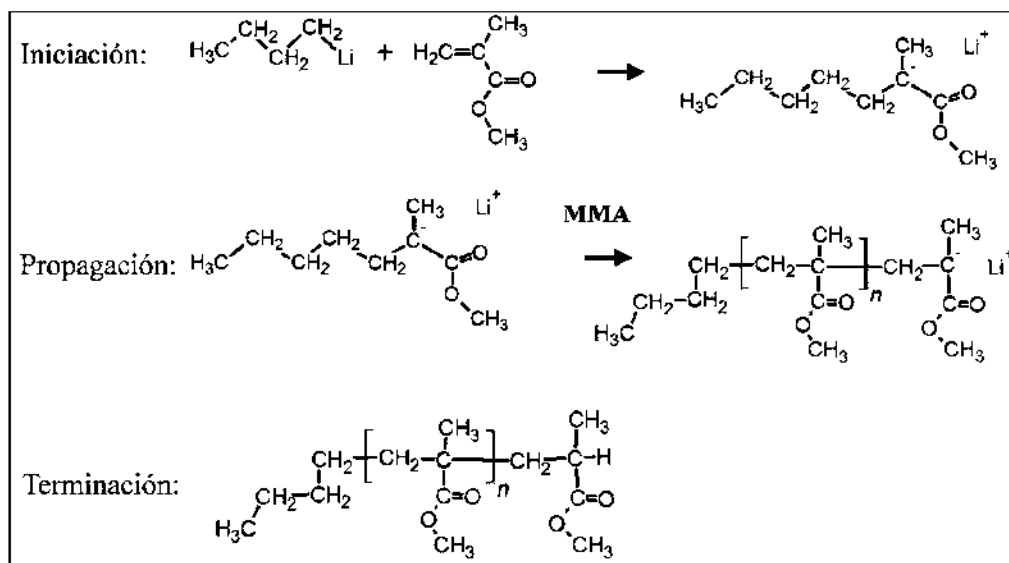


Fig. 4.1 Mecanismo de polimerización aniónica de MMA para obtener el Set-1 en la etapa de propagación (con sitios reactivos). El Set-2 se obtiene en la etapa de terminación (sin sitios activos).

El análisis comparativo entre especies Set-1 y Set-2 es necesario, debido a que se requiere analizar el comportamiento de especies similares para determinar los cambios energéticos y establecer la interpretación química de estos cambios. Cada set (Set-1 y Set-2) se conformó de estructuras poliméricas con n monómeros ($n=1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20$ y 25). La Fig. 4.2 muestra la energía total del Set-1 y Set-2 en Kcal/mol. Las energías totales de las especies moleculares fueron el resultado de la optimización energética mediante DFT y los diferentes algoritmos descritos en la metodología (sección 3.1). Los valores negativos en las especies moleculares validan que la conformación de estas estructuras es la más estable. Así, las cantidades negativas energéticas indican que las estructuras del Set-1 y el Set-2 son viables a niveles cuánticos. Como resultado, las especies moleculares de ambos sets mostraron un incremento en su estabilidad energética debida al incrementar el tamaño de cadena. Lo que indica que las cadenas poliméricas de PMMA tienden a ser más estables con el aumento de unidades manométricas. Por lo tanto, los oligómeros de PMMA son menos estables en comparación con cadenas de pesos moleculares promedio. Esta inestabilidad convierte a los oligómeros de PMMA en buenos candidatos para formar asociaciones intermoleculares.

Debido a que los oligómeros de PMMA tenderán a formar asociaciones de segundo orden con el objetivo de llegar a la estabilidad energética.

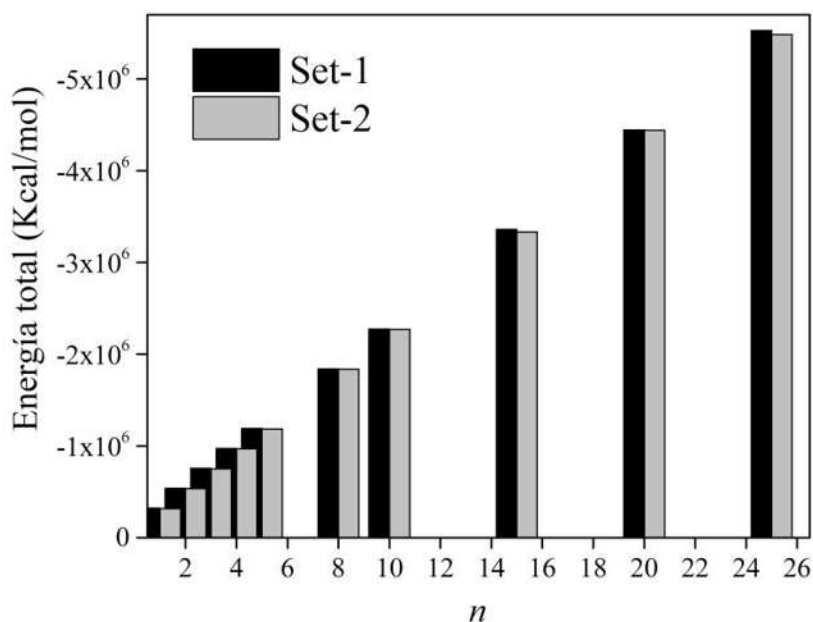


Fig. 4.2 Comportamiento energético de los oligómeros de PMMA al incrementar el tamaño de cadena.

4.1.2 Orbitales moleculares de frontera (FMO)

HOMO y LUMO son parámetros muy importantes, debido a que son los principales orbitales que influyen en la reactividad de las especies moleculares [105]. Investigaciones previas han determinado que HOMO se asociado con la habilidad de donar electrones, así valores grandes de energía HOMO (E_{HOMO}) representan una tendencia de donar dichos electrones. Por el contrario, LUMO indica la capacidad de aceptar electrones, por lo tanto valores bajos de energía LUMO (E_{LUMO}) indica que la especie molecular tiene gran habilidad de aceptar dichos electrones[106].

La Fig. 4.3 muestra la posición HOMO de las especies moleculares de PMMA reactivas (Set-1) de 1 a 25 monómeros. La fase positiva se presenta en azul y la negativa en amarillo.

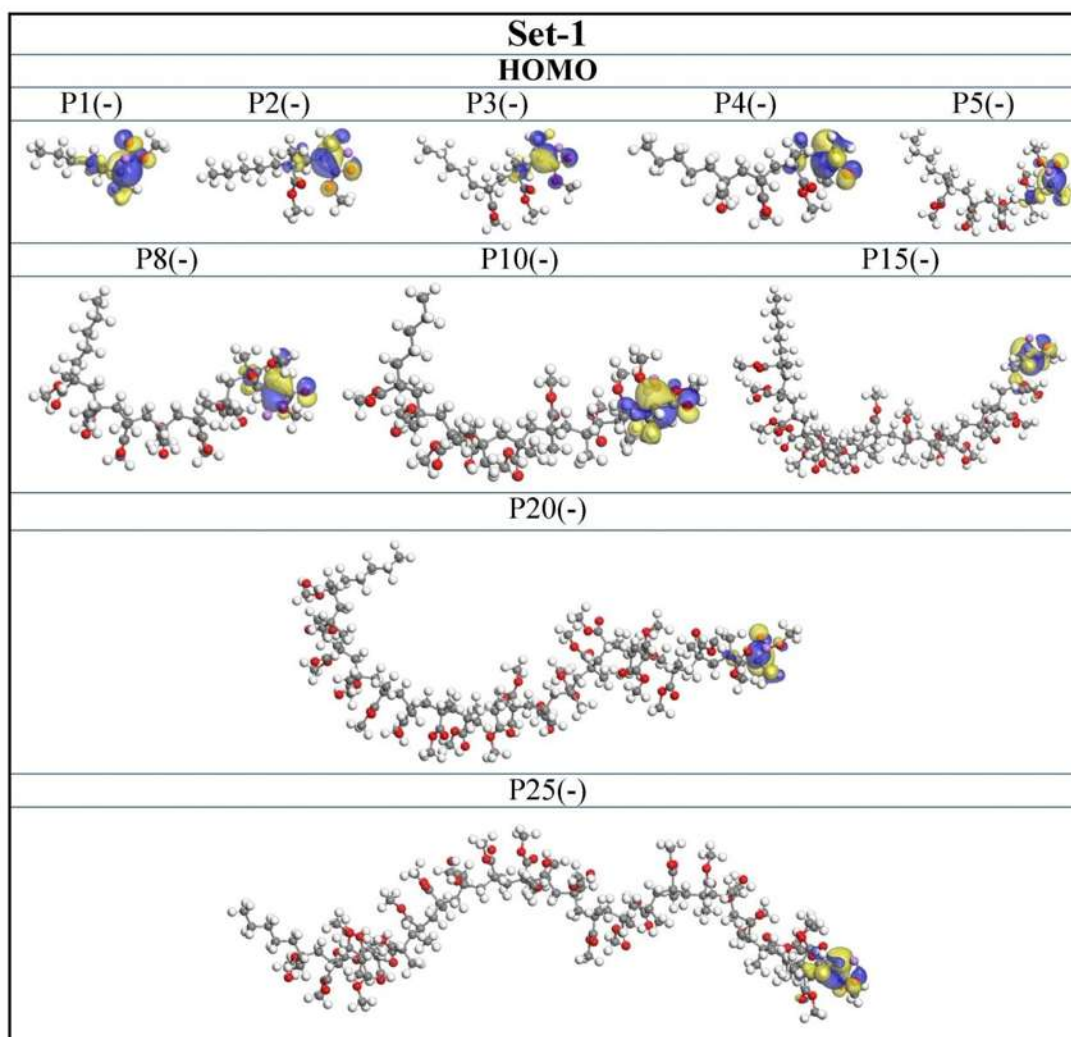


Fig. 4.3 Orbitales HOMO del Set-1. Los átomos que conforman las estructuras reactivas poliméricas de PMMA son H (blanco), C (gris), O (rojo) and Li (morado).

En todas las especies del Set-1 (Fig. 4.3) el orbital HOMO se encontró principalmente en el carbanión y los grupos cercanos a este como C=O y C-O-C (Fig. 4.4). Las fases positivas (azul) y negativas (amarillo) de HOMO presentaron volúmenes similares. Esto indica que el área del carbanión es un punto selectivo de enlace, oxidación o interacción química. Lo cual es congruente debido a que el carbanión posee un par de electrones libres por la ausencia del enlace químico generado entre carbono e hidrogeno.

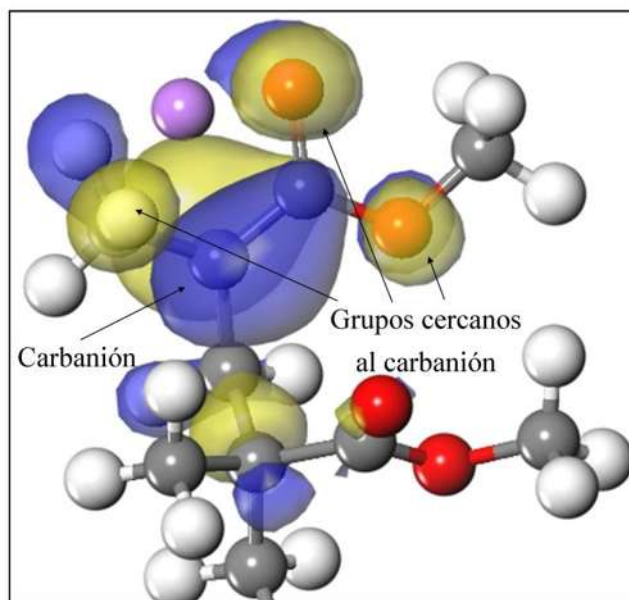


Fig. 4.4 Orbitales HOMO de la estructura reactiva P4(-) del Set-1, con señalamientos en el carbanión y los grupos funcionales cercanos a este.

Las posiciones de los orbitales LUMO de las especies reactivas en el Set-1 son exhibidas en la Fig. 4.5. El orbital LUMO en las especies P1(-), P2(-), P3(-), P4(-), P5(-) y P15(-) se posicionó alrededor del ion litio (Li^+) y presenta solo una fase (positiva o negativa). La posición y forma del orbital LUMO se atribuyen a la interacción del Li^+ y un oxígeno proveniente de los grupos C-O-C y C=O (Fig. 4.6-a).

Sin embargo, en las especies P8(-), P10(-) y P20(-) el orbital LUMO se posicionó en el centro quiral de la cadena polimérica, además se observa un cambio de forma en los orbitales. Esta redistribución se atribuyó a la interacción entre Li^+ y dos átomos de oxígeno (Fig. 4.6-b), debido a que la electronegatividad de dos átomos de oxígeno balancea la vacancia electrónica del Li^+ . Finalmente, el orbital LUMO de la especie P25(-) se posicionó en el centro quiral de la cadena polimérica, específicamente en la reticulación más pronunciada.

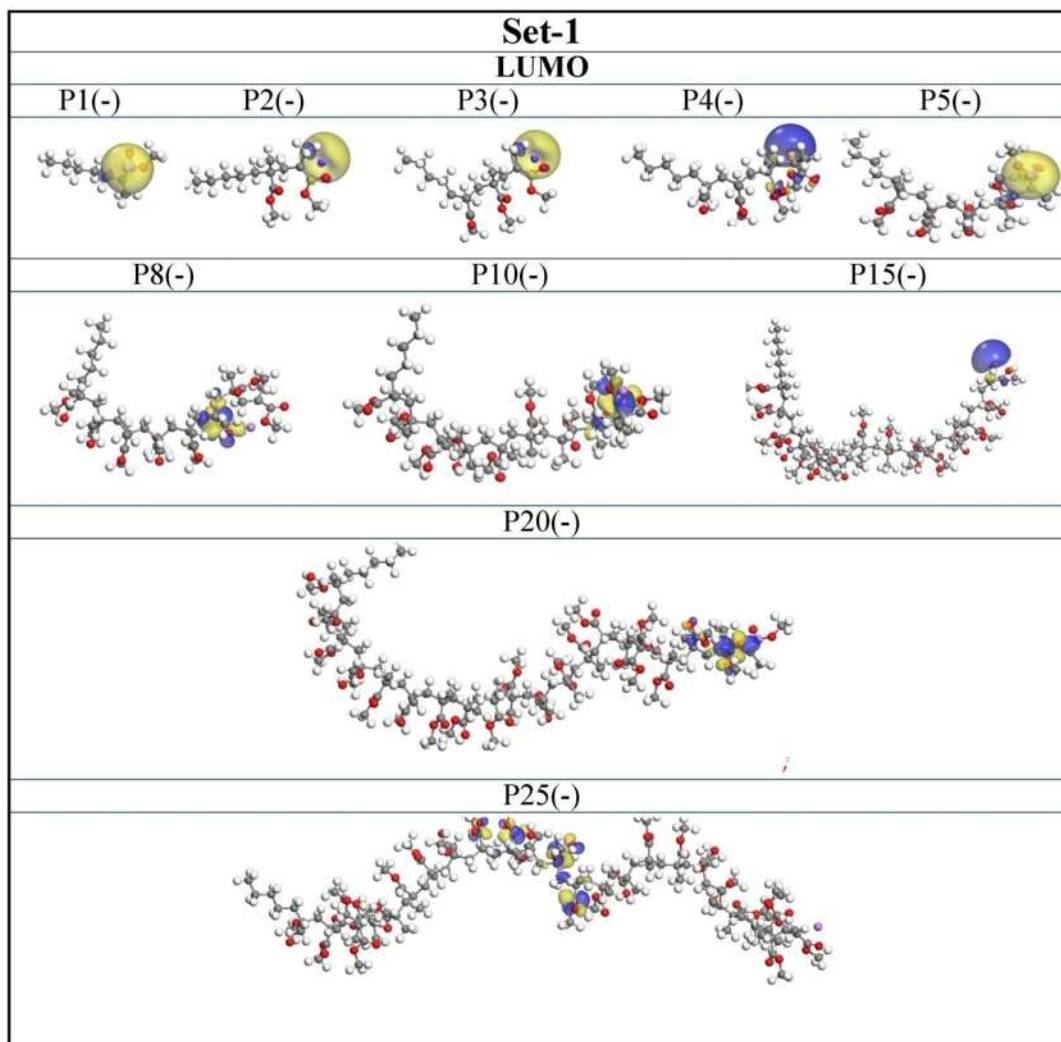


Fig. 4.5 Orbitales LUMO de las estructuras reactivas poliméricas de PMMA del Set-1.

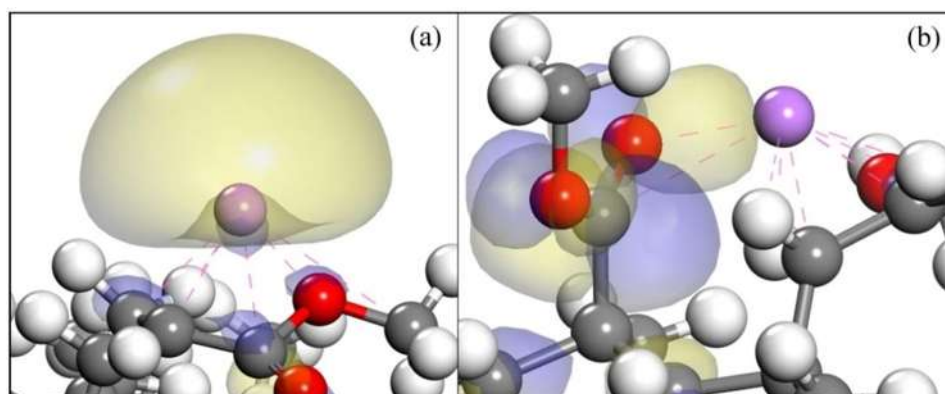


Fig. 4.6 Orbital LUMO cuando Li^+ interacta con a) un átomo de oxígeno y b) dos átomos de oxígeno.

Con respecto al Set-2, los orbitales HOMO se encontraron en los sitios de mayor estrés, es decir en las reticulaciones de la cadena polimérica, principalmente en los átomos de oxígeno de los grupos C-O-O y C=O (Fig. 4.7). El área de mayor estrés en P1, P2, P3, P5 y P8 se posicionó al lado del grupo butilo. En P4, P10, P15 y P20 la zona de mayor estrés se dio en la torsión más pronunciada al final de la cadena polimérica.

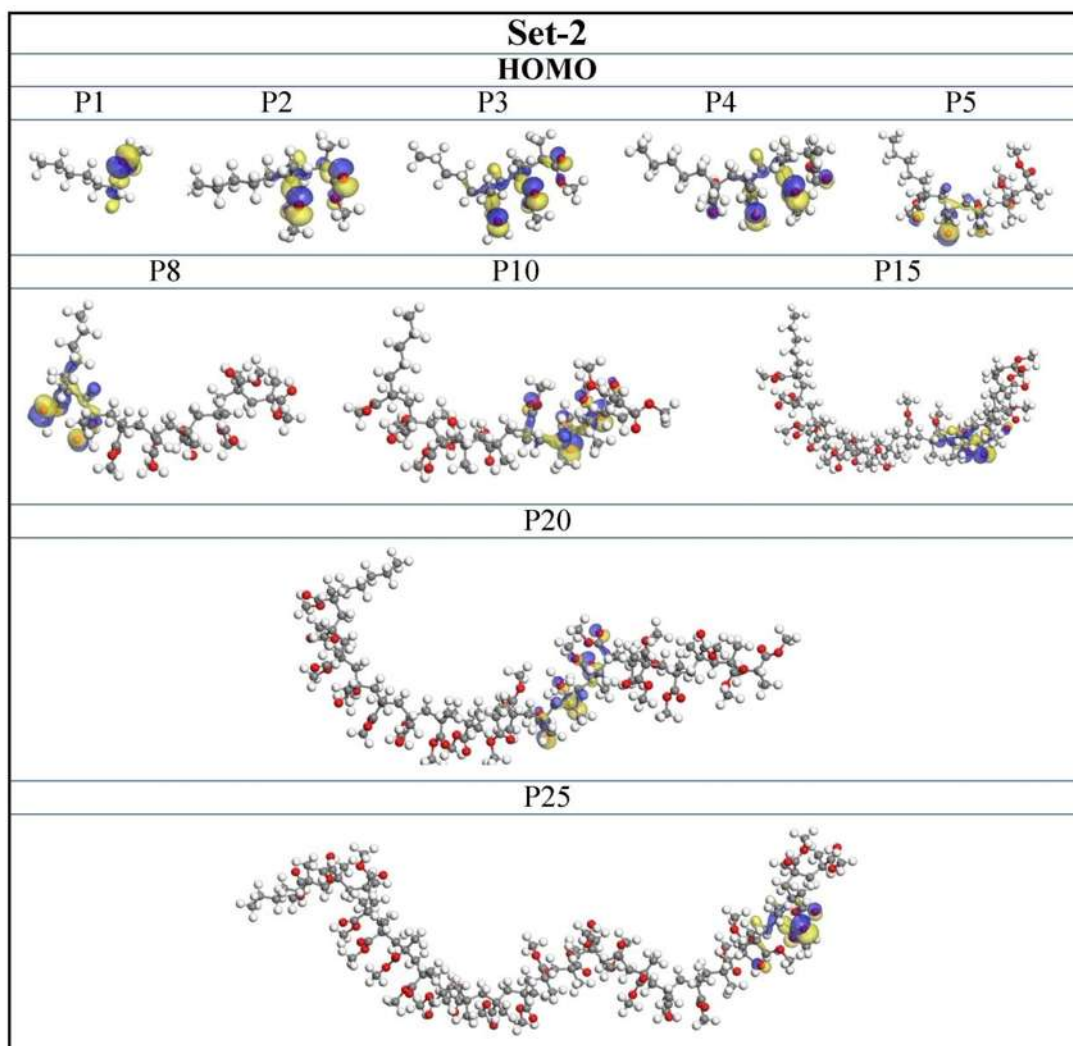


Fig. 4.7 Orbitales LUMO de las estructuras inactivas poliméricas de PMMA del Set-2.

La Fig. 4.8 muestra las posiciones de los orbitales LUMO de las estructuras inactivas poliméricas de PMMA del Set-2. Los orbitales LUMO se posicionaron al lado de los orbitales HOMO, principalmente en los grupos C=O. Sin embargo, P25 presentó la mayor distancia

entre los orbitales HOMO-LUMO en comparación con las otras especies, este distanciamiento se atribuye a la presencia de varios sitios de torsión. Debido a que la sumatoria del estrés provocado por varias reticulaciones se ve reflejada en la zona más cercana de menor torsión. Generalmente, esta zona se localiza en las terminaciones de cadena o a grandes distancias de la zona con más reticulaciones consecutivas.

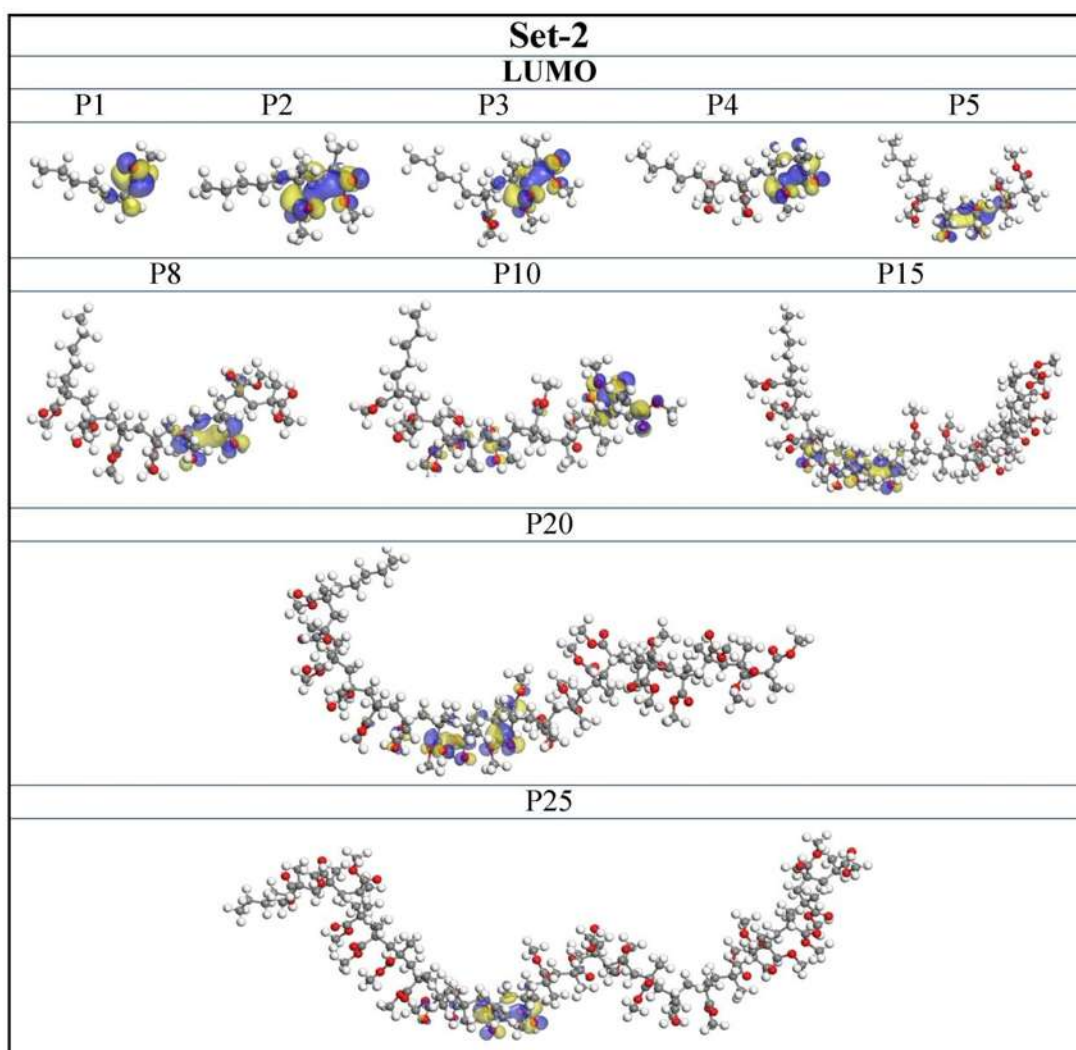


Fig. 4.8 Orbitales LUMO de las estructuras inactivas poliméricas de PMMA del Set-2.

La Tabla 4.1 muestra las energías de los FMO ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$), estos valores determinan que el Set-1 tiene una gran habilidad de donar electrones, los de mayor tendencia a donar presentan el orden siguiente: P8(-)>P20(-)>P10(-) (-3.587, -3.885 y -3.992 eV). Por otro lado,

en este set (Set-1) las especies con mayor habilidad de aceptar electrones fueron P8(-)>P15(-)>P20(-) (-2.088, -1.631 y -1.609 eV). Estas secuencias energéticas se atribuye a dos factores, el primero es el tamaño de cadena debido a que las cadena más grandes presentan varios sitios de torsión. El segundo factor es la conformación adquirida debida al tamaño de cadena, las especies moleculares favorecerán los sitios HOMO-LUMO dependiendo de los impedimentos estéricos en sus alrededores. Debido a esto la especie molecular denominada como P8(-) sobre sale en el set, ya que es de tamaño es adecuado y su configuración permite que los orbitales HOMO y LUMO queden expuesto, facilitando los ataques nucleofílicos y electrofílicos.

De acuerdo a los valores de FMO las especies consideradas como las más reactivas en el Set-1 fueron P8(-) y P20(-), esto es debido a que estas especies poseen la habilidad tanto de recibir como de ceder electrones, por lo tanto, aumenta la posibilidad de reaccionar químicamente. Estas estructuras exhiben las posiciones HOMO y LUMO en la misma zona (en la terminación de la cadena) y las conformaciones adquiridas reducen los impedimentos estéricos, estas características son comunes en algunas especies reactivas.

Sin embargo, en Set-2 exhibió grandes valores E_{HOMO} en comparación con el Set-1. Lo que significa que estas especies solo poseen la habilidad de recibir electrones. De este grupo, las especies con mayor capacidad fueron P15>P20>P25 (-1.032, -1.030 y -1.017 eV, respectivamente). Esta secuencia es debida al tamaño de cadena y a la conformación adquirida debida a este tamaño. La conformación de P15 presenta menores impedimentos estéricos en los alrededores de los HOMO, lo que facilita los ataques electrofílico.

Tabla 4.1. Energías de FMO y descriptores DFT-Koopmans.

Especies	*E _{HOMO} [eV]	**E _{LUMO} [eV]	ΔE [eV]	μ [eV]	η [eV]	σ [eV ⁻¹]	ω [eV]
Set-1							
P1(-)	-4.053	-1.027	3.026	-2.54	1.513	0.661	2.132
P2(-)	-4.230	-1.189	3.041	-2.71	1.521	0.658	2.414
P3(-)	-4.250	-1.220	3.030	-2.735	1.515	0.660	2.469
P4(-)	-4.222	-1.384	2.838	-2.803	1.419	0.705	2.769
P5(-)	-4.297	-1.402	2.895	-2.85	1.447	0.691	2.805
P8(-)	-3.587	-2.088	1.499	-2.838	0.75	1.334	5.371
P10(-)	-3.992	-1.551	2.441	-2.771	1.221	0.819	3.146
P15(-)	-4.382	-1.631	2.753	-3.007	1.377	0.726	3.285
P20(-)	-3.885	-1.609	2.276	-2.747	1.138	0.879	3.315
P25(-)	-4.126	-1.228	2.897	-2.677	1.449	0.690	2.473
Set-2							
P1	-6.059	-0.739	5.320	-3.399	2.660	0.376	2.172
P2	-6.010	-0.898	5.111	-3.454	2.556	0.391	2.334
P3	-5.971	-0.931	5.040	-3.451	2.520	0.397	2.364
P4	-5.962	-0.902	5.060	-3.432	2.530	0.395	2.328
P5	-5.940	-0.948	4.992	-3.444	2.496	0.401	2.375
P8	-5.965	-1.010	4.955	-3.487	2.478	0.404	2.454
P10	-5.982	-0.966	5.016	-3.474	2.508	0.399	2.406
P15	-5.969	-1.032	4.937	-3.501	2.468	0.405	2.482
P20	-5.880	-1.030	4.850	-3.455	2.425	0.412	2.461
P25	-5.739	-1.017	4.722	-3.378	2.361	0.424	2.417

*I= -E_{HOMO}, **A=-E_{LUMO}

4.1.3 Potencial de ionización (I) y afinidad electrónica (A)

El teorema de DFT-Koopmans relaciona los valores energéticos HOMO y LUMO de una especie molecular mediante expresiones algebraicas (sección 3.1) para determinar su comportamiento reactivo. Las expresiones algebraicas resultan en valores numéricos los cuales son conocidos como los descriptores de reactividad de Koopmans. Los descriptores I y A determinan el tipo de interacciones químicas y están directamente relacionados con las energías E_{HOMO} and E_{LUMO} , siendo sus respectivos valores positivos [72]. Los descriptores I y A se entienden como la susceptibilidad de las moléculas a ser atacadas por electrófilos o nucleófilos respectivamente. Para I-A, la probabilidad de un ataque nucleófilo (Nu-) es mayor a valores más pequeños de I, mientras la probabilidad de un ataque electrofílico (E+) es mayor a valores más grandes de A. La Fig. 4.9 muestra los valores graficados de I y A (Set 1 y 2). En general las especies del Set-1 mostraron ser susceptibles a ambos ataques (nucleófilo y electrofílico). Así, la P8(-) fue la especie con la más alta probabilidad de recibir ambos ataques, debido a que posee el valor I más pequeño y el valor A más grande (3.587 y 2.088 eV, respectivamente). Por otro lado, las especies del Set-2 exhibieron menos susceptibilidad al ataque nucleófilo y alta al electrofílico. De acuerdo a los valores A, las especies más susceptibles fueron P15 y P20 (1.03 y 1.030 eV, respectivamente).

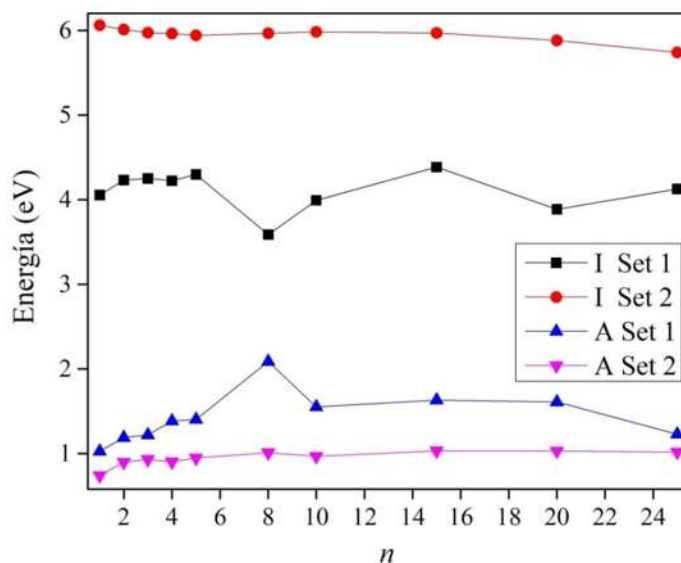


Figura 4.9. Comportamiento de los descriptores I y A de Set-1 y Set-2.

4.1.4 Energía Gap (ΔE).

El descriptor químico ΔE clasifica a dos tipos de moléculas, duras y suaves. Las moléculas duras poseen un valor ΔE grande, y las moléculas suaves un valor ΔE pequeño; siendo las moléculas suaves más reactivas que las moléculas duras [107]. Esto se atribuye a que las moléculas suaves son más polarizables que con las duras, debido a que las especies duras necesitan grandes cantidades de energía para ser excitadas [108]. Estos descriptores de interacción química han sido ampliamente utilizados y validados con reportes experimentales [107, 109, 110]. Para este análisis en particular, se estableció que las especies que poseen un valor ΔE por debajo de 3.1 eV se clasificaron como suaves, este límite superior (por arriba de este valor están las moléculas duras) se estableció tomando en cuenta los reportes presentados por Wei Xu et al. [111] y A.H.El-Askalany et al. [112].

Como resultado, todas las especies del Set-1 (Tabla 4.1) se clasificaron como suaves, debido a que los valores ΔE se encontraron en un intervalo entre 1.5 y 3 eV. Las especies más suaves en este set fueron las siguientes P8(-)>P20(-)>P10(-) (con ΔE de 1.499, 2.276 y 2.441 eV, respectivamente). De este set, la especie considerada como más reactiva fue P8(-), esto se atribuye al tamaño de cadena y la configuración adquirida con este tamaño. La configuración permite que los orbitales HOMO y LUMO queden expuestos, facilitando los ataques nucleofílico y electrofílico. Esta configuración facilita la donación de electrones por parte del carbanión y la recepción de estos en los grupos C-O-C o C=O. De acuerdo a nuestro límite superior el Set-2 (Tabla 4.1) es considerado no reactivo debido a que los valores ΔE se encontraron entre 4.72 y 5.32 eV.

4.1.5 Potencial químico (μ), dureza química (η) y suavidad química (σ).

El descriptor μ se define como la tendencia de que un electrón escape de un sistema en equilibrio. Si el valor μ es negativo representa que la molécula es estable y que puede existir en esa configuración, además el valor negativo μ determina que la molécula no se descompondrá espontáneamente en los átomos que la conforman [96, 106].

Todas las especies en el Set-1 (Tabla 4.1) exhibieron valores negativos μ , esto indica que todas las especies del set son energéticamente estables en esas conformaciones moleculares. Las más estables fueron las siguientes P15(-)>P5(-)>P8(-) (con -3.007, -2.850 y 2.838 eV). Así, la especie con mayor probabilidad de existir en esa configuración es P15(-).

Mientras tanto en el Set-2 (Tabla 4.1) exhibe valores μ más pequeños que el Set-1, estos van desde -3.5 a -3.37 eV. Las especies moleculares del Set-2 son más estables con alta posibilidad de existir en esas configuraciones y tamaños. Las especies más estables del Set-2 fueron las siguientes P15<P8<P10 (-3.501, -3.487, -3.474 eV, respectivamente). De este grupo, la especie con alta probabilidad de existir en su configuración y tamaño fue P15.

El descriptor η fue introducido por Pearson en 1960s [113]. Es la definición cuantitativa de el teorema HSAB (suave-duro acido-base por sus siglas en ingles Hard and Soft, Acids and Bases). Esta importante propiedad representa la resistencia de la nube electrónica a la deformación debida a pequeñas perturbaciones externas [114]. Así, el descriptor η mide la resistencia al cambio o a la transferencia de carga en un sistema químico (átomos, iones o moléculas) [115]. La molécula es considerada como dura si posee un valor grande de η y suave si η es pequeño. El fundamento de η es químico y físico, pero no es físicamente observable [58].

En el caso de σ , este representa el valor inverso de η ($\sigma = 1/\eta$) [116], de este modo la molécula con gran valor σ es considerada como suave. Los resultados de η en ambos sets (Tabla 4.1) exhiben lo siguiente, en el Set-1 las moléculas que se pueden clasificar como suaves fueron P2(-)>P3(-)>P1(-) (con 1.521, 1.515 y 1.513 eV, respectivamente). Mientras tanto, en el Set-2 las moléculas duras siguieron este orden P1>P2>P4 (2.660, 2.556 y 2.530 eV, respectivamente). En ambos sets, las moléculas con un comportamiento duro fueron las de menor tamaño de cadena. De acuerdo con el teorema HSAB estas moléculas son las más débilmente polarizarles y sus principales interacciones serán de tipo duro-duro. Por otro lado, los valores σ en el Set-1 exhibieron la siguiente tendencia P8(-)>P20(-)>P10(-) (con 1.334, 0.879 y 0.819 eV⁻¹, respectivamente), estas especies se clasifican como moléculas suaves. Por ultimo en el Set-2 las moléculas con carácter suave fueron las siguientes P25>P20>P15 (0.424, 0.421 y 0.405 eV⁻¹, respectivamente). En ambos sets, las moléculas clasificadas como

suaves fueron las de mayor tamaño de cadena. Por lo tanto, de acuerdo al teorema HSAB las moléculas suaves son fuertemente polarizables y sus principales interacciones son de tipo suave-suave.

4.1.6 Índice de electrofilicidad global (ω)

El descriptor ω es una contribución atribuida a Perr et al. Y Maynard et al. [117]. Este descriptor mide la estabilidad energética cuando un sistema toma una carga adicional de electrones en el ambiente [118]. Cuando dos reactantes se acercan durante una interacción química, el efecto de ω es el que regula estas aproximaciones. Los valores numéricos grandes de ω (de 6 a 3 eV) representan especies moleculares en las cuales el intercambio electrónico tiende a ser de manera espontánea, es decir la molécula no presenta resistencia al intercambio electrónico. Por el contrario, valores numéricos pequeños de ω (de 2.9 a 0 eV) pertenecen a especies moleculares con alta resistencia al intercambio electrónico, es decir no será de carácter espontáneo, estos valores son comunes en moléculas inertes.

Por lo tanto, ω exhibe la habilidad de un electrófilo a donar una carga electrónica adicional y la resistencia del sistema a intercambiar esta carga [119]. El Set-1 (Tabla 4.1) evidencia que las especies más reactivas bajo el descriptor ω siguen el siguiente orden P8(-)>P20(-)>P15(-) (con 5.371, 3.315 y 3.285 eV, respectivamente). En el Set-2 el orden fue el siguiente P15>P20>P8 (2.482, 2.461 y 2.454 eV, respectivamente). Así se confirma que un gran tamaño de cadena es la característica en común que tienen estas especies altamente reactivas. De acuerdo con los resultados ω , la presencia de sitios activos en los extremos de la cadena mejora la reactividad global en las especies.

4.1.7 Discusión de resultados

De acuerdo a los resultados teóricos, se observa que la energía total de las especies moleculares no fue afectada por la existencia de sitios reactivos. Se determinó que la

presencia o ausencia del Li^+ no influye en la energía total de las estructuras. Sin embargo, los FMO fueron altamente afectados por la presencia de los sitios reactivos, así como por la presencia de Li^+ . Este efecto es más evidente en las estructuras P1(-), P2(-), P3(-), P4(-), P5(-) y P15(-). La forma en los orbitales LUMO es similar a los reportados por los autores A. Khanmohammadi y F. Ravari [120]. Respecto a la posición de los FMO, el Set-1 mostro que los sitios reactivos HOMO permanecen en las terminaciones de cadena, sin embargo, los sitios reactivos LUMO fueron redistribuidos en presencia de zonas con mayor estrés. Las especies del Set-2 fueron modeladas como inactivas, los orbitales HOMO y LUMO de estas especies moleculares se posicionaron en las zonas de mayor estrés. Esto significa que la reactividad de PMMA es fuertemente influenciada por sus reticulaciones.

Por otro lado, las energías de los FMO exhibieron un comportamiento de anfótero en las especies del Set-1 con mayor tamaño. Además, el descriptor ΔE también define a estas especies como las más reactivas. Esto coincide con los resultados experimentales de Szwarc, los cuales determinaron que la velocidad de propagación de las especies en crecimientos decrece cuando se incrementa la cantidad de sitios reactivos en la polimerización [88]. Por lo tanto, el estrés generado por las reticulaciones produce deficiencias electrónicas, lo cual resulta en sitios reactivos LUMO. Como consecuencia, las reticulaciones incrementa la reactividad química de tipo nucleofílica. Respecto al comportamiento auto-desactivación, se observaron fuerzas de atracción entre el Li^+ y los átomos de oxígeno posicionados en los extremos de la cadena (átomos provenientes de los grupos C-O-C y C=O). Las fuerzas intramoleculares se consolidan en el equilibrio químico, por lo tanto, una segunda solvatación se ve obstruida y se desactivan los sitios de crecimiento polimérico. En el caso del poliestireno estas fuerzas intramoleculares no se presentan, permitiendo varias solvataciones después de que el monómero haya sido consumido (polimerización viviente).

El análisis comparativo entre especies reactivas (Set-1) e inactivas (Set-2) fue necesario, debido a que los descriptores de interacción químicos DFT-Koopmans se interpretan de acuerdo al sistema estudiado. En este estudio se estableció un límite superior para ΔE de 3.1 eV en la reactividad y como resultado el Set-2 se consideró no reactivo. Sin embargo otros autores reportan valores de 4.72-5.32 eV en moléculas reactivas, tomando esto en cuenta las especies inactivas en este análisis se considerarían reactivas, mientras que los resultados

experimentales confirman que estas especies son inertes [121, 122]. Por lo tanto, el análisis comparativo permitió establecer el comportamiento del sistema ARBuLi basado en los descriptores químicos. El incremento en el peso molecular es un factor que determina la reactividad, a mayor peso molecular en PMMA las especies presentan mayor reactividad. Adicionalmente, la configuración adquirirá debida al peso molecular también influye en la reactividad, las conformaciones que presentan menores impedimentos estéricos en los sitios HOMO y LUMO son especies más reactivas [123].

4.2 Dinámica molecular (DM) de los materiales compuestos

La simulación por dinámica molecular (DM) es un método teórico apropiado en sistema donde absorción, sinergismo y afinidad de superficies son fenómenos complejos [124, 125]. Además, es una ruta efectiva para investigar las propiedades de los materiales compuestos polimérico, así como las interacciones entre las moléculas poliméricas y nanopartículas inorgánicas [126]. Adicionalmente, este tipo de estudios ayuda a tener mejor comprensión sobre la interface polímero/no-polímero, esto es de gran importancia para el desarrollo de nuevos dispositivos compuestos con polímeros y nano estructuras [42]. Inicialmente la ecuación 3.8 y 3.9 se utilizaba para analizar la energía de interacción entre superficies metálicas y agentes anticorrosivos. Sin embargo, esta metodología también se emplea para el análisis de la interface polímero/no-polímero [127].

4.2.1 Empleo de DM en el estudio de las interfaces PMMA/Fe₃O₄ y PMMA/TiO₂

En esta investigación la DM se empleó con la finalidad de proporcionar información teórica que soporte los resultados experimentales de los materiales compuestos (PMMA/Fe₃O₄ y PMMA/TiO₂) (Fig. 4.8). Para este estudio de DM se calcularon y analizaron las energías de enlace (E_{binding}). Esto fue entre las superficies de dos refuerzos nano estructurados (nanopartículas Fe₃O₄, nanotubos de TiO₂) y dos matrices polimérica (P10(-) y P10). La DM se llevó a cabo en vacío hasta condiciones de equilibrio [128]. Las cajas de simulación se exhiben en la Fig. 4.8, estas se construyeron con las dimensiones $a= 40.8 \text{ \AA}$, $b= 15.11 \text{ \AA}$ y $c= 26.87 \text{ \AA}$. Las dimensiones de la caja de simulación (a, b y c) fueron seleccionadas en base a optimizaciones previas, las cuales exhibieron que a estas dimensiones las dos superficies se encuentran en contacto formando una interface. La interacción se analizó con 4 cadenas poliméricas en cada caja. Para este análisis se utilizaron las superficies de los planos (311) para la estructura de Fe₃O₄ y (101) para TiO₂, debido a que son los planos reportados con alta estabilidad térmica, esto significa que son las superficies más abundantes de los cristales [129, 130]. De las estructuras poliméricas modeladas y analizadas, fueron seleccionadas para este

análisis P10(-) y P10. De acuerdo a reportes previos, los oligómeros con 10 monómeros de MMA han sido las cadenas de menor tamaño empleadas en investigaciones experimentales [131]. Debido a que presentan menor cantidad de sitios de torsión, esto en comparación con cadenas de peso molecular promedio, lo que permite reproducibilidad en sus mediciones. Por lo cual las cadenas de PMMA con 10 monómeros en estado reactivo (P10(-)) e inactivo (P10) se utilizaron en DM. Una variable adicional en las cajas de simulación con TiO_2 fue la presencia y ausencia de OH (hidroxilación) en la superficie de las estructuras inorgánicas. Esto fue debido a que la estructura de TiO_2 es altamente hidroxilable, por lo cual la presencia de estos OH's en la superficie proveniente de la humedad ambiental es altamente viable. Los diferentes compósitos analizados se describen en la Tabla 4.2.

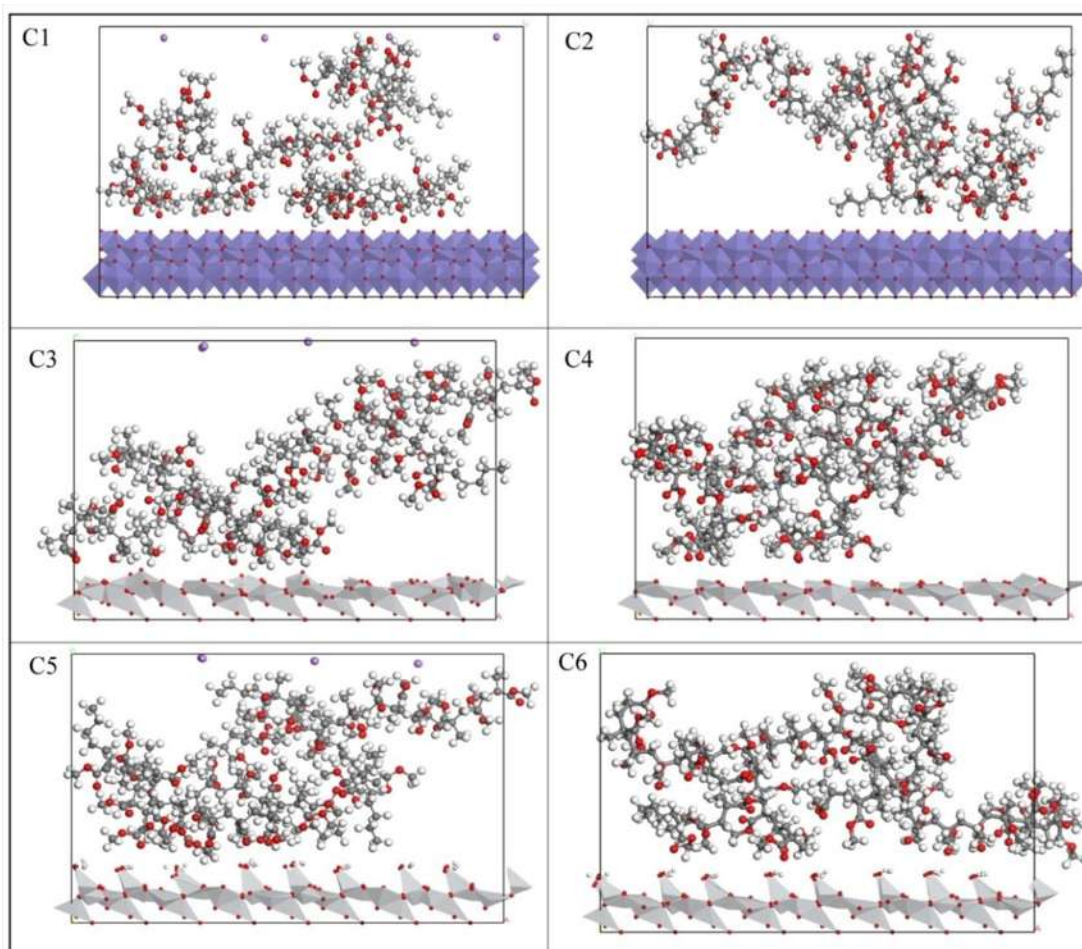


Fig. 4.10 Cajas de simulación de los compósitos en estudio.

Tabla 4.2 Nomenclatura, composición y E_{binding} de los compósitos.

Compósito	Refuerzo	Polímero	E_{binding} (Kcal/mol)
C1	Fe ₃ O ₄	P10(-)	1450.100
C2	Fe ₃ O ₄	P10	195.072
C3	TiO ₂	P10(-)	-48.732
C4	TiO ₂	P10	2026.628
C5	TiO ₂ -OH	P10(-)	698.292
C6	TiO ₂ -OH	P10	228.539

4.2.2 Resultados del análisis PMMA/Fe₃O₄ y PMMA/TiO₂

En la Fig. 4.10 se puede observar que las cadenas poliméricas presentan afinidad con las superficies cristalinas, siendo las C1, C4 y C5 las que exhiben mejor afinidad. Esto debido a que estas cadenas se despliegan mejor sobre la superficie, atrayéndose por fuerzas de segundo orden (Van der Waals, puentes de hidrogeno y enlaces iónicos). Estas atracciones mejoran las propiedades de los materiales compuestos. Sin embargo, el análisis visual no es tan preciso (Fig. 4.9) como el energético.

Los resultados de E_{binding} se muestran en la Tabla 4.2. De acuerdo a las E_{binding} los compósitos presentan el siguiente orden decreciente C4 > C1 > C5 > C6 > C2 > C3 (2026.628 > 1450.100 > 698.292 > 228.539 > 195.072 > -48.732). Los compósitos C1 y C2 fueron los que presentan mayor afinidad.

Para C1, la superficie de Fe₃O₄ exhibió gran E_{binding} con el PMMA que tiene iones Li⁺, este comportamiento se atribuye a la electronegatividad del enlace polar Fe-O, ya que este posee un valor aproximadamente de 1.61 (la teoría y los cálculos correspondientes a la electronegatividad de los enlaces se presentan en el apéndice B). Debido a que la electronegatividad se define como la capacidad de atraer electrones, mientras mayor sea su valor mayor su tendencia a comportarse como electrófilo. En base al análisis teórico anterior, la estructura P10(-) se comporta como nucleófilo, propiedad atribuida al carbanión en su estructura. Como resultado, estos dos materiales presentan una fuerte E_{binding} 1450.100 Kcal/mol (Fig. 4.11).

El C4 (TiO_2 /P10) exhibió una E_{binding} de 2026.628 Kcal/mol (Fig.4.9), esta fuerte fuerza de interacción se atribuye a los enlaces puente de hidrogeno formados en la interface. Estos enlaces fueron entre los átomos de oxígeno de la superficie de TiO_2 y los hidrógenos de toda la cadena polimérica.

Adicionalmente, los materiales menos afines son los del compuesto C3 (TiO_2 /P10(-)) (Fig. 4.11), debido a que estos dos materiales presentaron E_{binding} negativa (-48.732 Kcal/mol). Lo anterior se atribuye a que el enlace Ti-O es altamente electronegativo con un valor de 1.9 (apéndice B), por lo tanto se comporta como un electrófilo. De igual manera, el P(10) es una molécula inactiva (con $\Delta E= 5.016$ eV, capítulo 4.1.4) sin embargo posee la capacidad de recibir electrones, es decir también se comporta como electrófilo. Debido a esto, estos dos materiales no presentan afinidad.

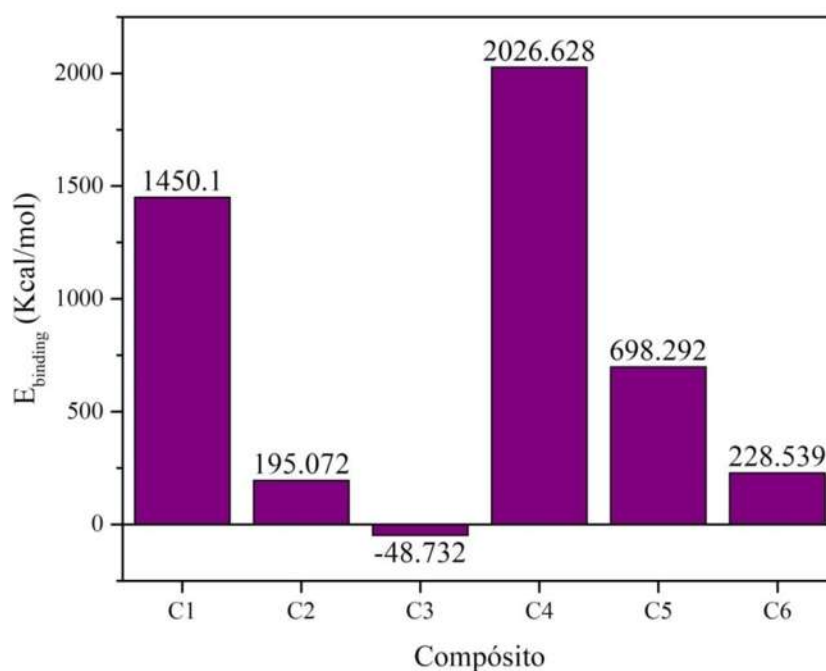


Fig. 4.11 Análisis comparativo de E_{binding} en los compósitos.

Sección 2: Resultados experimentales

4.3 Análisis de resultados en la síntesis de PMMA

Es esta etapa de la investigación se realizó la síntesis de la matriz polimérica (PMMA), la cual fue caracterizada mediante espectroscopia Raman y FTIR. En base a la investigación bibliográfica y el análisis teórico previamente presentado, se determinó que la matriz polimérica fuese de bajo peso molecular (oligómeros), esto con la finalidad de obtener materiales con buena dispersión y evitar la aglomeración de refuerzos nanométricos (poseen una, dos o tres de sus dimensiones en el rango de 1-100 nm). De acuerdo a los análisis teóricos, se observó que cadenas con $n=10$ no presentan sitios con torsiones agudas, sin embargo su reactividad es menor, este parámetro es importante debido a que un aumento en la reactividad representa mayor disponibilidad para formar enlaces. Cadenas poliméricas de mayor n ($n=20$) presenta sitios con torsiones agudas, la presencia de estos sitios de torsión impide un buen empaquetamiento en el material, sin embargo estas mejoran la reactividad. Así, en base a los análisis teóricos se sintetizaron 4 cadenas poliméricas de bajo peso molecular (P3(-), P5(-), P10(-) y P20(-)) que conservan el ion Li^+ proveniente del iniciador. El P3(-) tiene un n de aproximadamente 3, este se sintetizó mediante una relación molar α ($\alpha = \text{iniciador/MMA}$) igual a 0.283. El P5(-) se sintetizó con una relación $\alpha=0.175$ y se estima que $n=5$. Mientras el P10(-) se realizó con una $\alpha=0.105$ con la cual se obtiene un $n=10$. Por último, la cadena de P20(-) posee un $n=20$, para obtenerla la relación α fue 0.048.

4.3.1 Raman experimentales de los materiales P3(-), P5(-), P10(-) y P20(-).

La espectroscopia es una técnica muy confiable utilizada para validar la presencia de PMMA, esto mediante las vibraciones moleculares de los enlaces presentes en este material polimérico. Estas vibraciones moleculares ocurren cuando los átomos de las moléculas tienen movimientos periódicos. Mientras que, la molécula en su totalidad mantiene movimientos

contantes de traslación y rotación. De este modo, las coordenadas de una vibración normal son la combinación de cambios en las posiciones atómicas de una molécula. Así, cuando se excita la molécula, la coordenada cambia con la frecuencia de la vibración, como resultado existe una extensa variedad de vibraciones. Las vibraciones que el PMMA exhibe son las de extensión (en inglés *stretching vibrations*) y de torsión (en inglés *bending vibrations*). Estas vibraciones de extensión y torsión se describen en el apéndice C.

Los oligómeros de PMMA obtenidos como los P3(-), P5(-), P10(-) y P20(-) fueron caracterizados por medio de espectroscopia Raman (Fig. 4.12). Las señales Raman del PMMA identificadas en los espectros se muestran en la Tabla 4.3, adicionalmente en esta tabla se presentan las modalidades, asignaciones y las referencias de donde se obtuvo esta información.

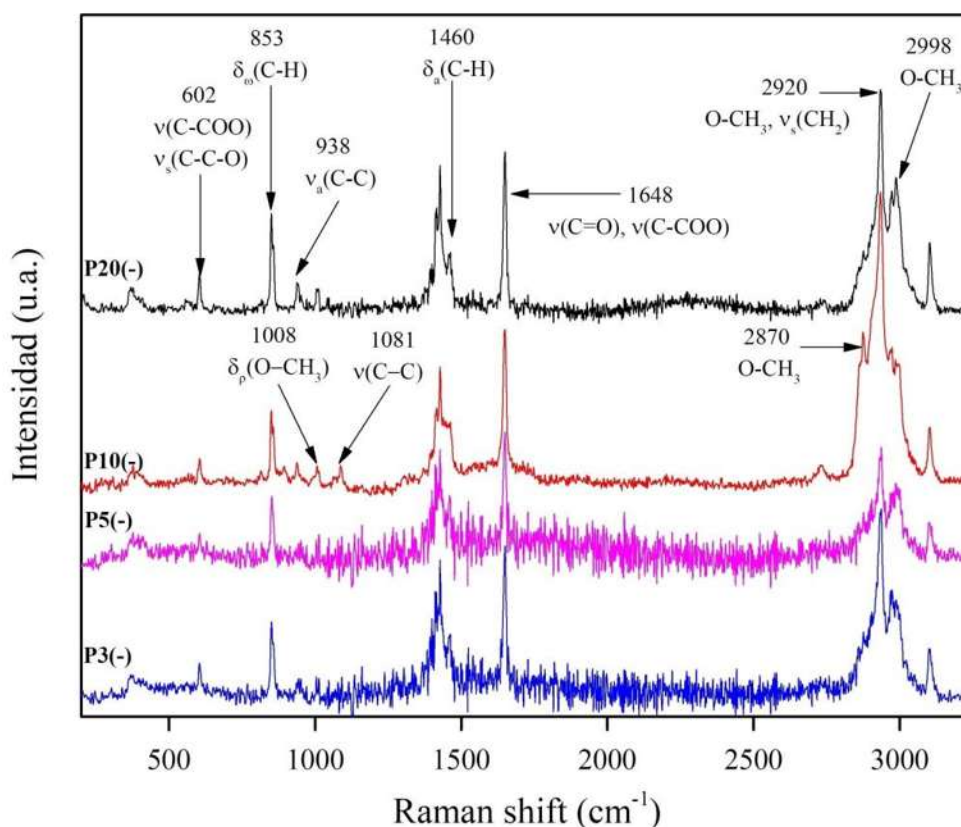


Fig. 4.12 Espectros Raman experimental de los polímeros obtenidos mediante la ruta aniónica, a diferentes n ($n= 3, 5, 10$ y 20).

Tabla 4.3 Señales Raman características de PMMA, reportadas en diferentes referencias.

Raman Shift (cm^{-1})	Modalidad	Asignaciones Raman	Referencias
2998	O-CH ₃	Movimiento armónico que involucra al O-CH ₃	[132, 133]
2920	O-CH ₃ , ν_s (CH ₂)	Combinación de señales que involucran O-CH ₃ y vibración simétricas de extensión de CH ₂	[132, 134]
2870	O-CH ₃	Combinación de señales que involucran O-CH ₃	[132-134]
1648	ν (C=O), ν (C-COO)	Combinación de señales que involucran vibraciones de extensión de C=C y C-COO	[133]
1460	δ_a (C-H) de α -CH ₃ , δ_a (C-H) de O-CH ₃	Vibraciones asimétricas de torsión C-H de α -CH ₃ , vibraciones C-H asimétricas de torsión para O-CH ₃	[132-134]
1081	ν_a (C-C)	Vibraciones simétricas de extensión del C-C en el centro quiral	[132, 134]
1008	δ_p (O-CH ₃)	Vibración pendulares de torsión de O-CH ₃	[132, 134]
938	ν_a (C-C)	Vibración simétricas de extensión de -C-COO	[133, 134]
853	δ_ω (C-H)	Vibración de flexión y torsión de -CH ₃	[133, 134]
602	ν (C-COO), ν_s (C-C-O)	Vibración de extensión de C-COO y vibración de extensión simétrica de C-C-O	[132-134]

ν = Vibración de extensión, a = extensión asimétrica; s =extensión simétrica, δ = Vibración de torsión, ω = flexión; ρ =pendular.

Como resultado los espectros Raman mostraron señales características de PMMA. Debido al bajo valor de n (peso molecular) se apreciaron señales característica adicionales que pocas veces han sido reportadas. Estos polímeros contienen ion Li^+ debido a que no se realizó el proceso de purificación. El enlace $\text{Li}^+ \dots \text{polímero}$ es considerado una asociación intermolecular y por lo tanto no aporta señales Raman al espectro, ya que no es un enlace químico.

En la Figura 4.12, los polímeros de menor n P3(-) y P5(-), exhibieron las señales típicas características del PMMA que son intensas y claras, sin embargo hay señales no son tan evidentes por la presencia del ruido. Esto se puede atribuir a que son polímeros que no están bien definidos como macromoléculas, su estructura es más parecida a los ácidos grasos que a

las macromoléculas poliméricas, lo que genera un proceso de volatilidad produciendo un mayor número de señales de baja intensidad (ruido).

En el caso de los espectros P10(-) y P20(-), estos presentan mayor definición, lo que permiten apreciar todas las señales características de PMMA. De estos espectros Raman el más definido lo proporcionó el material P10(-), este espectro mostró señales características que los demás espectros no exhiben, las cuales son la ν_a (C-C) del centro quiral en el polímero y δ_p (O-CH₃) de los grupos funcionales laterales, las cuales se encontraron a 1081 y 1008 cm⁻¹, respectivamente. La señal ν_a (C-C) valida la presencia de un cuerpo propio del polímero. A pesar de que el material P20(-) es de mayor n el espectro Raman no muestra la señal ν_a (C-C) de una manera definida, esto se atribuye a la presencia de sitios de torsión agudos que tensan el centro quiral del polímero, esto impide que los enlaces C-C en el centro quiral vibren por excitación Raman. Adicionalmente, con la ayuda de los espectros Raman se pudo validar la presencia del material PMMA, debido a la presencia de vibraciones características típicas de PMMA las cuales se presentan a 2920, 1648, 1460, 1008 y 853 cm⁻¹. El bajo peso molecular se atribuye a la presencia de señales características asociadas con el cuerpo C-C de la cadena PMMA, las cuales aparecen a 1081 y 938 cm⁻¹. Estas señales son difíciles de apreciar en PMMA de pesos moleculares promedio debido a la alta cantidad de sitios de torsión agudos los cuales obstruyen las señales C-C.

4.3.2 Raman teórico y experimental de P10(-)

En este apartado se presentan los espectros Raman teóricos, los cuales se calcularon a partir de las estructuras modeladas en la sección 4.1. Esto se realizó para soportar la interpretación de los espectros Raman experimentales proporcionados por los materiales polimérico. Las moléculas modeladas utilizadas para proporcionar el Raman teórico fueron la P10(-) y P10 (discutidas en la sección 4.1), las dos moléculas están estructuradas con 10 MMA una de ellas contiene Li⁺ y la otra carece del sitio reactivo (sin Li⁺). Los resultados se muestran en la Fig. 4.13.

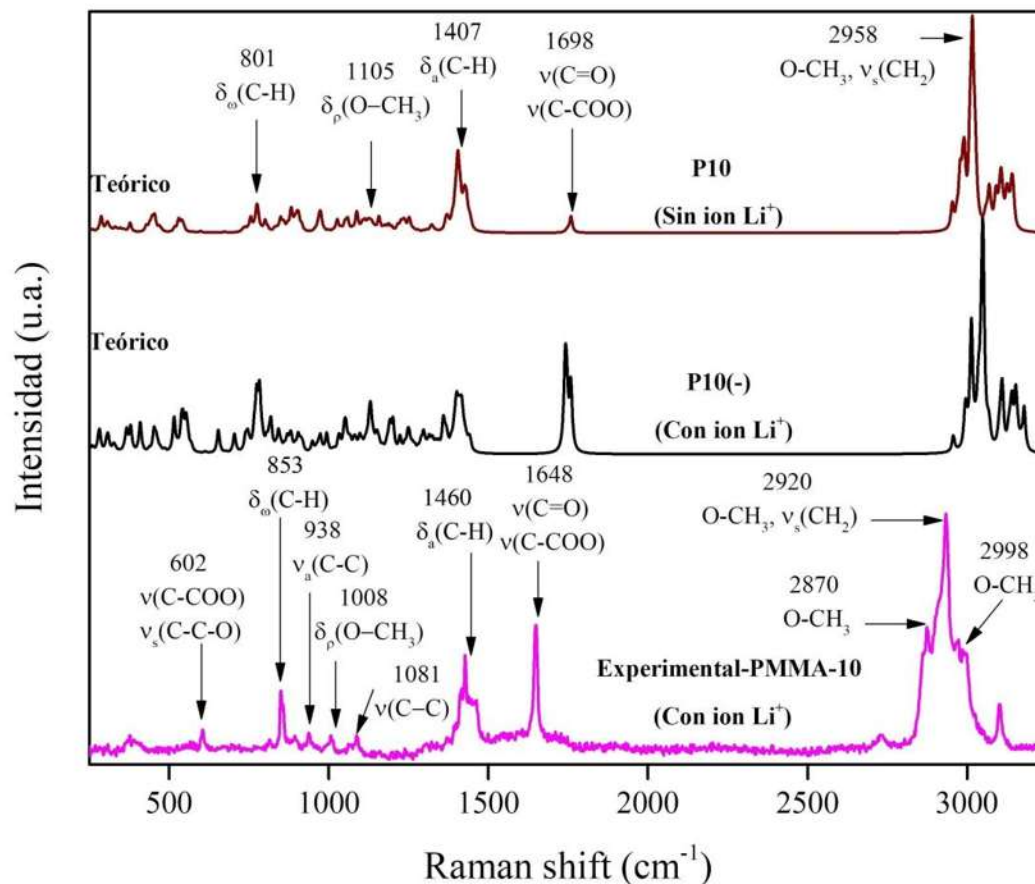


Fig. 4.13 Raman teórico y experimental de los polímeros con 10 unidades de MMA, analizados a una intensidad de excitación de 532.8 nm.

Es bien sabido que las frecuencias vibraciones teóricas están sobre valoradas, las señales Raman se exhiben con desfase de varios cm^{-1} . Esto es debido a la deficiencia en las correlaciones de frecuencia, además de la limitación en las descripciones armónicas [135, 136]. Aun así, las señales características se manifiestan con claridad, estas señales se pueden utilizar para interpretar los Raman experimentales [137].

En la Fig. 4.13 se exhibe el Raman experimental y teórico de P10(-). El Raman de P10(-) teórico y experimental tienen congruencia en las señales características. La congruencia es evidente en la señal característica experimental $\nu(\text{C=O})/\nu(\text{C-COO})$ a 1648 cm^{-1} , la cual en el Raman teórico se manifiesta a 1698 cm^{-1} . Otra señal experimental de gran relevancia fue

$\delta_{\omega}(\text{C-H})$ a 853 cm^{-1} , la cual se exhibe teóricamente a 801 cm^{-1} . En un espectro experimental típico la señal $\nu(\text{C=O})/\nu(\text{C-COO})$ es de intensidad baja, respecto a otras señales. En el caso del espectro P10(-) experimental, el modo $\nu(\text{C=O})/\nu(\text{C-COO})$ a 1648 cm^{-1} es intenso lo cual se puede atribuir a la presencia del ion Li^+ . Esta afirmación se corrobora con el espectro Raman P10(-) teórico que contiene Li^+ , debido a que esta señal también es intensa. Por otro lado, el espectro raman teórico de P10 sin Li exhibe una señal de baja intensidad en $(\text{C=O})/\nu(\text{C-COO})$ a 1698 cm^{-1} . El comportamiento se atribuye a que el Li^+ estimula la elongación de los enlaces en los grupos C-COO. Esta estimulación se atribuye a la electronegatividad del enlace C-O y C=O que es aproximadamente de 1.0, debido a que el Li^+ contiene carga contraria la excitación de estos enlaces se magnifica por la atracción iónica. Como resultado la emisión de esa longitud es una contribución importante al espectro.

4.3.3 ATR-FTIR experimental de los materiales P3(-), P5(-), P10(-) y P20(-).

El espectro ATR-FTIR (por sus siglas en inglés: attenuated total reflectance Fourier transform infrared) es ampliamente utilizado para identificar los modos de vibración en materiales no periódicos. En todos los materiales poliméricos se observaron las señales ATR-FTIR correspondientes a PMMA (Fig. 4.14).

Las vibraciones típicas de PMMA se presentaron a 2960 , 1730 , 1465 , 1191 y 1149 cm^{-1} , correspondientes a los grupos funcionales C-H, C=O, OCH_3 , C-O-C, y CH_2 , respectivamente. Con la presencia de estas señales típicas se puede validar la estructura química del material PMMA. Sin embargo, estos materiales exhibieron señales adicionales a las típicas, las cuales pocas veces se reportan, las señales ATR-FTIR se enlistan en la Tabla 4.4.

El espectro ATR-FTIR de la muestra P20(-) fue el que exhibió mayor cantidad de vibraciones características, en especial la perteneciente al centro quiral del polímero a 753 cm^{-1} . Este comportamiento se puede atribuir al n debido a que este polímero contiene cadenas más largas y exhibe señales propias de macromoléculas, como las correspondientes a el centro quiral. Además, de acuerdo a los resultados de simulación, P20(-) cuenta con sitios de torsión lo cual

produce materiales menos ordenados, permitiendo mayor cantidad de vibraciones. En el mismo sentido, el espectrograma ATR-FTIR de P10(-) muestra disminución en algunas de las señales características, esto fue atribuido al empaquetamiento de este material polimérico. De acuerdo a los resultados teóricos y a los reportes de Andreozi L. et al. [131] el PMMA con $n=10$ no presenta sitios de torsión lo cual permite un mayor empaquetamiento obstruyendo así vibraciones moleculares.

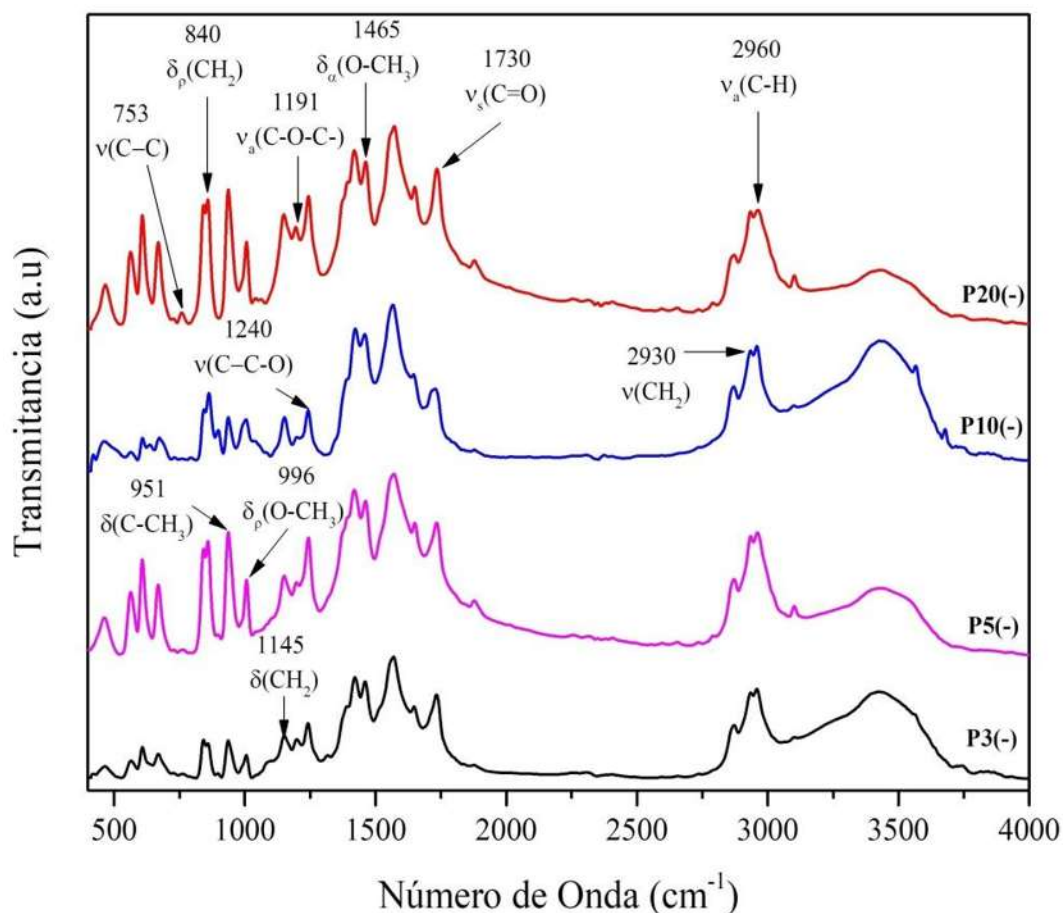


Fig. 4.14 Espectros ATR-FTIR experimentales de los polímeros obtenidos mediante la ruta aniónica a diferentes n ($n=3, 5, 10$ y 20).

Tabla 4.4 Señales FTIR características de PMMA, reportadas en diferentes referencias.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modalidad	Asignaciones FTIR	Referencias
2960	v _s (C-H)	Vibración C-H de tipo extensión simétrica para O-CH ₃ con v _s (C-H) de CH ₂	[132, 138]
2930	v (CH ₂)	Vibración de extensión de CH ₂	[138, 139]
1730	v _s (C=O)	Vibración de extensión simétrica de C=O	[132, 138-140]
1465	δ _a (O-CH ₃)	Vibración de torsión asimétrica de C-H en el grupo O-CH ₃	[132, 139]
1240	v (C-C-O)	Vibración de extensión de C-C-O	[132, 138, 140]
1191	v _a (C-O-C-)	Vibración de extensión asimétrica de C-O-C	[132, 139, 140]
1145	δ (CH ₂)	Vibración de torsión de CH ₂	[138-140]
996	δ _ρ (O-CH ₃)	Vibración pendular de torsión de O-CH ₃	[132, 138, 139]
951	δ (C-CH ₃)	Vibración de torsión de C-CH ₃	[139, 140]
840	δ _ρ (CH ₂)	Vibración pendular de torsión de CH ₂	[132, 138, 140]
753	v (C-C)	Vibración de extensión de C-C en el centro quiral	[138, 140]

v= Vibración de extensión, a= extensión asimétrica; s=extensión simétrica, δ= Vibración de torsión, ω= flexión; ρ=pendular.

4.4 Material compuesto de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P10}(-)$

Se sintetizaron nanopartículas de Fe_3O_4 de aproximadamente 10 nm de diámetro. Las Fe_3O_4 fueron sintetizadas en el Laboratorio de Catálisis de la facultad de ingeniería química en la UMICH por el Dr. José Luis Rico. La selección de este refuerzo se debió a los resultados E_{binding} en el análisis teórico. Los resultados pronostican buena dispersión y mejora en las propiedades térmicas, debida a las fuerzas de segundo orden que se forman en la interface. Como matriz polimérica se utilizó el material P10(-), esta selección fue debida a que es el oligómero del cual se tiene mayor información. Este oligómero se ha empleado para validar modelos matemáticos, debido a la ausencia de sitios de torsión agudos en el polímero, lo que proporciona reproducibilidad en las mediciones experimentales [131]. Adicionalmente, los espectros Raman y ATR-FITR mostraron que P10(-) es un polímero que exhibe señales características de PMMA claras e intensas.

4.4.1 XRD de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P10}(-)$.

El análisis por XRD es un método eficiente para caracterizar las estructuras cristalinas en los materiales. Así, los materiales obtenidos en este trabajo de tesis se pueden clasificar en base a la dispersión y orientación que las nanopartículas presentan en la matriz polimérica. Basándonos en lo anterior, los compuestos se clasifican en tres tipos inmiscibles, intercalados y exfoliados.

En el caso de los compuestos inmiscibles las cadenas poliméricas son incapaces de dispersar las nanopartículas. Sin embargo, cuando las cadenas poliméricas logran dispersar los nanorefuerzos se está en la categoría de intercalados. Por último, los compuestos exfoliados son aquellos en donde las nanopartículas penetran en el polímero. De acuerdo a los resultados por XRD se pueden validar estas clasificaciones. Los difractogramas de los compuestos al 10%, 20% y 30% másico de nanopartículas Fe_3O_4 se muestran en la Fig. 4.15.

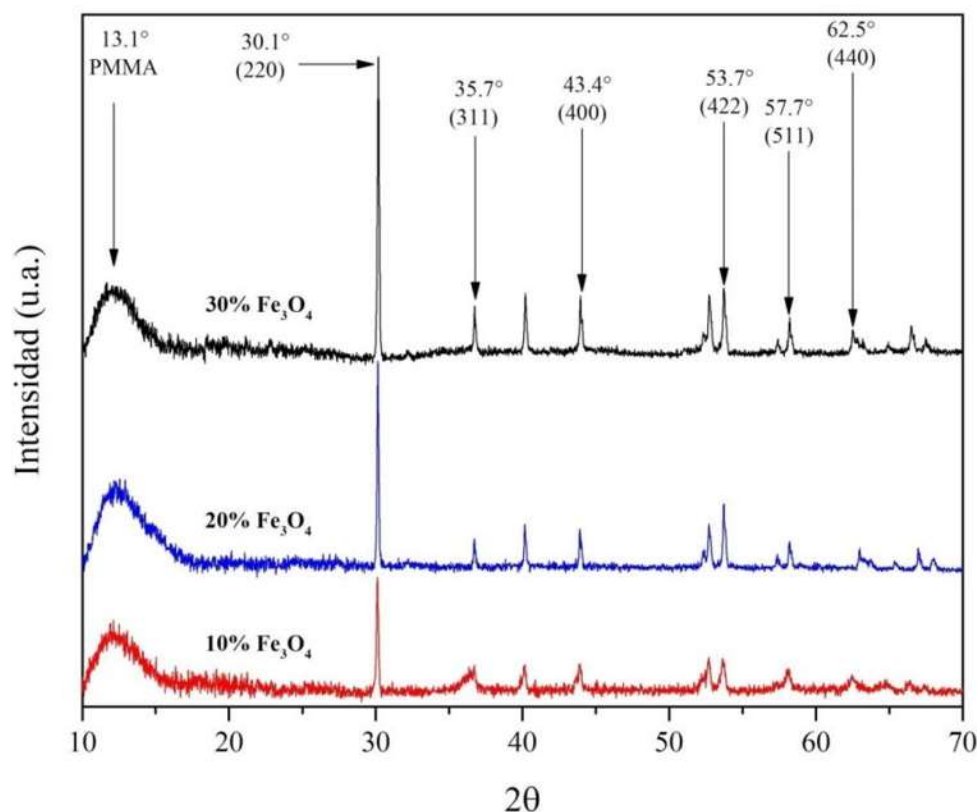


Fig. 4.15 XRD experimental de los compuestos P10(-) como matriz con concentraciones de Fe₃O₄ de 10, 20 y 30 %.

Todos los XRD exhiben las señales características de la matriz y del refuerzo. La señal a 13.1° es característica de PMMA, la amplitud de esta señal es debida a su naturaleza amorfa, el crecimiento de esta amplitud está directamente relacionado con el decremento en el empaquetamiento del sistema [141]. Los difractogramas exhiben con gran intensidad señales a 30.1°, 35.7°, 43.4°, 53.7°, 57.7° y 62.5°, las cuales corresponden a los planos (220), (311), (400), (422), (511) y (440) de Fe₃O₄. Estas señales concuerdan con el XRD estándar en la carta cristalográfica de Fe₃O₄ [142].

El compuesto de menor porcentaje de Fe₃O₄ (10%Fe₃O₄) muestra una disminución en las señales cristalinas de Fe₃O₄, adicionalmente la amplitud de la señal PMMA es mayor en comparación de los otros compuestos, lo cual es normal por la alta concentración del PMMA. Por otro lado, la muestra con mayor cantidad de Fe₃O₄ (30% Fe₃O₄) exhibe mayor intensidad

de las señales cristalinas, sin embargo, la señal amorfa de PMMA es más estrecha en comparación con las otras muestras. Esto indica un cambio de orientación de la matriz debida a la concentración de los refuerzos (30% Fe_3O_4). Esta orientación en la matriz representa una buena dispersión en el sistema. Sin embargo, no se observó corrimiento en las señales características de los cristales que forman las nanopartículas, por lo tanto, no se puede catalogar como un compuesto exfoliado. Pero si se puede clasificar a este material como intercalado, donde la dispersión es tan muy importante ya que permite que las propiedades en el material sean homogéneas.

4.4.2 TGA de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P10}(-)$

En trabajos previamente publicados se han reportado tres etapas en la degradación térmica para PMMA con peso molecular promedio ($M_n=7000$). La primera etapa ocurre aproximadamente a los 165°C , esta inicia con la remoción de monómeros sin polimerizar, impurezas y solvente residual. La segunda etapa inicia aproximadamente a 270°C , donde las insaturaciones son eliminadas. Por último la tercera etapa se presenta alrededor de los 400°C , en la cual el centro quiral de la cadena polimérica inicia su degradación, generando una importante pérdida de peso [143]. Sin embargo, el PMMA de bajo peso molecular ($M_n<7000$) tiende a presentar estas etapas a temperaturas inferiores de las reportadas para PMMA de peso molecular promedio [131].

En la Fig. 4.16 se presenta el análisis termo-gravimétrico (TGA) de la matriz polimérica y los materiales compuestos. En el caso de P10(-) sintetizado vía polimerización aniónica, la primera etapa de degradación inicia a 81.29°C , la segunda etapa a 114.1°C y por último la tercera etapa de degradación inicia a 373°C . Estos resultados confirman que el material está compuesto por oligómeros de PMMA debido a su baja resistencia térmica. Sin embargo, la baja resistencia térmica de este material es una desventaja, ya que es un material que tiende a fluir a temperaturas muy bajas en comparación con un PMMA de peso molecular promedio.

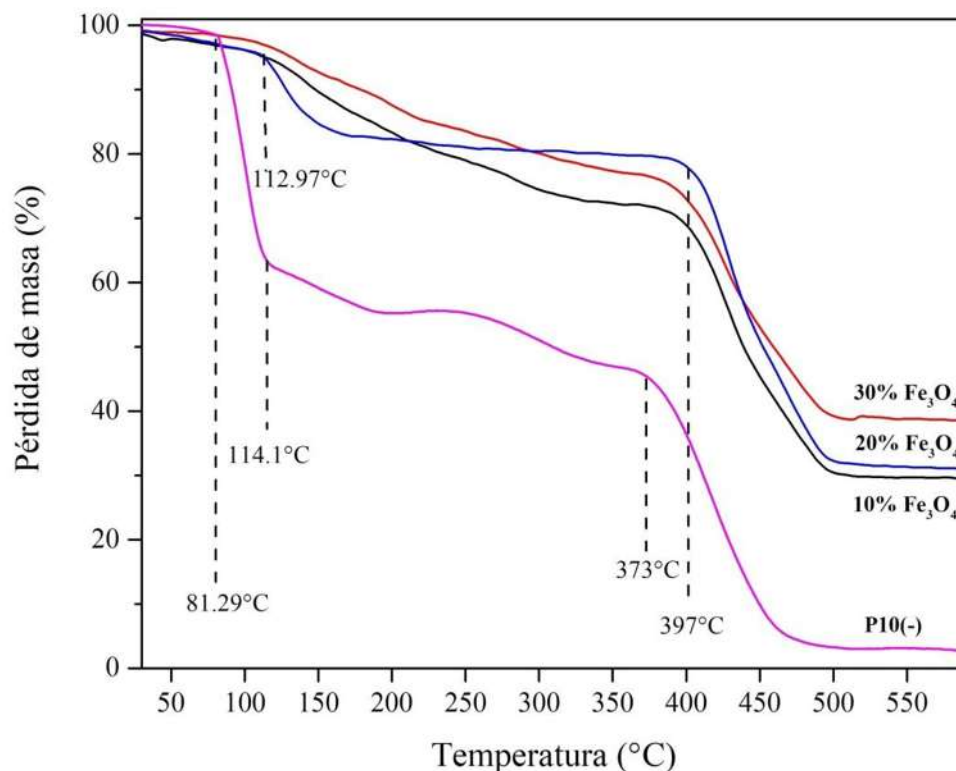


Fig. 4.16 TGA experimental de los materiales compuestos y la matriz P10(-) (n=10).

Esta desventaja fue compensada con la integración de Fe_3O_4 . Los materiales compuestos mostraron un gran aumento en la resistencia a la degradación térmica del material. El 10% Fe_3O_4 exhibe la primera etapa de degradación a 112.97°C , después de esta primera pérdida el material se mantiene constante hasta los 397°C temperatura a la cual inicia la degradación del cuerpo en la cadena polimérica. Los materiales compuesto 20% Fe_3O_4 y 30% Fe_3O_4 carecen de etapas evidentes de pérdida de masa, estos materiales presentan una disminución másica constante, sin embargo a 373°C aparece lo etapa debida a la degradación total de las cadenas poliméricas.

Para realizar un mejor análisis termogravimétrico en estos materiales compuestos se realizó un análisis termo-gravimétrico empleando la derivada del análisis TGA (DTGA) (Fig. 4.17). Del cual se recopilieron datos a intervalos de temperatura (ΔT) de 50°C y se analizó el cambio en la pérdida de peso de los materiales sintetizados (matrices y los compuestos), este análisis

inició en 50 y terminó en 400°C (Fig. 4.18). Los resultados numéricos se presentan en la Tabla 4.5.

Los resultados de DTGA exhibe similitudes con trabajos reportados por A.O. Pozdnyakov y colaboradores [144], la congruencia se presenta en la última etapa de degradación (350 a 450 °C) en la cual el centro quiral de la cadena polimérica inicia su degradación. El autor E. A. Stefanescu y colaboradores [145] exhibieron un corrimiento de bandas en la última etapa de degradación entre (400 a 500 °C), este corrimiento es debido a la influencia de los refuerzos cerámicos empleados, lo que indicó mayor resistencia térmica. Un comportamiento similar se observó en los materiales compuestos (recuadro de la Fig. 4.17) en las bandas de la última etapa de degradación (350 a 500 °C). El mayor corrimiento en comparación con P10(-), lo exhibe el material compuesto 20% Fe_3O_4 a 430°C, seguido por 10% Fe_3O_4 a 427°C y por último 30% Fe_3O_4 a 425°C.

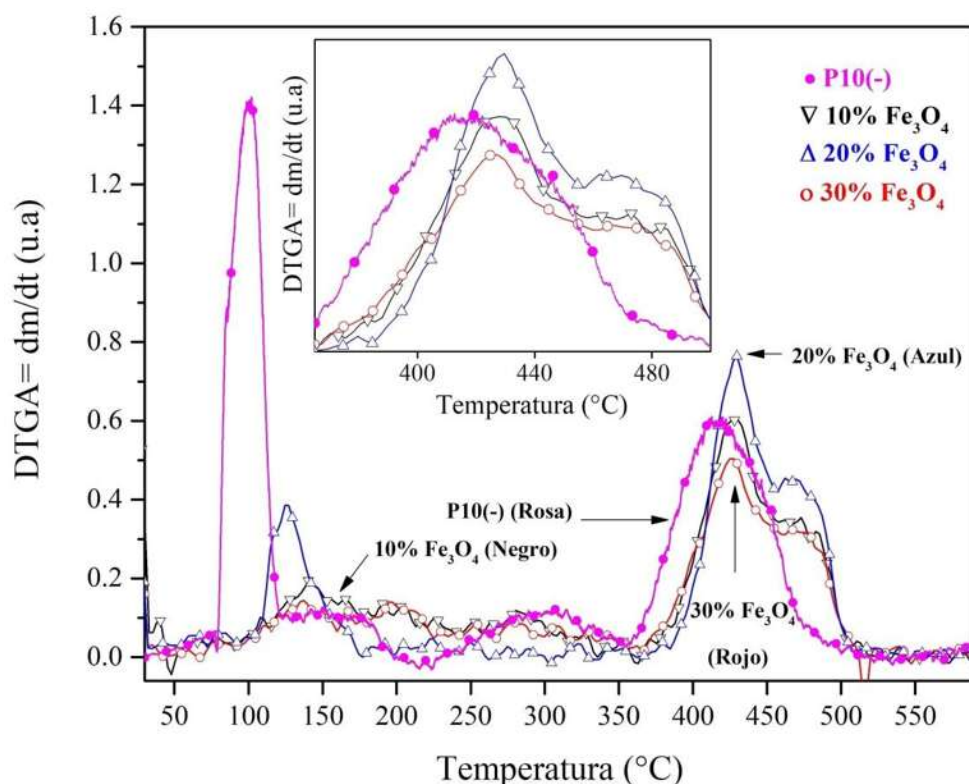
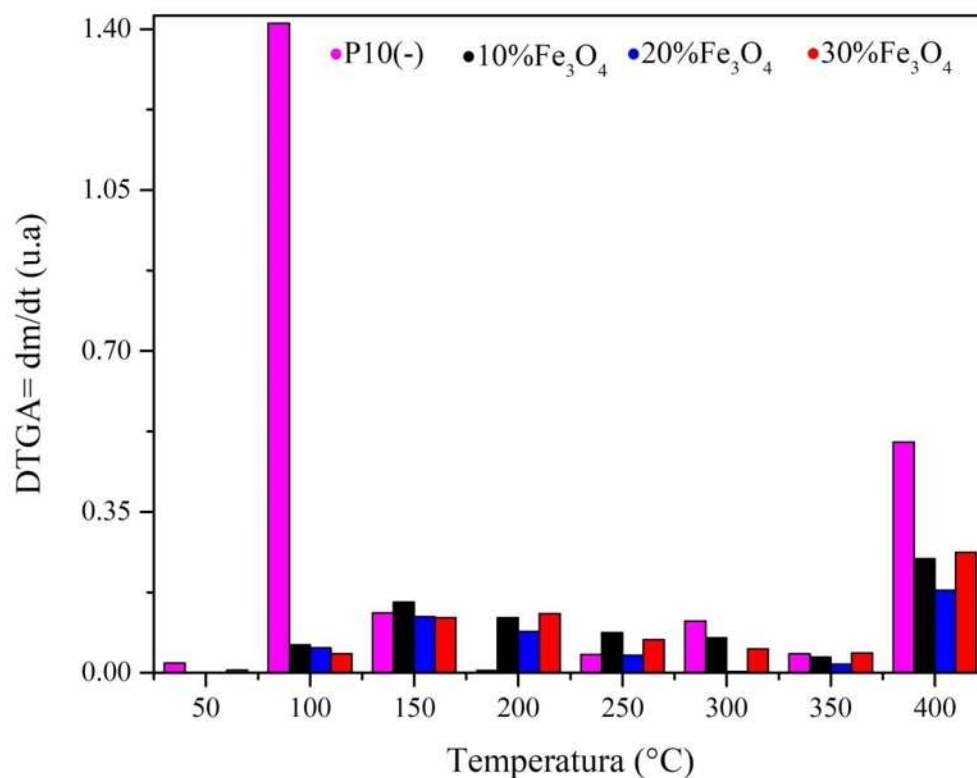


Fig. 4.17 DTGA experimental de los materiales compuestos y la matriz P10(-). El recuadro muestra un acercamiento en las bandas que se encuentran entre 400 y 480 °C.

Tabla 4.5. Análisis DTGA con $\Delta T=50^{\circ}\text{C}$ de 50 a 100°C .

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	P10(-)	Compósito al 10% Fe_3O_4	Compósito al 20% Fe_3O_4	Compósito al 30% Fe_3O_4
50	0.021	0.010	0.030	0.005
100	1.413	0.061	0.054	0.041
150	0.130	0.154	0.122	0.120
200	0.005	0.120	0.090	0.129
250	0.040	0.087	0.038	0.072
300	0.113	0.076	0.003	0.052
350	0.041	0.034	0.019	0.043
400	0.502	0.248	0.179	0.262

Fig. 4.18 Análisis de DTGA con $\Delta T=50^{\circ}\text{C}$ de 50 a 100°C en los materiales compuestos y la matriz P10(-) (n=10).

A 50°C los materiales presentaron un cambio DTGA en el siguiente orden decreciente 20% Fe₃O₄ > P10(-) > 10% Fe₃O₄ > 30% Fe₃O₄ (0.030 > 0.021 > 0.010 > 0.005, respectivamente). A 100°C los materiales muestran el siguiente orden decreciente P10(-) > 10% Fe₃O₄ > 20% Fe₃O₄ > 30% Fe₃O₄ (1.413 > 0.061 > 0.054 > 0.041, respectivamente). A 150°C presentan el siguiente comportamiento 10% Fe₃O₄ > P10(-) > 20% Fe₃O₄ > 30% Fe₃O₄ (0.154 > 0.130 > 0.122 > 0.120, respectivamente).

Siguiendo con el análisis, a la temperatura de 200°C se observó el comportamiento 30% Fe₃O₄ > 10% Fe₃O₄ > 20% Fe₃O₄ > P10(-) (0.129 > 0.120 > 0.090 > 0.005, respectivamente). A 250°C se presenta el siguiente orden 10% Fe₃O₄ > 30% Fe₃O₄ > P10(-) > 20% Fe₃O₄ (0.087 > 0.072 > 0.040 > 0.038, respectivamente). El comportamiento a 300°C fue el siguiente P10(-) > 10% Fe₃O₄ > 30% Fe₃O₄ > 20% Fe₃O₄ (0.113 > 0.076 > 0.052 > 0.003, respectivamente). El comportamiento a 350°C se exhibe la siguiente tendencia 30% Fe₃O₄ > P10(-) > 10% Fe₃O₄ > 20% Fe₃O₄ (0.043 > 0.041 > 0.034 > 0.019, respectivamente). Por último, el comportamiento a 400°C fue el siguiente P10(-) > 30% Fe₃O₄ > 10% Fe₃O₄ > 20% Fe₃O₄ (0.502 > 0.262 > 0.248 > 0.179).

Los compuestos con 10, 20 y 30 % Fe₃O₄ presentan gran estabilidad térmica debido a que las variaciones promedio DTGA fueron de 0.098, 0.067 y 0.091, respectivamente. Esta mejora de la estabilidad térmica es en comparación de P10(-) el cual exhibió una variación promedio DTGA de 0.283. En base al análisis DTGA, se determinó que el material compuesto sobresaliente por su estabilidad térmica fue 20% Fe₃O₄.

4.5 Raman, ATR-FTIR y fotoluminiscencia (FL) de 20%Fe₃O₄.

El material compuesto 20%Fe₃O₄ exhibió la más alta estabilidad térmica en el análisis por TGA y DTGA. Debido a esto, el material 20%Fe₃O₄ fue el seleccionado para realizar un análisis óptico de sus propiedades. Para analizar las interacciones químicas de la matriz y el refuerzo, el compuestos 20%Fe₃O₄ se caracterizó mediante Raman y ATR-FTIR. Por último, para determinar la modificación en el gap óptico se realizaron pruebas de fotoluminiscencia (FL).

4.5.1 Raman de 20%Fe₃O₄.

Esta técnica es altamente sensitiva para identificar las fases de cualquier compuesto como (e.g. óxido de hierro Fe₃O₄). La Fe₃O₄ a temperatura ambiente forma un sistema ferromagnético cristalino cubico con grupo espacial O_h.

Teóricamente, Fe₃O₄ exhibe 14 modos de vibración (3A_{1g} + 3E_g + 8T_{2g}) [146]. De estos, solo 5 son modos de vibraciones Raman a temperatura ambiente: A_{1g} a 668 cm⁻¹, E_g a 310 cm⁻¹, T_{2g-1} a 590 cm⁻¹, T_{2g-2} a 447-500 cm⁻¹ y T_{2g-3} a 184 cm⁻¹ [146]. La señal A_{1g} (668 cm⁻¹) se atribuye a las interacciones aniónica. La señal E_g (310 cm⁻¹) es característica de los sitios tetraédricos. Las tres señales T_{2g} (T_{2g-1} a 590 cm⁻¹, T_{2g-2} a 447-500 cm⁻¹ y T_{2g-3} a 184 cm⁻¹) se atribuyen a los sitios octaédricos Fe-O de la estructura [147]. Sin embargo, experimentalmente solo se han observado 4 modos de vibración a 668 (A_{1g}), 590(T_{2g-1}), 310(E_g) y 184 (T_{2g-3}) cm⁻¹. Particularmente, A_{1g} se debe a la vibración de extensión simétrica de los átomos de oxígeno a través del enlace Fe-O. Los modos T_{2g} se atribuyen a las vibraciones simétricas y asimétricas de torsión en los átomos de oxígeno respecto a los iones Fe. El espectro Raman del 20%Fe₃O₄ (Fig. 4.19), solo exhibió las señales características de Fe₃O₄, las cuales son A_{1g} (671 cm⁻¹), E_g (350cm⁻¹) y T_{2g-2} (541 cm⁻¹). Sin embargo, las señales poliméricas no se aprecian en el espectrograma. Esto se atribuye a que esta técnica Raman es altamente sensible a señales de alta intensidad, por lo cual señales de baja intensidad (e.g. enlaces C, H y O) son difíciles de identificar cuando están en presencia de señales de alta

intensidad (e.g. Fe-O). Este comportamiento también se atribuye a que las Fe_3O_4 se encuentran en la superficie, es decir no están dispersas en el bulk. Debido a esto, las principales señales registradas son de Fe_3O_4 , las cuales obstruyen a las señales de baja intensidad en el bulk.

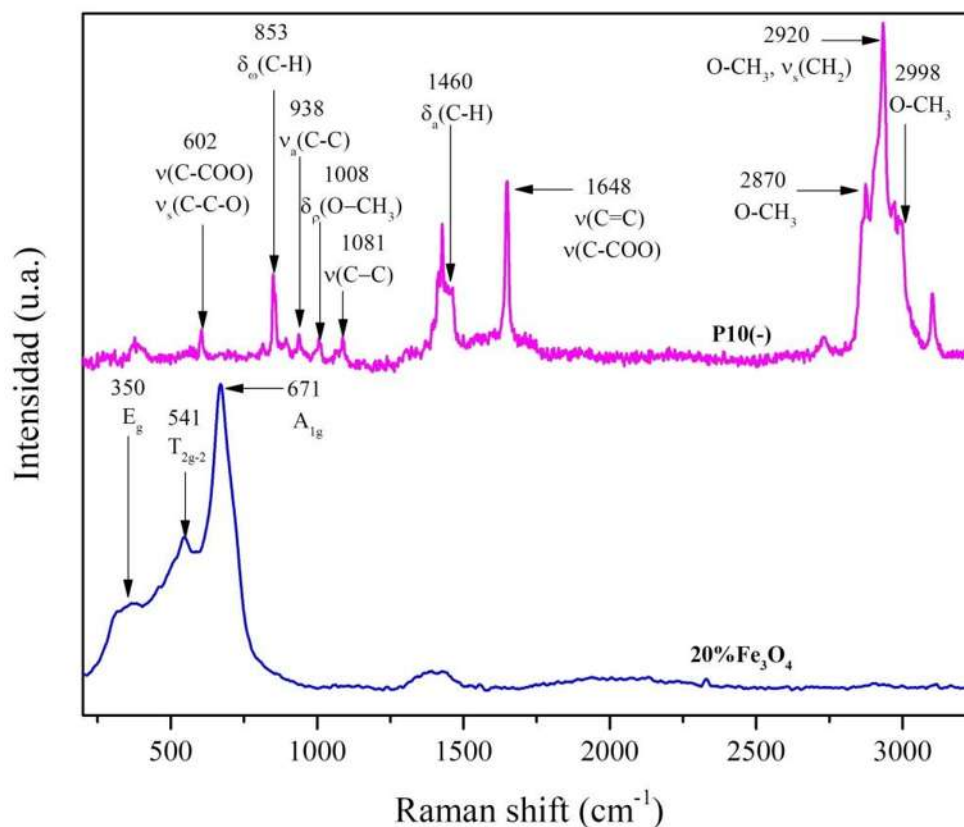


Fig. 4.19 Análisis comparativo Raman experimental de P10(-) y el material compuesto $20\%\text{Fe}_3\text{O}_4$.

4.5.2 ATR-FTIR de $20\%\text{Fe}_3\text{O}_4$.

ATR-FTIR ha sido ampliamente empleado para obtener información sobre las configuraciones de las vibraciones espectroscópicas. Sin embargo, ha sido un reto para señales de baja intensidad, además presenta dificultad en separar las señales superficiales en masa (bulk) [148].

Las fases de óxido de hierro (e. g. Fe_3O_4) son fácilmente identificadas por este método, debido a que el espectro surge como resultado de la interacción entre cationes divalentes y trivalentes con la radiación electromagnética. Las señales ATR-FTIR a 570 y 390 cm^{-1} son modos asignados al enlace Fe-O de los sitios tetraédricos y octaédricos en la estructura de cubica de Fe_3O_4 [149]. Así, la posición de estas dos señales depende de la estequiometría de Fe_3O_4 . Sin embargo, estas señales también pueden aparecer a 430 y 630 cm^{-1} , lo cual indicaría un incremento en las vacancias catiónicas en la red cristalina [150].

El espectro ATR-FTIR de P10(-) ha sido previamente discutido (Fig. 4.20). El espectro ATR-FTIR de Fe_3O_4 exhibió las señales características Fe_3O_4 denominadas ν_2 y ν_1 a 430 y 630 cm^{-1} respectivamente. Esto es congruente con previos reportes [151, 152], cuando el tamaño de partícula decrece incrementan las vacancias catiónicas en la red cristalina, debido a esto ν_2 se exhibe en 430 cm^{-1} cuando típicamente se encuentra a 390 cm^{-1} y ν_1 aparece a 630 cm^{-1} cuando típicamente se reporta en 570 cm^{-1} [153].

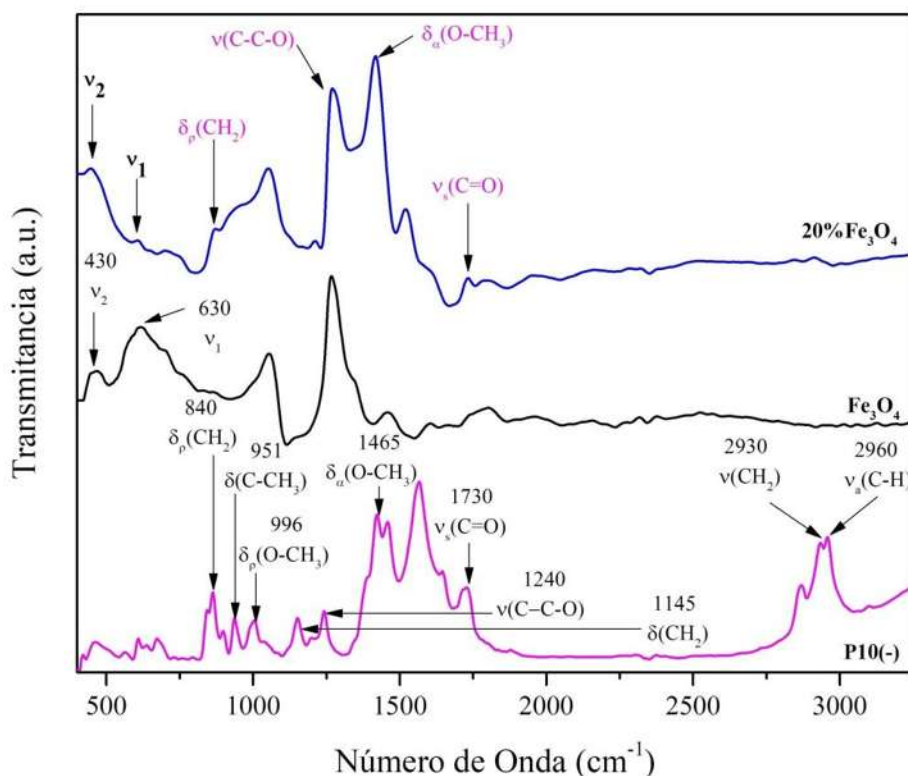


Fig. 4.20 Análisis comparativo ATR-FTIR experimental de P10(-) y $20\%\text{Fe}_3\text{O}_4$.

El material compuesto 20%Fe₃O₄ exhibe las señales características de P10(-) y de Fe₃O₄. Las señales de Fe-O presentan modificaciones, ν_2 es más ancha y ν_1 disminuye de intensidad, esto en comparación con el espectro de Fe₃O₄. Respecto a las señales poliméricas, $\delta_p(\text{CH}_2)$ y $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ disminuyeron su intensidad, sin embargo las señales $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{O})$ y $\delta_\alpha(\text{O}-\text{CH}_3)$ se intensifican. Debido a que la técnica ATR-FTIR no es altamente sensible a señales de alta intensidad (por ejemplo Fe-O), algunas señales del bulk son obstruidas por las señales de baja intensidad (por ejemplo C-C-O o CH₃). El espectro ATR-FTIR 20%Fe₃O₄ exhibió señales del polímero y del refuerzo, lo que indica que las Fe₃O₄ se encuentran depositadas en la superficie, de haber estado inmersas en el bulk su intensidad hubiese decrecido o hubiese sido obstruida. Debido a que la matriz contiene iones Li⁺ algunas de las señales se ven intensificadas, ya que el ion forma enlaces de segundo orden con los grupos Fe-O, como resultado los grupos del P10(-) son libres de vibrar con mayor intensidad. Las vibraciones del P10(-) se definen como señales de baja intensidad, como resultado algunas señales del espectro se ven obstruidas por las de alta intensidad Fe-O. Adicionalmente, en el espectro 20%Fe₃O₄ se observaron señales características de PMMA y Fe₃O₄ validando así la presencia de la fase orgánica (matriz de PMMA) y la inorgánica (refuerzos de Fe₃O₄) en el material compuesto.

4.5.3 Análisis óptico por fotoluminiscencia (FL) de 20%Fe₃O₄.

La FL es un método sensible empleado para examinar la calidad de la muestra, especialmente sus propiedades ópticas. En el proceso de FL los electrones de un material son excitados ópticamente con un haz de fotones, cuando estos electrones se relajan y regresan a su estado basal el material emite radiación. Así, en el estudio de FL se mide la luz emitida por la muestra en función de la longitud de onda. La técnica de FL es utilizada para estudiar el gap óptico de capas delgadas en materiales aislantes, semiconductores y orgánicos [154].

El espectro de FL para P10(-) no ha sido reportado anteriormente por lo que fue importante obtenerlo. A través de los espectros FL de P10(-) y 20%Fe₃O₄ se realizó el análisis comparativo matriz vs refuerzo. Esto con el objetivo de analizar la influencia de las Fe₃O₄ en la propiedad óptica del material. El análisis FL fue empleado para determinar el gap óptico de

la matriz polimérica P10(-) y de %20Fe₃O₄, (Fig. 4.21). El espectro proporcionado por P10(-) exhibió una emisión de banda con una ligera señal azul (~450-495 nm). Esta emisión es importante debido a que el PMMA de peso molecular promedio exhibe emisiones muy débiles [155]. A diferencia del PMMA convencional, P10(-) presentó la mayor emisión a 490 nm, como resultado se estimó un gap óptico en este material de 2.53 eV. Adicionalmente, el material P10(-) exhibe mayor intensidad de emisión, el incremento en la emisión representa que P10(-) libera la energía de excitación con mayor eficiencia. Este gap óptico se puede atribuir principalmente a la presencia de iones Li⁺ en el sistema, adicionalmente el n también influye en este resultado debido al empaquetamiento que proporciona. El resultado experimental concuerda con el resultado teórico presentado en la sección 4.1.

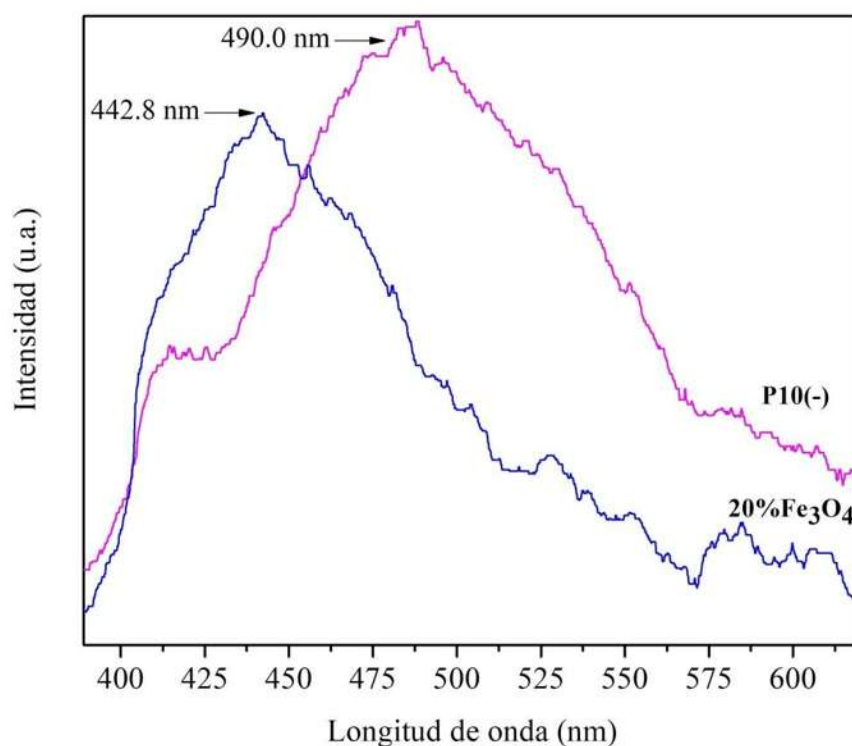


Fig. 4.21. Espectros de FL experimental de 20%Fe₃O₄ y P10(-).

Por otro lado, el espectro FL de 20%Fe₃O₄ muestra una emisión con ligera señal violeta (~380-450 nm). Como resultado del gap óptico experimental de este compuesto es de 2.8 eV (442.8 nm). Este compuesto presenta un mayor gap óptico en comparación con el P10(-) (2.53

eV o 490 nm) el aumento se atribuye a la incorporación de puntos de emisión-absorción debidos a la presencia de Fe_3O_4 . Estos puntos promueven la absorción de FL debido a que las Fe_3O_4 son estructuras cristalinas y poseen emisiones de niveles profundos [156]. Las emisiones de niveles profundos son atribuidas a impurezas y defectos estructurales de los materiales cristalinos [157]. Así, el decremento en la intensidad se atribuye a los niveles profundos de Fe_3O_4 , como resultado el material libera la energía de excitación con menos eficiencia.

CONCLUSIONES

El análisis teórico DFT determinó que el comportamiento auto-desactivación en la polimerización viviente de PMMA se debe a un impedimento estérico provocado por las unidades monoméricas vecinales.

Mediante el cálculo de E_{binding} se estableció que el oligómero de 10 unidades monoméricas con sitios reactivos aniónicos (P10(-)) presenta una mayor afinidad a la superficie de Fe_3O_4 . Lo cual promueve un sistema homogéneo y con mejores propiedades térmicas.

Se sintetizaron oligómeros de 3, 5, 10 y 20 unidades monoméricas mediante la polimerización de MMA utilizando Bu-Li como iniciador. Estos oligómeros con sitios activos se caracterizaron mediante Raman y ATR-FTIR. Por Raman, los oligómeros exhibieron señales características del PMMA con un incremento en la intensidad de la señal 1648 cm^{-1} correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{O})$ de $\nu(\text{C}-\text{COO})$. Por otro lado, los espectros ATR-FTIR exhibieron señales características de PMMA, el bajo peso molecular promovió el incremento en la intensidad de señales ATR-FTIR pocas veces reportadas, como es el caso de la señal a 753 cm^{-1} la cual se atribuye al centro quiral del polímero.

Los materiales compuestos por oligómeros y Fe_2O_3 fueron caracterizados mediante Raman, ATR-FTIR, XRD, TGA/DTGA y FL. El análisis por XRD confirmó la presencia de la fase amorfa oligomérica y la fase cristalina (Fe_3O_4). Así, todos los materiales compuestos exhibieron un aumento en la cristalinidad de la fase amorfa debida a la presencia de Fe_3O_4 . En relación a la mayor resistencia térmica, el análisis por TGA, determinó que la concentración óptima del Fe_3O_4 es del 20%. Adicionalmente en análisis DTGA confirmo que Fe_3O_4 es del 20% es el material más estable térmicamente, debido a que sus variaciones de peso respecto a la tempera fueron menores, en comparación con Fe_3O_4 es del 10%, Fe_3O_4 es del 30% y P10(-). A pesar de que las matrices exhibieron baja resistencia térmica, los materiales compuestos son lo suficientemente resistente para ser aplicado como recubrimiento en ventanas. En análisis por FL, mostró las propiedades ópticas de los oligómeros y del material compuesto.

El oligómero presentó gran emisión a 490 nm (gap óptico=2.53 eV). El compuesto presenta mayor emisión a 442.8 nm (gap óptico=2.8 eV), con este resultado se validó la modificación óptica de PMMA y del material compuesto.

Con la obtención del Raman teóricos se determinó que el incremento en la intensidad de la señal 1648 cm^{-1} correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{O})$ de $\nu(\text{C}-\text{COO})$, este incremento se atribuye a la presencia de Li^+ . Estos iones promueven las vibraciones en las cuales hay elongación de enlaces. Este Raman teórico, confirmó la relación entre los resultados por simulación molecular y los resultados experimentales.

RECOMENDACIONES

- Simular diversos polímeros y determinar sitios reactivos
- Analizar E_{binding} de diversos sistemas, con la finalidad de encontrar combinaciones eficientes de matriz-refuerzo, algunos ejemplos de estos refuerzos se presentan en la tabla 2.1.
- Analizar el efecto del espesor de película en recubrimientos de PMMALi+, así como el comportamiento de este con la radiación solar.
- Sustituir el refuerzo en los compuestos de PMMALi+, analizar sus propiedades y determinar aplicaciones.
- Determinar el efecto de PMMALi+ y materiales compuestos depositados sobre placas de óxido de indio estaño.

BIBLIOGRAFÍA

1. Sekhar, S.C. and K. Lim Cher Toon, *On the study of energy performance and life cycle cost of smart window*. Energy and Buildings, 1998. **28**(3): p. 307-316.
2. Chen, H.-J., et al., *The Indoor Thermal Research of the HCRI-BIPV Smart Window*. Energy Procedia, 2011. **12**: p. 593-600.
3. Tavares, P.F., et al., *Evaluation of electrochromic windows impact in the energy performance of buildings in Mediterranean climates*. Energy Policy, 2014. **67**: p. 68-81.
4. Lampert, C.M., *Large-area smart glass and integrated photovoltaics*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003. **76**(4): p. 489-499.
5. Iniyar, S., L. Suganthi, and A.A. Samuel, *Energy models for commercial energy prediction and substitution of renewable energy sources*. Energy Policy, 2006. **34**(17): p. 2640-2653.
6. Pérez-Lombard, L., J. Ortiz, and C. Pout, *A review on buildings energy consumption information*. Energy and Buildings, 2008. **40**(3): p. 394-398.
7. Baetens, R., B.P. Jelle, and A. Gustavsen, *Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. **94**(2): p. 87-105.
8. Boreman, G.D. and J. Alda. *Fundamentos de electro-óptica para ingenieros*. SPIE.
9. Martín, J.M.A., *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. Vol. 11. 2003: Editorial CSIC-CSIC Press.
10. Malacara, D., *Óptica básica*. 2015: Fondo de Cultura Económica.
11. Lipatov, Y.S., *Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids*. Progress in Polymer Science, 2002. **27**(9): p. 1721-1801.
12. Wu, D.Y., S. Meure, and D. Solomon, *Self-healing polymeric materials: A review of recent developments*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(5): p. 479-522.
13. Sharma, S.K. and P.K. Pujari, *Role of free volume characteristics of polymer matrix in bulk physical properties of polymer nanocomposites: A review of positron annihilation lifetime studies*. Progress in Polymer Science, 2017. **75**: p. 31-47.

14. Nelson, L., *Smart piezoelectric fibre composites*. Materials Science and Technology, 2002. **18**(11): p. 1245-1256.
15. Somani, P.R. and S. Radhakrishnan, *Electrochromic materials and devices: present and future*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **77**(1): p. 117-133.
16. Lampert, C.M., *Electrochromic materials and devices for energy efficient windows*. Solar Energy Materials, 1984. **11**(1): p. 1-27.
17. Kango, S., et al., *Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(8): p. 1232-1261.
18. Pavlidou, S. and C.D. Papaspyrides, *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(12): p. 1119-1198.
19. Zhang, W., G. Camino, and R. Yang, *Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance*. Progress in Polymer Science, 2017. **67**: p. 77-125.
20. Sandler, S.R. and W. Karo, *Polymer Syntheses: Volume I*. 1992: Academic Press.
21. Su, P.-G., Y.-L. Sun, and C.-C. Lin, *Humidity sensor based on PMMA simultaneously doped with two different salts*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **113**(2): p. 883-886.
22. Fried, J.R., *Polymer science and technology*. 2014: Pearson Education.
23. Odian, G., *Principles of polymerization*. 2004: John Wiley & Sons.
24. Kuo, S.-W., P.-H. Tung, and F.-C. Chang, *Syntheses and the Study of Strongly Hydrogen-Bonded Poly(vinylphenol-b-vinylpyridine) Diblock Copolymer through Anionic Polymerization*. Macromolecules, 2006. **39**(26): p. 9388-9395.
25. Kim, K.-S. and S.-J. Park, *Effect of silver doped MWCNTs on the electrical properties of conductive MWCNTs/PMMA thin films*. Synthetic Metals, 2010. **160**(1-2): p. 123-126.
26. Mittal, G., et al., *A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **21**: p. 11-25.
27. Jitputti, J., et al., *Low temperature hydrothermal synthesis of monodispersed flower-like titanate nanosheets*. Catalysis Communications, 2009. **10**(4): p. 378-382.

28. Chu, S.-Y., T.-M. Yan, and S.-L. Chen, *Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method*. *Ceramics International*, 2000. **26**(7): p. 733-737.
29. Hu, Y., et al., *Preparation and Formation Mechanism of Alumina Hollow Nanospheres via High-Speed Jet Flame Combustion*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007. **46**(24): p. 8004-8008.
30. Shekar, S., et al., *Modelling the flame synthesis of silica nanoparticles from tetraethoxysilane*. *Chemical Engineering Science*, 2012. **70**: p. 54-66.
31. Zhou, Z.H., et al., *Synthesis of FeO nanoparticles from emulsions*. *Journal of Materials Chemistry*, 2001. **11**(6): p. 1704-1709.
32. Pascal, C., et al., *Electrochemical Synthesis for the Control of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior*. *Chemistry of Materials*, 1999. **11**(1): p. 141-147.
33. Yin, H., et al., *Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation*. *Materials Chemistry and Physics*, 2004. **83**(1): p. 66-70.
34. Frederix, F., et al., *Biosensing Based on Light Absorption of Nanoscaled Gold and Silver Particles*. *Analytical Chemistry*, 2003. **75**(24): p. 6894-6900.
35. Khaled, S.M., et al., *Synthesis of TiO₂-PMMA Nanocomposite: Using Methacrylic Acid as a Coupling Agent*. *Langmuir*, 2007. **23**(7): p. 3988-3995.
36. Iorio, M., et al., *Conformational changes on PMMA induced by the presence of TiO₂ nanoparticles and the processing by Solution Blow Spinning*. *Colloid and Polymer Science*, 2018. **296**(3): p. 461-469.
37. Chandra, A., et al., *Study of polystyrene/titanium dioxide nanocomposites via melt compounding for optical applications*. *Polymer Composites*, 2007. **28**(2): p. 241-250.
38. Chatterjee, U., S.K. Jewrajka, and S. Guha, *Dispersion of functionalized silver nanoparticles in polymer matrices: Stability, characterization, and physical properties*. *Polymer Composites*, 2009. **30**(6): p. 827-834.
39. Ash, B.J., R.W. Siegel, and L.S. Schadler, *Mechanical Behavior of Alumina/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2004. **37**(4): p. 1358-1369.
40. Nuñez, J.A.P., et al., *Antibacterial efficiency of magnetron sputtered TiO₂ on poly(methyl methacrylate)*. *Surfaces and Interfaces*, 2017. **8**: p. 28-35.

41. Palessonga, D., et al., *Bandwidth improvement of microwave photonic components based on electro-optic polymers loaded with TiO₂ nanoparticles*. Applied Physics A, 2017. **123**(8): p. 542.
42. Prathab, B., V. Subramanian, and T.M. Aminabhavi, *Molecular dynamics simulations to investigate polymer–polymer and polymer–metal oxide interactions*. Polymer, 2007. **48**(1): p. 409-416.
43. Briesenick, D. and W. Bremser, *Synthesis of polyamide-imide-montmorillonite-nanocomposites via new approach of in situ polymerization and solvent casting*. Progress in Organic Coatings, 2015. **82**: p. 26-32.
44. Frenkel, D. and B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Vol. 1. 2001: Academic press.
45. Zarrouk, A., et al., *New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies*. Corrosion Science, 2015. **90**: p. 572-584.
46. Taylor, S.S., et al., *Evolution of the eukaryotic protein kinases as dynamic molecular switches*. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2012. **367**(1602): p. 2517.
47. Yang, N., S. Liu, and X. Yang, *Molecular simulation of preferential adsorption of CO₂ over CH₄ in Na-montmorillonite clay material*. Applied Surface Science, 2015. **356**: p. 1262-1271.
48. Levine, I.N., *Química cuántica*. 2001: Pearson Educación.
49. Bort, J.A., *Química teórica y computacional*. Vol. 2. 2001: Publicacions de la Universitat Jaume I.
50. Vazquez, N. and M. Ines, *Algunos aspectos básicos de la química computacional*. 2006: UNAM.
51. Gross, E.K.U. and R.M. Dreizler, *Density functional theory*. Vol. 337. 2013: Springer Science & Business Media.
52. Joseph, L., et al., *Synthesis, crystal growth, thermal, electronic and vibrational spectral studies of 1-(4-Bromophenyl)-3-(3,4-dimethoxy-phenyl)prop-2-en-1-one: A density functional theory study*. Journal of Molecular Structure, 2014. **1076**: p. 687-697.

-
-
53. Xavier, R.J. and P. Dinesh, *Vibrational spectra, monomer, dimer, NBO, HOMO, LUMO and NMR analyses of trans-4-hydroxy-L-proline*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014. **128**: p. 54-68.
 54. Patterson, J.D., *Density-functional theory of atoms and molecules: Robert G. Parr and Weitao Yang*. Oxford University Press, New York, and Clarendon Press, Oxford (1989). US \$55. 333 pages. 1989, Pergamon.
 55. Lowdin, P.-O., *Advances in quantum chemistry*. Vol. 11. 1979: Academic Press.
 56. Evarestov, R.A., *Quantum chemistry of solids: the LCAO first principles treatment of crystals*. Vol. 153. 2007: Springer Science & Business Media.
 57. Ling, J., J. Shen, and T.E. Hogen-Esch, *A density functional theory study of the mechanisms of scandium-alkoxide initiated coordination–insertion ring-opening polymerization of cyclic esters*. *Polymer*, 2009. **50**(15): p. 3575-3581.
 58. Ulahannan, R.T., et al., *Molecular structure, FT-IR, FT-Raman, NBO, HOMO and LUMO, MEP, NLO and molecular docking study of 2-[(E)-2-(2-bromophenyl)ethenyl]quinoline-6-carboxylic acid*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015. **151**: p. 184-197.
 59. Musa, A.Y., R.T.T. Jalgham, and A.B. Mohamad, *Molecular dynamic and quantum chemical calculations for phthalazine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in 1 M HCl*. *Corrosion Science*, 2012. **56**: p. 176-183.
 60. Von Eschwege, K.G. and J. Conradie, *Redox potentials of ligands and complexes-a DFT approach*. *South African Journal of Chemistry*, 2011. **64**: p. 203-209.
 61. Feng, L., H. Yang, and F. Wang, *Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution*. *Electrochimica Acta*, 2011. **58**: p. 427-436.
 62. Liao, L.L., et al., *Longan seed and peel as environmentally friendly corrosion inhibitor for mild steel in acid solution: Experimental and theoretical studies*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017. **499**: p. 110-119.
 63. Rahman, M.M., et al., *Investigation of the post-annealing electromagnetic response of Cu–Co oxide coatings via optical measurement and computational modelling*. *RSC Advances*, 2017. **7**(27): p. 16826-16835.

-
-
64. Ran, W., et al., *Mn 2+ doped CdAl₂O₄ phosphors with new structure and special fluorescence properties: experimental and theoretical analysis*. RSC Advances, 2017. **7**(29): p. 17612-17619.
 65. Zhang, C., et al., *Towards high visible light photocatalytic activity in rare earth and N co-doped SrTiO₃: a first principles evaluation and prediction*. RSC Advances, 2017. **7**(27): p. 16282-16289.
 66. Dai, W.-W. and Z.-Y. Zhao, *DFT study on the interfacial properties of vertical and in-plane BiOI/BiOIO₃ hetero-structures*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(15): p. 9900-9911.
 67. Klein, E. and V. Lukeš, *DFT/B3LYP Study of the Substituent Effect on the Reaction Enthalpies of the Individual Steps of Single Electron Transfer–Proton Transfer and Sequential Proton Loss Electron Transfer Mechanisms of Phenols Antioxidant Action*. The Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(44): p. 12312-12320.
 68. Cajzl, J., et al., *Erbium ion implantation into diamond—measurement and modelling of the crystal structure*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(8): p. 6233-6245.
 69. Santiago García, J.L., M.I.L. Bastarrachea, and M. de Jesús Aguilar Vega, *Aromatic Polyamides Density from Molecular Dynamics Simulation*. Macromolecular Symposia, 2013. **325-326**(1): p. 120-124.
 70. Amin, M.A., K.F. Khaled, and S.A. Fadel-Allah, *Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions – Experimental and theoretical studies*. Corrosion Science, 2010. **52**(1): p. 140-151.
 71. Bala, V., et al., *Investigations of Al:CdS/PVA nanocomposites: A joint theoretical and experimental approach*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **146**(3): p. 523-530.
 72. Dutta, A., et al., *Evaluating corrosion inhibition property of some Schiff bases for mild steel in 1 M HCl: competitive effect of the heteroatom and stereochemical conformation of the molecule*. RSC Advances, 2016. **6**(78): p. 74833-74844.
 73. Dohare, P., et al., *Pyranpyrazole derivatives as novel corrosion inhibitors for mild steel useful for industrial pickling process: Experimental and Quantum Chemical study*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017. **52**: p. 197-210.

-
-
74. Hang, G.-y., et al., *Theoretical insights into effects of molar ratios on stabilities, mechanical properties and detonation performance of CL-20/RDX cocrystal explosives by molecular dynamics simulation*. Journal of Molecular Structure, 2017. **1141**: p. 577-583.
 75. Shen, L., P.E. Laibinis, and T. Alan Hatton, *Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces*. Langmuir, 1999. **15**(2): p. 447-453.
 76. Gao, C.Y., et al., *Fe₃O₄ nanoparticle-embedded polystyrene composite particles fabricated via a Shirasu porous glass membrane technique and their magnetorheology*. Polymer, 2017. **125**(Supplement C): p. 21-29.
 77. Zailani, N.A.M., et al., *Effect of ionic liquid incarceration during free radical polymerization of PMMA on its structural and electrical properties*. Ionics, 2017. **23**(2): p. 295-301.
 78. Karo, W., *Polymer Syntheses*. Vol. 1. 1992: Gulf Professional Publishing.
 79. Nampoothiri, P.K., M.N. Gandhi, and A.R. Kulkarni, *Elucidating the stabilizing effect of oleic acid coated LaF₃: Nd³⁺ nanoparticle surface in the thermal degradation of PMMA nanocomposites*. Materials Chemistry and Physics, 2017. **190**: p. 45-52.
 80. Ali, U., K.J.B.A. Karim, and N.A. Buang, *A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)*. Polymer Reviews, 2015. **55**(4): p. 678-705.
 81. Naito, K., et al., *Variation of periodic crazing based on polymer blends of an ultra-high and a low molecular weight poly(methyl methacrylate)*. Journal of Applied Polymer Science, 2017. **134**(1): p. n/a-n/a.
 82. Baskaran, D., *Strategic developments in living anionic polymerization of alkyl (meth)acrylates*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(4): p. 521-581.
 83. Hadjichristidis, N., et al., *Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization*. Chemical Reviews, 2001. **101**(12): p. 3747-3792.
 84. Hsieh, H. and R.P. Quirk, *Anionic polymerization: principles and practical applications*. 1996: CRC Press.
 85. Rodriguez-Delgado, A. and E.Y.X. Chen, *Single-Site Anionic Polymerization. Monomeric Ester Enolaluminum Propagator Synthesis, Molecular Structure, and*

- Polymerization Mechanism*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(3): p. 961-974.
86. Ohishi, H., et al., *Living Anionic Polymerization of α -Methyleneindane: An Exo-Methylene Hydrocarbon Monomer*. Macromolecules, 2015. **48**(19): p. 6900-6908.
87. Rosen, B.M. and V. Percec, *Single-Electron Transfer and Single-Electron Transfer Degenerative Chain Transfer Living Radical Polymerization*. Chemical Reviews, 2009. **109**(11): p. 5069-5119.
88. Baskaran, D. and A.H.E. Müller, *Anionic vinyl polymerization—50 years after Michael Szwarc*. Progress in Polymer Science, 2007. **32**(2): p. 173-219.
89. Hussin, N.H., et al., *Theoretical study of PbZrTiO₃ and PbSnZrTiO₃ using a total-energy planewave-pseudopotential method*. Materials Research Express, 2017. **4**(7).
90. Huang, L., J. Wang, and D.M.J. Lilley, *The Structure of the Guanidine-II Riboswitch*. Cell Chemical Biology, 2017. **24**(6): p. 695-702.e2.
91. Dadsetani, M. and A.R. Omid, *A DFT Study of Linear and Nonlinear Optical Properties of 2-Methyl-4-nitroaniline and 2-Amino-4-nitroaniline Crystals*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(28): p. 16263-16275.
92. Naumenko, A.M., et al., *Computer Simulation of Molecular Interaction Between Baclofen and the GABAB Receptor*. Neurophysiology, 2017. **49**(1): p. 2-7.
93. Farrel, A., J. Murphy, and J.-t. Guo, *Structure-based prediction of transcription factor binding specificity using an integrative energy function*. Bioinformatics, 2016. **32**(12): p. i306-i313.
94. Liu, J., et al., *Monomer insertion mechanism of ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone with yttrium alkoxide intermediate: A DFT study*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. **300**(1-2): p. 59-64.
95. Zhu, T., et al., *Structural Motifs for Modeling Sulfur-Poly(acrylonitrile) Composite Materials in Sulfur-Lithium Batteries*. ChemElectroChem, 2017. **4**(10): p. 2494-2499.
96. Jasmine, G.F., M. Amalanathan, and S.D.D. Roy, *Molecular structure and charge transfer contributions to nonlinear optical property of 2-Methyl-4-nitroaniline: A DFT study*. Journal of Molecular Structure, 2016. **1112**: p. 63-70.
97. McCormick, T.M., et al., *Conjugated Polymers: Evaluating DFT Methods for More Accurate Orbital Energy Modeling*. Macromolecules, 2013. **46**(10): p. 3879-3886.

-
-
98. Madhan Kumar, A., et al., *In-situ synthesis of hydrophobic SiO₂-PMMA composite for surface protective coatings: Experimental and quantum chemical analysis*. Polymer, 2015. **77**: p. 79-86.
 99. Minisini, B., et al., *A DFT study on the initial stage of thermal degradation of Poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube system*. Journal of Molecular Modeling, 2013. **19**(2): p. 623-629.
 100. Engerer, L.K. and T.P. Hanusa, *Geometric Effects in Olefinic Cation- π Interactions with Alkali Metals: A Computational Study*. The Journal of Organic Chemistry, 2011. **76**(1): p. 42-49.
 101. Deka, B.C., S.K. Purkayastha, and P.K. Bhattacharyya, *Formation of thiophene sandwiches through cation- π interaction: A DFT study*. Computational and Theoretical Chemistry, 2016. **1095**: p. 83-92.
 102. Sarma, D., et al., *Unique cation-cyclohexane interactions in tri- and hexa-fluorocyclohexane multidecker complexes in the gas phase: a DFT study*. RSC Advances, 2016. **6**(113): p. 111856-111864.
 103. !!! INVALID CITATION !!!
 104. Obot, I.B., D.D. Macdonald, and Z.M. Gasem, *Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview*. Corrosion Science, 2015. **99**: p. 1-30.
 105. Yang, W. and R.G. Parr, *Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1985. **82**(20): p. 6723-6726.
 106. Amin, M.A., et al., *A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids*. Corrosion Science, 2010. **52**(5): p. 1684-1695.
 107. Khaled, K.F., *Monte Carlo simulations of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulphuric acid by some green corrosion inhibitors*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009. **13**(11): p. 1743-1756.
 108. Madkour, L.H. and I.H. Elshamy, *Experimental and computational studies on the inhibition performances of benzimidazole and its derivatives for the corrosion of copper in nitric acid*. International Journal of Industrial Chemistry, 2016. **7**(2): p. 195-221.

-
-
109. Li, Y., et al., *Berberine as a natural source inhibitor for mild steel in 1 M H₂SO₄*. Applied Surface Science, 2005. **252**(5): p. 1245-1253.
 110. Fang, J. and J. Li, *Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2002. **593**(1-3): p. 179-185.
 111. Xu, W., et al., *X-ray crystallography, DFT calculations and molecular docking of indole-arylpiperazine derivatives as α 1A-adrenoceptor antagonists*. Molecules, 2015. **20**(11): p. 19674-19689.
 112. El-Askalany, A.H., et al., *Novel tetrazole-based symmetrical diselenides as corrosion inhibitors for N80 carbon steel in 1M HCl solutions: Experimental and theoretical studies*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **223**: p. 497-508.
 113. Kaya, S. and C. Kaya, *A new method for calculation of molecular hardness: A theoretical study*. Computational and Theoretical Chemistry, 2015. **1060**: p. 66-70.
 114. Kaya, S. and C. Kaya, *A new equation for calculation of chemical hardness of groups and molecules*. Molecular Physics, 2015. **113**(11): p. 1311-1319.
 115. Shainy, K.M., et al., *Synthesis, single crystal structural studies and anticorrosion screening of 2,21 disulfane-diyl-dianiline (DDD) and its iron complex for mild steel in hydrochloric acid*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **181**: p. 136-149.
 116. Abraham, C.S., J.C. Prasana, and S. Muthu, *Quantum mechanical, spectroscopic and docking studies of 2-Amino-3-bromo-5-nitropyridine by Density Functional Method*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017. **181**: p. 153-163.
 117. Chattaraj, P.K., U. Sarkar, and D.R. Roy, *Electrophilicity Index*. Chemical Reviews, 2006. **106**(6): p. 2065-2091.
 118. Padmanabhan, J., et al., *Electrophilicity-Based Charge Transfer Descriptor*. The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(7): p. 1358-1361.
 119. Yildiz, D. and U. Bozkaya, *Assessment of the extended Koopmans' theorem for the chemical reactivity: Accurate computations of chemical potentials, chemical hardnesses, and electrophilicity indices*. Journal of Computational Chemistry, 2016. **37**(3): p. 345-353.

-
-
120. Khanmohammadi, A. and F. Ravari, *The Influence of Cation- π Interactions on the Strength and Nature of Intramolecular O...H Hydrogen Bond in Orthohydroxy Benzaldehyde Compound*. Physical Chemistry Research, 2017. **5**(1): p. 57-68.
 121. Haque, J., et al., *Experimental and quantum chemical analysis of 2-amino-3-((4-((S)-2-amino-2-carboxyethyl)-1H-imidazol-2-yl)thio) propionic acid as new and green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **225**: p. 848-855.
 122. Armaković, S., S.J. Armaković, and B.F. Abramović, *Theoretical investigation of loratadine reactivity in order to understand its degradation properties: DFT and MD study*. Journal of Molecular Modeling, 2016. **22**(10): p. 240.
 123. Morales-Bayuelo, A., *Molecular Quantum Similarity, Chemical Reactivity and Database Screening of 3D Pharmacophores of the Protein Kinases A, B and G from Mycobacterium tuberculosis*. Molecules, 2017. **22**(6): p. 23.
 124. Feng, L., H. Yang, and F. Wang, *Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca (OH) 2 solution*. Electrochimica Acta, 2011. **58**: p. 427-436.
 125. Bahlakeh, G. and B. Ramezanzadeh, *A Detailed Molecular Dynamics Simulation and Experimental Investigation on the Interfacial Bonding Mechanism of an Epoxy Adhesive on Carbon Steel Sheets Decorated with a Novel Cerium-Lanthanum Nanofilm*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(20): p. 17536-17551.
 126. Zhao, Y., et al., *Interface of polyimide-silica grafted with different silane coupling agents: Molecular dynamic simulation*. Journal of Applied Polymer Science, 2018. **135**(4): p. 45725-n/a.
 127. Qiang, L., et al., *Molecular dynamics simulations of the interaction between Fe₃O₄ and biocompatible polymer*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **456**: p. 62-66.
 128. Dutta, A., et al., *Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1M HCl solution: A combined experimental and theoretical approach*. Corrosion Science, 2017. **123**(Supplement C): p. 256-266.

-
-
129. Jiang, H.B., et al., *Anatase TiO₂ Crystals with Exposed High-Index Facets*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(16): p. 3764-3768.
 130. Yang, H.G., et al., *Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets*. Nature, 2008. **453**: p. 638.
 131. Andreozzi, L., et al., *Enthalpy recovery in low molecular weight PMMA*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **332**(1-3): p. 229-241.
 132. Willis, H.A., V.J.I. Zichy, and P.J. Hendra, *The laser-Raman and infra-red spectra of poly(methyl methacrylate)*. Polymer, 1969. **10**: p. 737-746.
 133. Radhakrishnan, K.J.T.a.M.S.a.V.P.N.N.a.C.P.G.V.a.P., *Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2008. **10**(5): p. 055303.
 134. Xu Xingsheng and Ming Hai and Zhang Qijing and Zhang, Y., *Properties of Raman spectra and laser-induced birefringence in polymethyl methacrylate optical fibres*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2002. **4**(3): p. 237.
 135. Bragiel, P., et al., *Structural, spectroscopic and NLO features of the 4-chloro-1-naphthol*. Journal of Molecular Structure, 2018. **1154**: p. 27-38.
 136. Liu, Y., et al., *Raman studies on silicene and germanene*. Surface Innovations, 2017. **6**(1-2): p. 4-12.
 137. Mirsaleh-Kohan, N., et al., *Raman scattering of Cisplatin near silver nanoparticles*. Optics Communications, 2018. **410**: p. 228-231.
 138. Ismayil, et al., *Optical and microstructural studies on electron irradiated PMMA: A positron annihilation study*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(6): p. 1083-1091.
 139. Brinkhuis, R.H.G. and A.J. Schouten, *Thin-film behavior of poly(methyl methacrylates). 2. An FT-IR study of Langmuir-Blodgett films of isotactic PMMA*. Macromolecules, 1991. **24**(7): p. 1496-1504.
 140. Arif, S., et al., *Effect of silver ion-induced disorder on morphological, chemical and optical properties of poly (methyl methacrylate)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2016. **387**: p. 86-95.

-
-
141. Kumar, M., et al., *Morphological, mechanical, and thermal features of PMMA nanocomposites containing two-dimensional Co–Al layered double hydroxide*. Journal of Applied Polymer Science, 2018. **135**(5): p. 45774-n/a.
 142. Fang Lan and Ke-Xia Liu and Wen Jiang and Xiao-Bo Zeng and Yao Wu and Zhong-Wei, G., *Facile synthesis of monodisperse superparamagnetic Fe₃O₄ / PMMA composite nanospheres with high magnetization*. Nanotechnology, 2011. **22**(22): p. 225604.
 143. Ferriol, M., et al., *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **79**(2): p. 271-281.
 144. Pozdnyakov, A.O., et al., *Thermal decomposition study of poly(methyl methacrylate)/carbon nanofiller composites*. Polymers for Advanced Technologies, 2010. **22**(1): p. 84-89.
 145. Stefanescu, E.A., et al., *Multifunctional PMMA-Ceramic composites as structural dielectrics*. Polymer, 2010. **51**(24): p. 5823-5832.
 146. Raut, S.A., et al., *Single step, phase controlled, large scale synthesis of ferrimagnetic iron oxide polymorph nanoparticles by thermal plasma route and their rheological properties*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018. **449**: p. 232-242.
 147. Sathya, A., T.R. Ravindran, and J. Philip, *Superior thermal stability of polymer capped Fe₃O₄ magnetic nanoclusters*. Journal of the American Ceramic Society, 2018. **101**(1): p. 483-491.
 148. Lee, N., et al., *Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Organic Molecules on Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015. **6**(6): p. 970-974.
 149. Santoyo-Salazar, A.L.R.-N.a.L.F.J.-G.a.G.F.G.a.B.S.a.J., *In vitro magnetic hyperthermia using polyphenol-coated Fe₃O₄ @ γ Fe₂O₃ nanoparticles from Cinnamomun verum and Vanilla planifolia : the concert of green synthesis and therapeutic possibilities*. Nanotechnology, 2018. **29**(7): p. 074001.
 150. Jafari, A., et al., *Dependence of structural phase transition and lattice strain of Fe₃O₄ nanoparticles on calcination temperature*. Indian Journal of Physics, 2015. **89**(6): p. 551-560.

-
-
151. Li, M., et al., *Rapid evaporation-induced self-assembly of three-dimensional photonic crystals using Fe₃O₄@C magnetic nanocomposites*. New Journal of Chemistry, 2017. **41**(5): p. 1980-1985.
 152. Nedelcu, G.G., et al., *Structural characterization of copolymer embedded magnetic nanoparticles*. Applied Surface Science, 2015. **352**: p. 109-116.
 153. Nasrazadani, S. and A. Raman, *The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems—II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe₃O₄) produced during its transformation to maghemite (γ-Fe₂O₃) and hematite (α-Fe₂O₃)*. Corrosion Science, 1993. **34**(8): p. 1355-1365.
 154. Hernandez-Torres, J., et al., *Photoluminescence and Raman Spectroscopy Studies of Carbon Nitride Films*. Journal of Spectroscopy, 2016.
 155. Sharma, S., et al., *Effect of swift heavy ion irradiation on photoluminescence properties of ZnO/PMMA nanocomposite films*. Physica B: Condensed Matter, 2011. **406**(17): p. 3230-3233.
 156. Khawal, H.A. and B.N. Dole, *A study of the 160 MeV Ni⁷⁺ swift heavy ion irradiation effect of defect creation and shifting of the phonon modes on MnxZn1-xO thin films*. Rsc Advances, 2017. **7**(55): p. 34736-34745.
 157. Balen, R., et al., *Structural, thermal, optical properties and cytotoxicity of PMMA/ZnO fibers and films: Potential application in tissue engineering*. Applied Surface Science, 2016. **385**: p. 257-267.
 158. Reeves, W.P., *Organic Chemistry, Third Edition (Wade, Jr., L.G.)*. Journal of Chemical Education, 1996. **73**(1): p. A13.
 159. Fleming, I., *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. A Wiley-Interscience publication. 1976: Wiley.

APÉNDICES**Apéndice A.**

- Absorción: esta ocurre cuando los fotones ceden su energía al material.
- Reflexión: este fenómeno ocurre cuando el fotón aporta energía al material y de inmediato la energía donada es emitida por el material, esto ocurre con idéntica energía aportada por el fotón.
- Transmisión: esto ocurre cuando los fotones no interactúan con la estructura electrónica del material.
- Refracción: esto ocurre cuando los fotones no interactúan energéticamente con el material, sin embargo, existe un cambio en la trayectoria de estos.

En cualquier instante en que el haz de luz incide en el material, la intensidad total de la luz incidente es igual a la suma de las intensidades de la luz absorbida (I_A), reflectada (I_R) y transmitida (I_T) (Ec. A).

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad (\text{Ec. A})$$

Apéndice B.

La electronegatividad se define como la capacidad que tiene un átomo para atraer electrones cuando se forma un enlace químico. Un enlace en donde los electrones están igualmente compartidos por los dos átomos se le denomina “enlace covalente no polar o apolar”. Cuando la compartición del par electrónico no es igual en los dos átomos se le denomina “enlace covalente polar o polar”. Para los enlaces polares, la polaridad es medida por su electronegatividad, esta propiedad estará definida por la diferencia de cargas y será positiva o negativa (δ^+ o δ^-) dependiendo de la carga del átomo predominante en el sistema. El símbolo δ^+ significa una pequeña cantidad de carga positiva, por el contrario el símbolo δ^- representa

una pequeña cantidad de carga positiva. La electronegatividad no se puede medir experimentalmente de manera directa, como por ejemplo la energía de ionización, sin embargo se puede determinar de manera directa efectuando cálculos a partir de propiedades atómicas o moleculares [158].

El procedimiento de cálculo más común es el propuesto por Pauling (en 1932). El resultado obtenido por este procedimiento es un número adimensional que se incluye dentro de la escala de Pauling en un intervalo de $0.65 < x < 4$, donde 0.65 corresponde al elemento menos electronegativo y 4 corresponde al más electronegativo. El cálculo de electronegatividades se realiza acorde a la Ec. B.

$$\text{Electronegatividad} = \Delta_x = |A - B| \quad (\text{Ec. B})$$

Donde la electronegatividad es el valor absoluto de la diferencia de electronegatividades entre el átomo A y el átomo B. Los valores numéricos de los átomos (A y B) se obtienen de la escala de Pauling (también llamada, tabla de electronegatividad de Pauling) [159].

Según el valor Δ_x se puede determinar si el enlace es covalente apolar, covalente polar o iónico.

- Covalente apolar: $0 \leq \Delta_x \leq 0.4$
- Covalente polar: $0.4 \leq \Delta_x \leq 1.7$
- Iónico: $\Delta_x \geq 1.7$

Cálculo de electronegatividad para el enlace Fe-O.

$$\Delta_x = |3.44 - 1.83| = 1.61$$

Cálculo de electronegatividad para el enlace Ti-O.

$$\Delta_x = |3.44 - 1.54| = 1.90$$

Apéndice C.

- Vibración de extensión (*stretching vibrations*): Este tipo de vibraciones cambian la longitud de los enlaces. De este tipo de vibración existen dos simétrica y asimétrica. En la vibración simétrica dos o más enlaces vibran de adentro hacia afuera desde un centro en común. Por el contrario, en la asimétrica alguno de los enlaces vibra de adentro hacia afuera en la dirección opuesta a los demás enlaces.
- Vibración de torsión (*bending vibrations*): En estas vibraciones existe un cambio de ángulo entre dos enlaces atómicos. De este tipo de vibraciones existen 4 tipos tijera (*scissoring*), pendular (*rocking*), flexión (*wagging*) y contorsión (*twisting*). En la vibración tijera dos átomos se acercan y se alejan uno del otro cambiando su ángulo. En la pendular los dos átomos tienen un movimiento en forma de péndulo. La vibración de reflexión es un movimiento en forma de “V”, los átomos que se encuentran en los extremos de la “V” se mueven juntos hacia adelante y atrás. Por último, la vibración de contorsión es un movimiento en “V” sin embargo en esta ocasión los átomos se mueven hacia delante y atrás en direcciones opuestas uno del otro.