

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



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

TITULADA:

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS Y
CONDUCTORAS DE POLIESTIRENO DOPADO CON
CARBONO NANOPARTICULADO**

PRESENTADA POR:

MANUEL ENRIQUE BLANCO LECCA

ASESOR:

Dr. HUGO ARTURO ALARCÓN CAVERO

LIMA – PERÚ

2015

Digitalizado por:

**Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse**

AGRADECIMIENTO

Deseo agradecer de una manera muy especial a todas las personas que me dieron aliento para poder realizar este trabajo de investigación: a mis amigos, compañeros de universidad, profesores, familiares, etc. para poder continuar con la perseverancia del caso hasta concluir este trabajo de investigación.

Agradezco de manera especial al personal de servicio del Laboratorio por el apoyo amable en los materiales y reactivos que se requirieron para el desarrollo experimental de este trabajo, a los profesores: Dr. Adolfo La Rosa Toro, Dr. Gino Picasso, M.Sc. Christian Jacinto, por los aportes a este trabajo y a las ayudas brindadas en la consultas realizadas, las cuales fueron absorbidas con mucha disponibilidad e interés por los docentes citados.

Agradezco a su vez al Laboratorio Central de Aduanas Marítimas del Callao – SUNAT, en las personas de la Lic. Tania Sánchez y el Ing. Wellington Tello, por las ayudas en las caracterizaciones de los productos obtenidos en la parte experimental del presente proyecto, en la Espectroscopía IR y Fluorescencia de Rayos X y Difracción de Rayos X.

Finalmente, quiero agradecer a los profesores, Dr. Hugo Alarcón C. y Dr. Jesús Américo Cjuno H., asesores de la presente tesis, por todo el gran apoyo brindado tanto en la parte teórica como en la experimental, en la dedicación y la paciencia hacia mi persona y en el interés y la confianza depositada en este trabajo de investigación.



*A Dios, mi creador, mi motor y motivo.
"A mis padres, por su amor, trabajo y sacrificio
en todos estos años, gracias a ustedes
he logrado llegar hasta aquí y convertirme en
lo que soy. Ha sido un privilegio ser su hijo,
Son los mejores padres".
Elena y Loymert*



Índice

Pág.

RESUMEN	08
INTRODUCCIÓN	10
ANTECEDENTES	11
OBJETIVOS	13
MARCO TEÓRICO	
1. Polímeros	15
1.1 Clasificación y propiedades de los polímeros	15
1.2 Tacticidad	16
1.3 Tecnopor	18
2. Propiedades eléctricas:	20
2.1 Dopaje químico	20
2.2 Semiconductores dopados	20
2.3 Propiedades eléctricas de los polímeros	22
2.4 Modelo teórico de la conductividad eléctrica.	24
2.4.1 Teoría de la Percolación	24
2.4.2 Umbral de la Percolación	25
2.4.3 Teoría de la Tunelación. Efecto Túnel	29
3. Propiedades espectroscópicas y simulación computacional	30
3.1 Modelo	30
3.2 Simulación	31
3.3 Optimización de la geometría molecular	31



3.4 Función Base	34
3.5 Cálculo de frecuencias vibracionales - Simulación de la espectroscopia infrarroja	37
3.6 Método de Cálculo Computacional: Método de Hartree-Fock	38
3.7 Efecto Plasmón	42
3.8 Modelamiento matemático por DOE – Gráfica de Superficies	42
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	43
RESULTADOS EXPERIMENTALES	47
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	64
CONCLUSIONES	69
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
ANEXO	76



ÍNDICE DE TABLAS Y GRÁFICOS

Resumen de tablas

TABLA N°	DESCRIPCIÓN
1	Niveles para los factores del Diseño experimental usado.
2	Energías optimizadas y determinación de las estructuras con mínimo de energía.
3	Resultados de la medición de conductividad del poliestireno mezclado con negro de humo
4	Correspondencia de vibraciones con los picos del IR de la base polimérica PS
5	Concordancia del espectro de DRX de la figura 26, con la biblioteca del equipo
6	Concordancia del espectro de DRX de la figura 27, con la biblioteca del equipo
7	Respuestas obtenidas en el diseño de experimentos
8	Comparación entre los ajustes de Modelo lineal y modelo cuadrático en el diseño de compuesto central
9	Tabulación de diferenciación (en % error) entre los datos experimentales obtenidos y los resultados esperados según modelo matemático
10	Verificación del modelo respecto al modelado matemático
11	Valores de energía de optimización de unidades de estireno sindiotácticas



Resumen de Gráficos

GRÁFICO DESCRIPCIÓN

N°

- | N° | DESCRIPCIÓN |
|----|--|
| 1 | Tacticidad de un polímero donde R representa a un sustituyente: la molécula superior es isotáctica, la central es sindiotáctica, la inferior es atáctica |
| 2 | Tecnopor comercial |
| 3 | Semiconductores intrínsecos tipo n y tipo p , en los que se muestran los portadores de cargas negativas (electrones en la banda de conducción) y los huecos positivos. |
| 4 | a) Rejilla conformada por nudos. (b) Porción de rejilla con nudos bloqueados. Los nudos bloqueados están con círculos oscuros, los no bloqueados con círculos claros. (b) El nudo oscuro significa la ruptura del contacto y por consiguiente la corriente no fluye en ninguna dirección, el nudo claro conserva el contacto y por él la corriente fluye en cualquier dirección. |
| 5 | Función de onda para una partícula en presencia de una barrera potencial monodimensional de anchura y alturas finitas. |
| 6 | Elementos geométricos-atómicos utilizados para determinar la matriz Z . |
| 7 | Geometría inicial del PS a optimizar |
| 8 | Procedimiento iterativo la determinación de la optimización de la geometría |
| 9 | Esquema de absorción de plasmones superficiales de nanopartículas esféricas ilustrando la excitación del dipolo de oscilación de plasmones superficial |
| 10 | Espectro típico de absorción de plasmones superficiales de nanopartículas esféricas. Una fuerte banda de absorción alrededor de 520nm en el espectro es el origen del color rojo observado de las nanopartículas |
| 11 | Gráficos de superficie: (a) Gráfica de superficie, (b) Gráfica de contorno |
| 12 | Algunas de las posibles conformaciones en las etapas de polimerización lineal. |
| 13 | Espectro IR calculado para el trímero de conformación sindiotáctica y PS referencial (NPL polystyrene wavenumber QA estándar). |
| 14 | Gráfica de $\log \sigma$ vs $\log \nu$, valores de la tabla 03 |
| 15 | Espectro FRX para la lámina de PS mezclado con Negro de Humo |
| 16 | Espectro FRX para la lámina de PS dopado con rodamina B |
| 17 | Espectro IR para la lámina de PS transparente, comparado con PS estándar |
| 18 | Espectro IR para la lámina de PS mezclado con negro de humo, comparado con PS transparente (blanco) |
| 19 | Espectro IR para la lámina de PS dopado con rodamina B, comparado con PS transparente (blanco) |
| 20 | Espectro IR para la lámina de PS transparente (blanco), mezclado con negro de humo y dopado con rodamina B. |
| 21 | DRX del PS blanco |
| 22 | DRX del PS mezclado con Negro de Humo |
| 23 | DRX del PS dopado con Rodamina B |
| 24 | Microscopía Óptica del PS dopado con Rodamina B. Aumento 10 |
| 25 | Microscopía Óptica del PS dopado con Rodamina B. Aumento 40 |
| 26 | Superficie de respuesta del DOE realizado en el presente trabajo |
| 27 | Gráfica de contornos del DOE realizado en el presente trabajo |



GRÁFICO	Descripción
N°	
28	Estructura de la Rodamina B
29	Espectros vibracionales IR/RAMAN para el triestireno sindiotáctico por el método ROHF/6-31G



RESUMEN

Con el objeto de estudiar los efectos y cambios en algunas propiedades electrónicas y ópticas del poliestireno como consecuencia de la incorporación de negro de humo y oro coloidal a la matriz del polímero, se ha desarrollado un proceso constituido como sigue:

Las láminas de poliestireno conductor fueron obtenidas por material reciclado de poliestireno, en su forma comercial de tecnopord (vasos de tecnopord de 8 onzas), las cuales fueron disueltas en cloroformo, y dopadas con rodamina B, y mezcladas con negro de humo y oro. Se le verificó la conductividad, mostrándose que sólo las láminas de poliestireno mezcladas con negro de humo mostraron una señal cuantificable, esto se debe a la obtención de nanopartículas de carbono que, depositadas en la superficie, permiten la conductividad de dicho material. Se realizó el grafico de la conductividad obtenida con el poliestireno mezclada con negro de humo a diferentes concentraciones y se verificó, por el modelo de percolación, que la conductividad posee un exponente crítico de conducción de 1.3407 que difiere del esperado 2.0. Esta discrepancia puede deberse a la no homogeneidad de la deposición de las nanopartículas de carbono debido a los grumos del negro de humo, producto del azufre que se encuentra en el diesel 2 utilizado para obtener este negro de humo.



Asimismo, la caracterización espectroscópica por IR, UV-Vis, XRF, DRX, EDX, en las láminas con dopamiento de oro muestra que, dicho metal se encuentra en la superficie de la lámina, pero en poca cantidad, lo que explica la no conductividad de estas láminas dopadas.

Aplicándose un Diseño de compuesto central con los 2 factores estudiados, usando el programa de MINITAB 16, se determinó la ecuación de regresión de la respuesta de la Conductividad de las láminas de poliestireno mezclado con negro de humo, obteniéndose $\sigma = 0.512 - 1.714PS + 15.118NH + 1.107PS^2 - 3.571NH^2 - 9.999PS \times NH$; que nos permite determinar los parámetros de conductividad (σ) en función de la masa de poliestireno (PS) y la masa del negro de humo (NH).



INTRODUCCIÓN

Los sistemas heterogéneos han mostrado poseer características singulares en las más variadas áreas de la ciencia de los materiales. Es así como este tipo de sistemas, continúan recibiendo atención para calcular propiedades macroscópicas. Los numerosos resultados y técnicas empleadas han mostrado que su estudio, en general, no es simple y está lejos de estar resuelto, más bien existe una colección de resultados particulares que distan mucho de formar un cuerpo ordenado y sólido de conocimientos. Sin embargo, existe una clasificación simple que es posible realizar en este tipo de sistemas que, en general, muestra fuertes diferencias en los comportamientos de las cantidades físicas medibles de interés. Esta clasificación se basa en el concepto de orden. En efecto, es bien sabido que el comportamiento de un material desordenado espacialmente difiere fuertemente de los de un sistema ordenado. Un ejemplo típico es el de la pérdida de las bandas de conducción en un sólido cristalino a medida que la posición de los átomos en la red es perturbada aleatoriamente y aumenta el desorden ^[1].

Los compósitos metal-aislante, que consisten de partículas conductoras distribuidas de una manera aleatoria dentro de un medio aislante, han resultado muy atractivos no solo desde el punto de vista de la física básica sino también por sus posibles aplicaciones comerciales. En estos materiales el valor de la conductividad sufre un cambio brusco al sobrepasar cierta concentración o fracción volumétrica del material conductor. Por debajo de esa fracción volumétrica crítica la conductividad del material es muy baja o casi nula y al sobrepasar este valor umbral, la conductividad cambia en varios órdenes de magnitud. A pesar del éxito comercial de algunos compósitos, controlar y predecir su comportamiento no es una tarea fácil como lo muestra el hecho de que hace más de 20 años se propusieron los primeros mecanismos de conducción en tales compuestos y hasta la fecha no se tiene una explicación satisfactoria de su comportamiento. Durante muchos años la *teoría de percolación* se ha empleado exitosamente como herramienta para dar cuenta del comportamiento de muchos sistemas metal-aislante. Sin embargo se han reportado resultados que presentan cierta discrepancia con los de la teoría de percolación ^[2].

El problema en el que se centra este trabajo de Investigación de Tesis de Licenciatura fue el de obtener materiales poliméricos que, con agregados de negro de humo, rodamina B y oro, presenten propiedades de conducción eléctrica y además, se pueda entender esta característica a través de un modelo teórico y a partir de él, optimizar dicho modelo experimental con un diseño de compósito central.



ANTECEDENTES

A lo largo de cientos de años se han utilizado polímeros naturales procedentes de plantas y animales. Desde principios del siglo XX, la moderna investigación científica ha determinado la estructura molecular de este grupo de materiales y ha desarrollado numerosos polímeros, sintetizados a partir de pequeñas moléculas orgánicas. Muchos plásticos y materiales fibrosos son polímeros sintéticos. El campo de los materiales se ha visto revolucionado por la llegada de estos polímeros. Las síntesis suelen ser baratas y las propiedades conseguidas comparables, y a veces superiores, a las de los análogos naturales. En algunas aplicaciones, los metales y la madera se sustituyen por polímeros, que tienen propiedades idóneas y se pueden fabricar a bajo coste.^[3]

Dentro de la familia de los polímeros del estireno se incluye el poliestireno (PS). Este es un termoplástico inerte ampliamente usado en la actualidad. Su gran producción (artículos descartables como vasos, platos, juguetes, etc.) ha originado problemas de contaminación ambiental cuyo tratamiento de reciclaje merece especial atención.

Después del descubrimiento del poliestireno (PS), el mejor conocimiento de los mecanismos de la polimerización ha contribuido, en los últimos veinticinco años, a la creación de otros materiales plásticos con características físicas y mecánicas. Estos materiales son denominados tecnopolímeros o polímeros para ingeniería. Para algunos de ellos se ha creado el término de superpolímeros. En los últimos años se han sintetizado polímeros que presentan conductividades electrónicas parejas a las que poseen los metales.

Dentro de estos nuevos materiales se encuentran, entre otros, las nanoestructuras derivadas del carbono, como los fullerenos, los nanotubos y los polímeros conductores. Con el descubrimiento del fullereno C₆₀ en la década de los 80^[4] y su síntesis en la década de los 90^[5] se abrió un nuevo campo en la química-física del carbón. Estos materiales poseen una estructura de cluster esférico hueco constituido por átomos de carbono formando hexágonos y pentágonos, en la misma disposición en la que se encuentran los hexágonos y pentágonos en un balón de fútbol. Dependiendo del tratamiento químico que se les lleve a cabo, estos materiales pueden comportarse como aislantes, semiconductores, conductores e incluso como superconductores. Siendo este último comportamiento el que presenta mayor interés. Durante la síntesis de estos materiales se descubrió otro material, los nanotubos de carbono^[6], cuya estructura consiste en una lámina de grafito plegada formando un tubo con los extremos cerrados por semiesferas de fullerenos. El interés en estos materiales creció rápidamente gracias a las buenas propiedades electrónicas que pueden presentar a lo largo de su eje en función a la orientación de las unidades hexagonales en el plano grafitico.



Como se ha indicado anteriormente, la investigación en el campo de los polímeros conductores ha sido un tema de interés creciente desde su descubrimiento a finales de la década de los 70^[7,8], reconociéndose este interés científico en el año 2000 con la concesión del Premio Nobel de Química a los doctores Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger y Hideki Shirakawa por “el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores”.

Diversas teorías y modelos se han propuesto para interpretar el comportamiento de la conductividad eléctrica de compuestos de polímeros conductores; en este trabajo nos centraremos al modelo de percolación que, como se mostrará, pese a ser un modelo que encajaba con el comportamiento eléctrico de materiales dopados, en nuestros compósitos metal-aislante muestran un comportamiento variado, por lo que vemos en la necesidad de buscar otra teoría que explique nuestros fenómenos eléctricos, concluyendo que el electrón sufre efectos de Tunelación al conducirse dentro del compósito realizado.

La mayor bondad de obtener poliestireno conductor es aprovechar sus propiedades térmicas y mecánicas, además de tener un material de partida bastante barato (hasta de obtención por reciclado). Además de que, al poder controlar las propiedades de conducción eléctrica del poliestireno conductor, en función de la concentración del dopante, se estaría teniendo materiales de uso específico y de bajo costo, y con beneficios de crear estos materiales en forma sostenida por reciclado de Tecnopor.



OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES

- Desarrollar un modelo polimérico artificial, tratable por métodos teóricos y experimentales, que explique el mecanismo de conducción, a partir de poliestireno reciclable, bajo el criterio de la generación de productos con mayor valor agregado y ecológico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Modificación del poliestireno para obtener un producto conductor en base a negro de humo.
2. Modificación del poliestireno para obtener un producto semiconductor en base a la rodamina B.
3. Caracterización físico-química del producto obtenido por las técnicas de IR, DRX, FRX.
4. Desarrollo de un modelo de diseño experimental basado en diseño de compuesto central con superficie de respuesta.



MARCO TEÓRICO

MARCO TEÓRICO

Polímeros¹⁹¹

La Química de los Polímeros o Química Macromolecular surge en la década de los años 20 del pasado siglo, aunque la existencia de los polímeros es tan antigua como la vida misma. Muchas sustancias indisolublemente asociadas a la vida son ejemplos de sustancias macromoleculares o polímeros, como son: las proteínas, los ácidos polinucleicos, los lípidos, los almidones, la celulosa y otros.

Ejemplo: El polietileno es el polímero o macromolécula formado por la unión de muchas pequeñas moléculas de etileno



Etimológicamente, las palabras polímero y macromolécula tienen significados que se complementan: macromolécula (gran molécula), polímero (muchas unidades).

Una definición primaria de polímero es: Macromolécula (gran molécula) formada por la unión de muchas (poli) pequeñas unidades (mero). Esas pequeñas unidades reciben el nombre de monómero (mono: una, mero: unidad), o simplemente MERO.

Propiedades de los Polímeros

Sus propiedades resultan de su naturaleza macromolecular, ya sean polímeros orgánicos o inorgánicos, y son determinadas o modificadas por diversos factores: Estructura molecular,



masa molar y condiciones de elaboración (adición de rellenos, plastificantes, estabilizadores y colorantes, así como condiciones de moldeo, etc.) entre otros.

Propiedades características que distinguen a los polímeros son:

- *Bajo peso específico*: Materiales ligeros que permiten diversas aplicaciones además de aumentar los volúmenes de producción.
- *Baja conductividad térmica*.
- *Excelentes propiedades dieléctricas*.
- *Buena resistencia a los reactivos químicos agresivos*.
- *No inflamables en su mayoría*.
- *Excelentes aislantes acústicos, térmicos y eléctricos*.
- *Variación de propiedades en un amplio rango al variar la organización estructural*.
- *Elaboración y moldeo muy económicos*.

Tacticidad ^[10]

Tacticidad proviene del griego *taktikos*, "orden" o "arreglo". En polímeros se refiere al arreglo estereoquímico en centros quirales de la macromolécula. De acuerdo con la *IUPAC*, una macromolécula con tacticidad es aquella en la cual la configuración de las unidades repetitivas es constante o igual. La tacticidad es particularmente significativa para polímeros como los de vinilo, del tipo: $-H_2C-CH(R)-$ en la cual cada sustituyente 'R' de cada unidad repetitiva en la cadena principal del polímero, es seguido por la inmediata unidad repetitiva, cuyo sustituyente se encuentra en la misma posición que el sustituyente previo.



Son por ejemplo polímeros con centros quirales: Polipropileno (PP), Poliestireno (PS), pero no lo son Polietileno (PE), Politetrafluoroetileno (PTFE).

La tacticidad se clasifica en:

- a) *Polímeros isotáctico*: Un polímero con características estereoregulares.
- b) *Polímeros sindiotácticos*: Los polímeros sindiotácticos poseen también un orden constante en los sustituyentes, sin embargo, estos se encuentran entrelazados de forma alterna en el carbono quiral de la cadena principal del polímero.
- c) *Polímero atáctico*: En los polímeros atácticos, los sustituyentes se encuentran distribuidos de manera aleatoria a lo largo de la cadena de la macromolécula. Los polímeros formados por reacciones de radicales libres generan normalmente productos atácticos, son amorfos debido a que la formación de un cristal requiere orden. (ver figura N° 01).

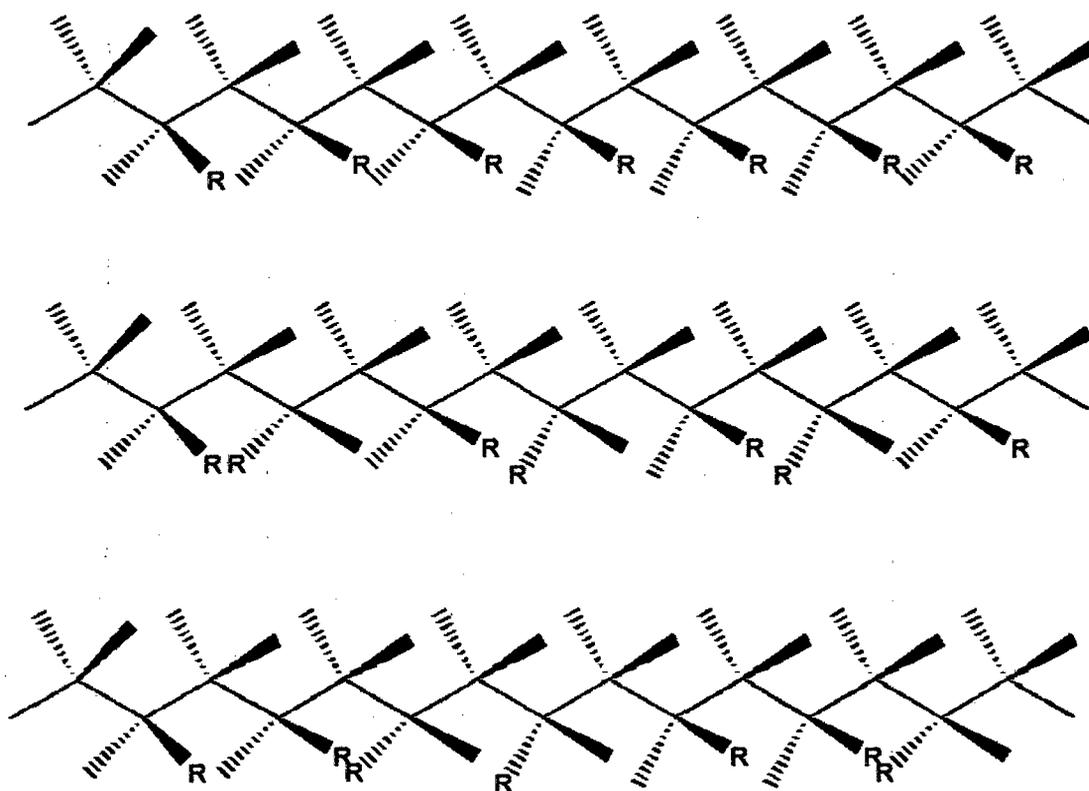


Figura N° 01: Tacticidad de un polímero donde *R* representa a un sustituyente: la molécula superior es isotáctica, la central es sindiotáctica, la inferior es atáctica.^[10]



El tecnopor®

El tecnopor o poliestireno expandido (EPS) es un material plástico espumado, derivado del poliestireno y utilizado en el sector del envase y la construcción.

La fabricación del material se realiza partiendo de compuestos de poliestireno en forma de perlitas que contienen un agente expansor (habitualmente pentano). Después de una pre-expansión, las perlitas se mantienen en silos de reposo y posteriormente son conducidas hacia máquinas de moldeo. Dentro de dichas máquinas se aplica energía térmica para que el agente expansor que contienen las perlitas se caliente y éstas aumenten su volumen, a la vez que el polímero se plastifica. Durante dicho proceso, el material se adapta a la forma de los moldes que lo contienen.

En construcción lo habitual es comercializarlo en planchas de distintos grosores y densidades. También es habitual el uso de bovedillas de poliestireno expandido para la realización de forjados con mayor grado de aislamiento térmico.

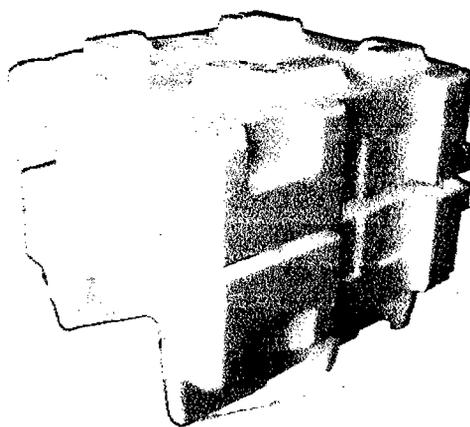


Figura N° 02: Tecnopor comercial

Su cualidad más destacada es su higiene al no constituir sustrato nutritivo para microorganismos. Es decir, no se pudre, no se enmohece ni se descompone, lo que lo



convierte en un material idóneo para la venta de productos frescos. En los supermercados, lo encontramos fácilmente en forma de bandejas en las secciones de heladería, pescadería, carnicería, frutas y verduras.

Otras características reseñables del poliestireno expandido (EPS) son su ligereza, resistencia a la humedad y capacidad de absorción de los impactos. Esta última peculiaridad lo convierte en un excelente acondicionador de productos frágiles o delicados como electrodomésticos, componentes eléctricos... también se utiliza para la construcción de tablas de surf; aunque normalmente éstas emplean poliuretano; el poliestireno es más ligero, lo que conlleva mayor flotabilidad y velocidad pero menor flexibilidad.

Otra de las aplicaciones del poliestireno expandido es la de aislante térmico en el sector de la construcción, utilizándose como tal en fachadas, cubiertas, suelos, etc. En este tipo de aplicaciones, el poliestireno expandido compite con la espuma rígida de poliuretano, la cual tiene también propiedades aislantes. En España la Norma Básica de la Edificación NBE-CT79 clasifica en cinco grupos distintos al poliestireno expandido, según la densidad y conductividad térmica que se les haya otorgado en su fabricación. Estos valores varían entre los 10 y 25 kg/m³ de densidad y los 0,06 y 0,03 W/m°C de conductividad térmica, aunque solo sirven de referencia, pues dependiendo del fabricante estos pueden ser mayores o menores.

Sin embargo, tiene como desventaja el hecho de ser fácilmente inflamable y además es atacado por ciertos tipos de disolventes, barnices o pinturas.



Propiedades eléctricas

Dopaje Químico ^[11]

En la producción de semiconductores, se denomina dopaje al proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor extremadamente puro (también referido como *intrínseco*) con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas. Las impurezas utilizadas dependen del tipo de semiconductores a dopar. A los semiconductores con dopajes ligeros y moderados se los conoce como extrínsecos. Un semiconductor altamente dopado que actúa más como un conductor que como un semiconductor es llamado degenerado.

El número de átomos dopantes necesarios para crear una diferencia en las capacidades conductoras de un semiconductor es muy pequeña. Cuando se agregan un pequeño número de átomos dopantes (en el orden de 1 cada 100.000.000 de átomos) entonces se dice que el dopaje es bajo o ligero. Cuando se agregan muchos más átomos (en el orden de 1 cada 10.000 átomos) entonces se dice que el dopaje es alto o pesado. Este dopaje pesado se representa con la nomenclatura N^+ para material de tipo N, o P^+ para material de tipo P.

Cuando se agrega más cantidad que la proporción mencionada, ya no se habla de un dopaje químico, sino de una *mezcla química*.

Semiconductores dopados ^[12]

La conductividad de los semiconductores también se puede elevar introduciendo una concentración muy baja de impurezas. Estos semiconductores reciben el nombre de semiconductores dopados o extrínsecos. Consideremos un cristal de silicio que contiene



boro como impureza. El boro tiene un electrón de valencia menos que el silicio, de modo que por cada silicio sustituido por un boro faltará un electrón en la banda de valencia (figura 02); o sea, habrá huecos positivos en la banda de valencia y esto permitirá a los electrones cercanos a la parte superior de la banda conducir la electricidad. Así, el sólido dopado será un mejor conductor que el silicio puro. Un semiconductor como éste, dopado con un elemento con menor número de electrones de valencia que el material de partida, se denomina *semiconductor tipo p* debido a que su conductividad está relacionada con el número de huecos positivos producidos por la impureza.

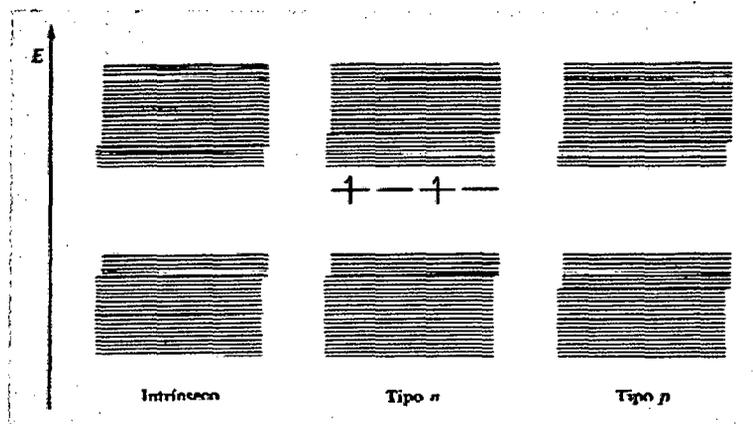


Figura N° 03: Semiconductores intrínsecos tipo *n* y tipo *p*, en los que se muestran los portadores de cargas negativas (electrones en la banda de conducción) y los huecos positivos.^[12]

Supongamos que el silicio se dopó, en vez de con boro, con un elemento con mayor número de electrones de valencia que el silicio, por ejemplo el fósforo. Los átomos dopantes forman un conjunto de niveles de energía que se encuentran en la banda prohibida, entre las bandas de valencia y de conducción. Dado que esos átomos tienen más electrones de valencia que el silicio, esos niveles de energía están llenos; por consiguiente, hay electrones presentes próximos a la base de la banda de conducción y es fácil promoverlos hacia esta banda. Esta vez la conductividad aumenta debido a los electrones adicionales que entran a la banda de conducción. Estos semiconductores se denominan



tipo *n*; *n* por los portadores de cargas negativas o electrones. La figura 03 muestra esquemáticamente las bandas de energía en semiconductores intrínsecos, tipo *p* y tipo *n*.

Los semiconductores tipo *p* y *n*, en diversas combinaciones, forman parte de muchos dispositivos electrónicos. Los rectificadores, transistores de efecto de campo, celdas fotovoltaicas y diodos emisores de luz se fabrican a partir de un cristal dopado de modo que sea en parte tipo *n* y en parte tipo *p*. Los primeros transistores se fabricaron a partir de sándwiches *n-p-n* o *p-n-p*; otros dispositivos utilizan mezclas de semiconductores tipo *p* o tipo *n*, o ambos, con capas metálicas y aislantes para obtener propiedades requeridas.

Propiedades eléctricas de los Polímeros [9]

Las propiedades eléctricas se manifiestan por la unión covalente, que es el tipo de unión que los forma.

Los polímeros no son conductores eléctricos, no tienen polaridad, y no hay iones ni electrones libres como en los metales. Sin embargo, tienen un grado de sensibilidad eléctrica; los núcleos, por un efecto magnético, atraen cargas cercanas y las acumulan, sobre todo, los que presentan enlaces deslocalizados (con frecuencia en un grupo aromático) que forman una estructura similar a la del silicio, como por ejemplo el poliestireno.

Los polímeros se caracterizan en general por ser materiales aislantes, pero desde hace unos treinta años se ha logrado sintetizar polímeros que son buenos conductores (respecto a los polímeros convencionales) de la electricidad, tan buenos que se han denominado *metales sintéticos*. Los polímeros conductores reúnen las propiedades eléctricas de los metales y las



ventajas de los plásticos que tanta expectación despertaron en los años cuarenta. Una vez demostrada la posibilidad de conducir la electricidad de los polímeros la idea se difundió rápidamente.

La conductividad se debe principalmente a la adición de ciertas cantidades de otros productos químicos (dopado), pero también a la presencia de dobles enlaces conjugados que permiten el paso de un flujo de electrones.

El desarrollo científico y tecnológico ha dado lugar a dos tipos de materiales conductores electrónicos con matriz polimérica: los *conductores extrínsecos* y los *intrínsecos*.

Los *conductores extrínsecos* con matriz polimérica son materiales compuestos formados por un polímero, generalmente termoplástico, y una carga: negro de humo, polvo metálico, hilos metálicos, etc. Por encima de la concentración de percolación los caminos conductores existentes a lo largo del material le confieren conductividad electrónica. La matriz polimérica permite procesar al material en operaciones industriales para conseguir distintos tipos de productos y acabados. Cuando el umbral de percolación requiere concentraciones elevadas de carga, las propiedades del compuesto pueden estar muy alejadas de las del material termoplástico.

Los *conductores intrínsecos* son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad. La conductividad es una propiedad intrínseca del material, Los polímeros conductores más comunes poseen una distribución de dobles enlaces $C = C$ alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena: poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina, etc.



Modelo Teórico para la Conducción Eléctrica en Polímeros ^[13]

Teoría de la Percolación

Este término (percolación) está asociado a variados problemas de diversas áreas del conocimiento como la activación de conducción en semiconductores, sistemas compuestos aislador-conductor, ruptura dieléctrica, mecánica de fluidos en medios porosos, microemulsiones e incluso el estudio de patrones de crecimiento urbano.

En términos generales, se considera que el sistema compuesto es generado mediante un sorteo aleatorio, es decir, es un sistema discretizado al que se le asignan propiedades físicas a cada una de las celdas, eligiendo al azar el valor de cada una de ellos desde un conjunto disponible de valores (en el caso más simple se puede considerar un sistema de dos fases).

Por ejemplo, en el estudio de percolación en el campo de la fluido-dinámica, se ha considerado una arena compuesta de dominios sólidos y otros sectores que son accesibles por un líquido (agujeros). Para simular la estructura porosa de una arena se realiza un sorteo aleatorio de poros en un material sólido en el cual éstos se generan hasta alcanzar a una situación en que se forma un camino continuo (conexión de poros) entre dos sectores de interés. En efecto, es sabido que para una cierta cantidad crítica de agujeros será posible que el fluido fluya desde un sector a otro del dominio. A esta cantidad crítica se le conoce como *límite de percolación* ^[14].

Otro ejemplo ilustrativo es el de un semiconductor que se desea optimizar. Si se “contamina” una película de Si (Silicio) con P (Fósforo), de manera que estadísticamente exista un camino hecho de átomos de Fósforo de un lado a otro de la película de Silicio, y



se requiere optimizar el proceso debido a que el Fósforo es costoso, se debe hallar qué cantidad de Fósforo con relación al Silicio se debe depositar en una cámara (dispositivo para la construcción de semiconductores), es decir, la relación P/Si. Al valor mínimo de esta relación que implica que el Fósforo atraviese al Silicio se le denomina **umbral de percolación ϕ_c** .

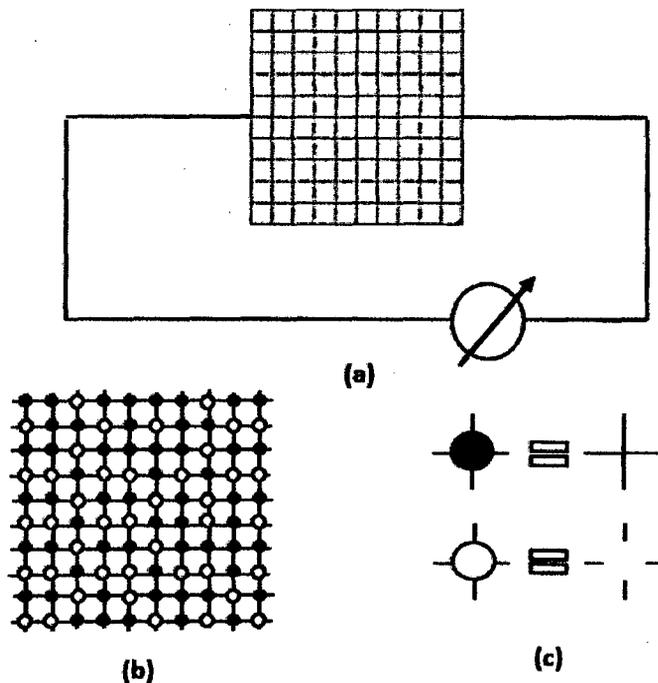


Figura N° 04: (a) Rejilla conformada por nudos. (b) Porción de rejilla con nudos bloqueados. Los nudos bloqueados están con círculos oscuros, los no bloqueados con círculos claros. (c) El nudo oscuro significa la ruptura del contacto y por consiguiente la corriente no fluye en ninguna dirección, el nudo claro conserva el contacto y por él la corriente fluye en cualquier dirección.

Umbral de Percolación:

Se empleará una rejilla como la de la Figura 04, que tiene dos electrodos soldados a sus lados. Este montaje es conectado a un circuito eléctrico como se muestra en dicha figura. Si a continuación se empieza a bloquear cada nudo cortando los cuatro alambres que lo enlazan, se puede hacer un estudio de la resistencia eléctrica conforme a la cantidad de



nudos bloqueados. El nudo que debe ser sometido a bloqueo se elige aleatoriamente. Para ello se puede emplear una bolsa en la que se introducen las coordenadas de todos los nudos y luego mediante un sorteo se elige el nudo que debe ser bloqueado. Otro método es mediante el computador, y que este sea el que genere los números aleatorios con el Método de Montecarlo.

Siguiendo con el problema de la rejilla, puede intuirse fácilmente que a medida que aumenta el número de nudos bloqueados, aumenta la resistencia de la rejilla y la electroconductividad disminuye, como se observa en la Fig. 03. Si ϕ es la relación entre el número de nudos no bloqueados y el número total de nudos, con determinado valor de ϕ que se denomina valor de umbral (crítico) o *umbral de percolación* (ϕ_c) se llega a una electroconductividad cero, que sucede cuando es cortada la última vía entre ambos electrodos.

Empleando una rejilla de $137 \times 137 = 18764$ nudos se obtiene que $\phi_c = 0,59$. Cuando se emplea una rejilla con un nudo, el valor de $\phi_c = 0,5$, si la rejilla es de 2×2 nudos el umbral de percolación vale $0,5412$, con una rejilla de 3×3 nudos $\phi_c = 0,5593$ y si se utiliza una de 4×4 nudos $\phi_c = 0,5697$. El número de nudos con que se debe trabajar para que el umbral de percolación deje de ser una variable aleatoria y se convierta en una variable cierta se calcula con la ecuación (01). La desviación cuadrática media $\delta(N)$ es inversamente proporcional al número de nudos N empleados

$$\delta(N) = \frac{C}{N^{1/2\nu}} \quad \dots (01)$$

donde $C \approx 0,54$ y $\nu \approx 1,3$ [15]



Geoméricamente, el límite de percolación es la cantidad mínima de celdas que se deben retirar o reemplazar de manera de crear un camino que conecte lados opuestos de un dominio. Por otra parte, en el estudio de sistemas de materiales compuestos aislador-conductor, se han realizado gran cantidad de estudios tanto experimentales como numéricos sin mostrar una buena coincidencia entre la teoría y los resultados experimentales, siendo la mayor anomalía la observación de límites de percolación por debajo de lo que predicen los modelos. Típicamente, cuando un sistema se encuentra cerca del límite de percolación, las propiedades tales como la conductividad eléctrica en sistemas aislador-conductores o los coeficientes de transferencia de calor siguen leyes de potencia:

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t \quad \dots(02)$$

donde, ϕ es la concentración de material conductor, ϕ_c es la concentración en el límite de percolación y t es el exponente crítico de la conductividad (cuando $\phi > \phi_c$). En este tipo de sistemas, tanto el exponente crítico como el límite de percolación son las cantidades que caracterizan a la transición aislador-conductor. En este estudio en particular, nuestro interés estará centrado en la transición aislador-conductor en un sistema compuesto de una matriz aislante a la que se le agregan sectores conductores ^[14].

Se ha encontrado que ϕ_c depende del modelo utilizado mientras que t toma valores que solo dependen de la dimensión del sistema sin importar los detalles del mismo, por ejemplo en sistemas 3D se tiene el valor universal $t \approx 2$. Muchos experimentos realizados sobre sistemas conductor-aislante 2D y 3D muestran valores de ϕ_c que están de acuerdo con los de la teoría de percolación y las medidas de conductividad eléctrica en función de la fracción V de material conductor se ajustan a la ecuación (02) reemplazando ϕ por la



fracción volumétrica V . No obstante, se han encontrado valores de t mayores al valor universal 3D $t_u \approx 2$ [16].

La transición aislador-conductor ha sido estudiada utilizando teoría de percolación en forma continua como discreta con el objetivo de encontrar relaciones entre los exponentes críticos y los mecanismos de conducción, y así explicar las diferencias en los límites de percolación y los exponentes críticos que han sido reportados por diferentes autores, incluso en sistemas similares. En materiales compuestos aislador-conductor, el umbral de percolación varía desde 0,01% vol. de material conductor en materiales de polímeros con negro de humo, hasta un 40% vol. en mezclas de bakelita y polvos de plata micrométricos.

Esta variación amplia en la concentración crítica ϕ_c observada en distintos sistemas ha sido atribuida a razones tales como *conducción por efecto túnel* entre las partículas. Sin embargo, en este trabajo se postula que una parte de los resultados experimentales pueden explicarse considerando el efecto de la morfología de las partículas, sin necesidad de considerar la conducción por efecto túnel entre partículas. En efecto, este último mecanismo sólo puede distinguirse de las transiciones activadas térmicamente en el caso en que la muestra está a baja temperatura y, además, este no sería el responsable de cambios tan drásticos en el límite de percolación como se ha expuesto con anterioridad. Lo que sí puede cambiar considerablemente es el exponente crítico en el caso que el promedio de la distancia entre las partículas sea del orden de la longitud de onda de Broglie para el electrón. Sin embargo, la evidencia experimental indica que el exponente crítico cambia levemente (entre 0,1 y 2,0) y, en consecuencia, el cambio drástico en el límite de percolación no tendría como causa el mecanismo de conducción por tuneleo de electrones. Por lo tanto, la alternativa que resta para explicar estas diferencias en las cercanías del



límite de percolación podría basarse fundamentalmente en aspectos morfológicos (geometría) de los distintos tipos de rellenos conductores [14].

Teoría de la Tunelación. Efecto Túnel.

En el estudio de una partícula en una caja, se considera inicialmente un pozo de potencial de profundidad infinita. De hecho, ésta es la única manera de confinar la partícula. En la Figura 05 se representa una situación en la que en una de las regiones exteriores de la caja (Región II) el potencial tiene un valor finito. En esta región la función de onda de la partícula no se anula. La condición de continuidad no impone, pues, que en este extremo de la caja la función de onda sea cero. De esta manera, la probabilidad de presencia de la partícula fuera de la caja es distinta de cero, independientemente del valor de la energía de la partícula. Así pues, no se puede considerar que la partícula esté confinada en el interior de la caja.

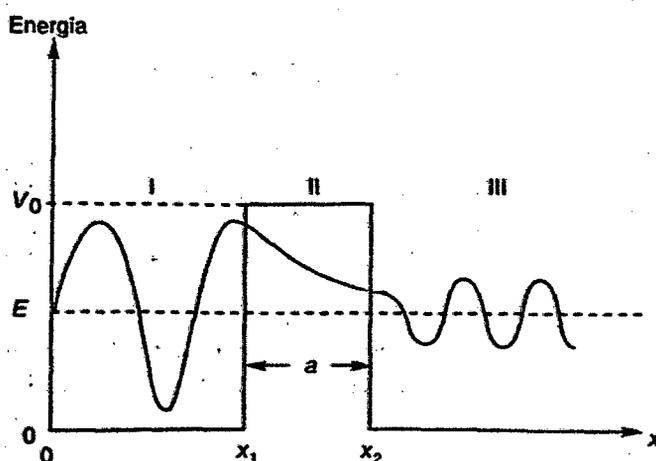


Figura N° 05: Función de onda para una partícula en presencia de una barrera potencial monodimensional de anchura y alturas finitas.^[13]



Si esta pared de altura infinita también tiene una anchura finita, es decir, si se trata de una barrera de potencial como la representada en la figura 05, siempre existirá una probabilidad no nula de presencia de la partícula en el otro lado de la barrera. Si se considera la situación desde el punto de vista dinámico, en el que se estudia la evolución en el tiempo de una partícula que inicialmente se encuentra en el lado izquierdo de la barrera, siempre existirá una probabilidad no nula de que la partícula atraviese la barrera de potencial, a pesar de que su energía sea inferior a la altura de la barrera. Esto es lo que se conoce como *efecto túnel*. Un tratamiento adecuado del problema pone de manifiesto que la probabilidad del efecto túnel depende de la altura y anchura de la barrera y de la masa de la partícula. Una probabilidad elevada se produce en el caso de partículas ligeras y barreras pequeñas y estrechas. Existen numerosas evidencias experimentales del efecto túnel. Así, éste se produce en la desintegración nuclear por emisión de partículas α y, ya dentro del campo de la química, en reacciones de transferencia electrónica y protónica.

Propiedades espectroscópicas y simulación computacional ^[17]

Modelo:

Un modelo es la introducción deliberada de la simplificación de aproximaciones en un tema más general, a fin de ampliar su utilidad práctica. Para los químicos teóricos, pueden estremecerse ante el empirismo que a menudo gobierna tales simplificaciones drásticas, e impresionarse de la falta de "rigor"; sin embargo, el valor de un modelo no está en su forma intrínseca, sino en su capacidad para resolver problemas prácticos.



El modelo emplea algún tipo de formulismo matemático para expresar relaciones, proposiciones sustantivas de hechos, variables, parámetros, entidades y relaciones entre variables y/o entidades u operaciones, para estudiar comportamientos de sistemas complejos ante situaciones difíciles de observar en la realidad.

En esta tesis presentamos la teoría de la percolación como mecanismo de conducción eléctrica del Poliestireno, cuyo modelo se describe en la relación matemática 02:

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t$$

Simulación:

La simulación es el proceso de experimentar con un modelo. La simulación computacional nos ayuda a obtener propiedades físicas y químicas de ciertos sistemas de interés, no solo con el manejo de un programa computacional como tal, sino la necesidad de involucrarse en la estructura matemática, así como teorías contenidas en dicho software.

Optimización de geometría: ^[18]

Al proceso de diseñar el plan de experimentación para adoptar la mejor decisión se denomina optimización. La optimización geométrica es un procedimiento que intenta hallar la configuración espacial de los núcleos de mínima energía de la molécula. El procedimiento calcula la función de onda y la energía a partir de la geometría inicial (entiéndase por geometría a una dada distribución espacial de los átomos en la molécula) y luego procede a buscar una geometría de menor energía. Esto se repite hasta que la geometría de menor energía es encontrada. Es decir se calcula la fuerza sobre cada átomo evaluando el gradiente (primera derivada) de la energía con respecto a las posiciones



atómicas. Sofisticados métodos son usados sobre cada paso para seleccionar la nueva geometría. Al final, la fuerza sobre cada átomo de la geometría de mínima energía es cero.

Es importante destacar que este procedimiento no encuentra el mínimo global (mínimo absoluto) sino un mínimo local (mínimo relativo). El procedimiento también se interrumpe cuando encuentra un punto estacionario, es decir el punto donde las fuerzas sobre los átomos son cero, o en punto saddle (estructuras de transición).

Un mínimo local es aquel valor de la función modelada, en una región dada del intervalo de definición de dicha función, en donde el valor de respuesta es el mínimo (respecto a los otros valores definidos en dicho intervalo). Si se busca el mínimo de todos los mínimos locales, definidos en todo el intervalo de definición de la función de modelaje, se estaría obteniendo el mínimo global.

Se puede usar la segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas atómicas (calcular las frecuencias) como una mejora adicional a la optimización geométrica.

Para determinar la geometría inicial, se declara cada uno de los átomos que componen la molécula a modelar en un sistema cartesiano. Por lo general se utilizan coordenadas internas, la cual se acomoda por un arreglo llamado *matriz Z*. Para poder representar cada átomo en sus coordenadas internas (las cuales el programa Gaussian reconoce), se requiere de los siguientes elementos:

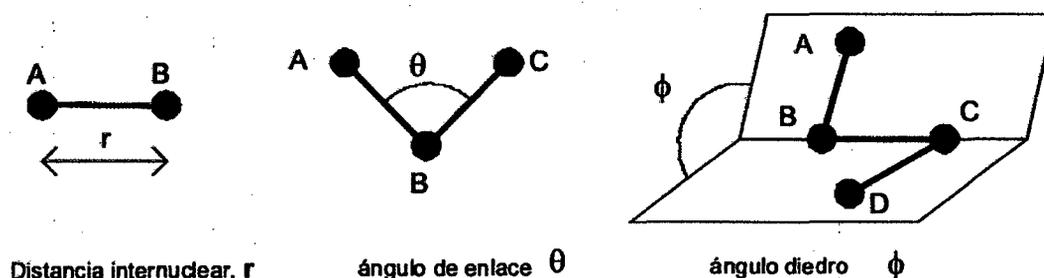


Figura N° 06: Elementos geométricos-atómicos utilizados para determinar la matriz Z.



Para el estireno se tiene (sin considerar los átomos de hidrógeno, estos se completan automáticamente por el programa Gaussian):

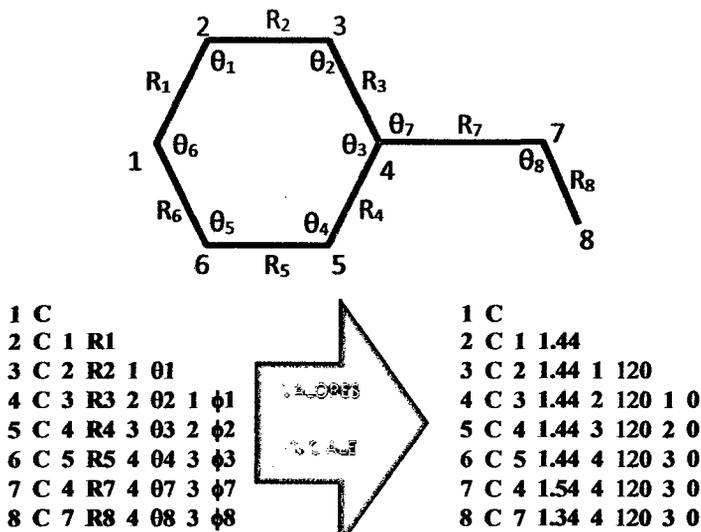


Figura N° 07: Geometría inicial del PS a optimizar.

El mecanismo iterativo de optimización es el que sigue:

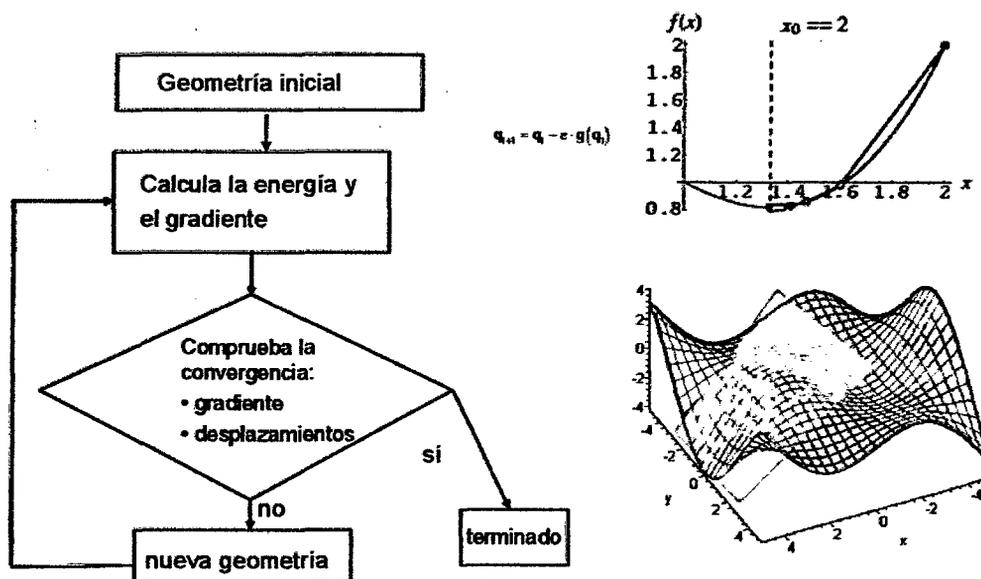


Figura N° 08: Procedimiento iterativo la determinación de la optimización de la geometría. [18]



Funciones base ^[19]

Para moléculas diatómicas, las funciones base se toman habitualmente como orbitales atómicos, algunos centrados sobre un átomo y los restantes centrados sobre los otros átomos; cada orbital molecular se puede representar como una combinación lineal de una o más función base. Cada orbital molecular ϕ_i se expresa como:

$$\phi_i = \sum_r C_r \chi_r \quad (03)$$

donde las χ_r son las funciones bases (independientes entre si).

Un tipo de función base son los Orbitales Tipo Slater (Slater Type Orbital, STO), los cuales generan una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y presenta la forma:

$$STO = N e^{-\xi r} \quad (04)$$

en la cual, N es la constante de normalización, ξ , es el exponencial del orbital y r el radio atómico en angstrom. Conceptualmente las bases STO dan una solución exacta de los orbitales atómicos para átomos con un solo electrón, sin embargo, representan un costo de tiempo computacional elevado. Para resolver este problema, se sugiere el uso de combinaciones de Orbitales Tipo Gaussianos (Gaussian Type Orbital, GTO) representados matemáticamente:

$$GTO = N e^{-\alpha r^2} \quad (05)$$



Los conjuntos bases estándares para cálculos de estructura electrónica, son combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar cada orbital, de allí el nombre del paquete computacional Gaussian. Un conjunto base es una descripción matemática de los orbitales en un sistema molecular, los conjuntos bases más grandes, constituyen una aproximación más exacta de los orbitales, por imponer pocas restricciones sobre la localización de los electrones en el espacio.

Conjunto de bases mínimo

Contiene el mínimo número de funciones bases necesarias para cada átomo, es decir, una función para cada orbital atómico, que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente. Por ejemplo: STO-3G, establecido para los 1s, 2s y 2p orbital del átomo de carbono son todos combinación lineal de 3 funciones gaussianas primitivas. Por ejemplo, un STO-3G orbital s está dado por:

$$\psi_{STO-3G}(s) = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 \quad (06)$$

Donde:

$$\phi_1 = \left(\frac{2\alpha_1}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} \quad \phi_2 = \left(\frac{2\alpha_2}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2} \quad \phi_3 = \left(\frac{2\alpha_3}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_3 r^2} \quad (07)$$

Y Los valores de $C_1, C_2, C_3, \alpha_1, \alpha_2$ y α_3 tienen que ser determinado.



El empleo de bases mínimas da lugar a resultados poco satisfactorios. Para solucionar este problema, se emplean bases con un número mayor de funciones, que se pueden construir, aumentando el número de funciones que se utilizan para representar los orbitales de las capas ocupadas o haciendo uso de funciones con número cuántico “ l ” superior al de los orbitales de valencia del átomo.

Conjunto de bases de valencia dividida

La primera forma en que una base puede hacerse mayor, es incrementando el número de funciones de bases por átomo. Los conjuntos de base de valencia dividida, tales como 3-21G y 6-31G tienen dos o más tamaños de funciones bases por cada orbital de valencia.

Por ejemplo, en la base 6-31G, cada orbital interno está descrito por una función gaussiana contraída que es combinación lineal de 6 gaussianas primitivas y cada orbital atómico de valencia está formado por dos gaussianas contraídas de 3 primitivas (para los electrones de valencia) y 1 primitiva (para los átomos distintos al Hidrógeno), respectivamente. En general, los conjuntos de base de valencia dividida, ofrecen una mejor descripción de las propiedades moleculares, que los conjuntos de funciones de base mínimo y siguen siendo suficientemente pequeñas como para ser ampliamente aplicables. A pesar de esto, no ofrecen una descripción exacta de las energías moleculares relativas y tampoco resultan adecuadas para su empleo en métodos multiconfiguracionales.

Conjunto de base polarizada

Los conjuntos de base dividida permiten cambiar el tamaño de los orbitales, pero no cambian su forma, por lo tanto, los conjuntos de base polarizada remueven esta limitación, al adicionar orbitales con momento angular más allá del que es requerido para la



descripción del estado basal de cada átomo, y por ende, permiten sumar orbitales con momento angular más allá que el requerido por el estado fundamental para describir a cada átomo, por ejemplo, los conjuntos de bases polarizada agregan funciones d a los átomos de carbonos y funciones f a los metales de transición, y algunos de ellos agregan funciones p a los átomos de hidrógeno. El conjunto de base 6-31G* indica al conjunto de base 6-31G con funciones d agregadas a los átomos pesados y el conjunto de base 6-31G** agrega funciones d a los átomos pesados y funciones p a los átomos de hidrógeno.

Funciones difusas

Las funciones difusas, son funciones tipo s o p que permiten a los orbitales ocupar una gran región en el espacio. Los conjuntos de bases con funciones difusas son importantes para sistemas donde los electrones están relativamente lejos de los núcleos: moléculas con pares de electrones libres, aniones, dímeros con enlaces de hidrógeno, sistemas en estados excitados, sistemas con bajo potencial de ionización, sistemas con significante carga negativa, entre otros. El conjunto de bases 6-31G+ (d) agrega funciones difusas a los átomos pesados, y la versión con doble más, 6-31G++ (d), agrega funciones difusas a los átomos de hidrógeno.

Calculo de frecuencias vibracionales – simulación de espectroscopía IR: ^[20]

Los cálculos de energía y optimización de geometría ignoran el modo vibracional en el sistema molecular. En realidad, los núcleos se mueven constantemente en equilibrio, y estas vibraciones son regulares y predecibles, por tanto, las moléculas pueden ser identificadas por su espectro característico.



Los cálculos de frecuencia dependen de la segunda derivada de la energía, permiten calcular constantes de fuerza para una optimización de geometría, identificar la naturaleza del punto estacionario correspondiente sobre la superficie de energía potencial, y calcular cantidades termodinámicas como entalpía (ΔH) y entropía (ΔS).

El paquete computacional Gaussian puede calcular analíticamente la segunda derivada con respecto a las posiciones nucleares y, por tanto, predecir las frecuencias moleculares.

Cuando se realizó el cálculo de las frecuencias vibracionales, la estructura en estudio estaba minimizada en la misma combinación método/base del nivel de teoría en que se realizó la frecuencia (estructura optimizada).

Métodos de Cálculo computacional: Método Hartree-Fock^[21]

Según el método variacional, la energía asociada al determinante de Slater normalizado Ψ viene dada por:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (08)$$

Esta ecuación indica que la energía depende de la función de prueba Ψ . Esto se puede expresar diciendo que E es un funcional de Ψ y se representa como $E[\Psi]$.

El determinante de Slater que minimiza la energía es aquel para el cual un pequeño cambio de la función de onda $\Psi \rightarrow \Psi + \delta\Psi$ no implica ningún cambio en el valor de la energía E . Si se realiza dicho cambio en la función, la energía asociada viene dada por:

$$E[\Psi + \delta\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta\Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \hat{H} | \delta\Psi \rangle \quad (09)$$

El primer término del segundo miembro de la ecuación anterior es la energía asociada a la función inicial $E[\Psi]$. Los dos términos siguientes son de primer orden respecto a $\delta\Psi$ y la suma de ambos constituyen la variación del primer orden de la energía δE .

$$\delta E = \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta\Psi \rangle \quad (10)$$



Finalmente, el último término del segundo miembro de la ecuación (09) corresponde a una variación de segundo orden respecto a $\delta\Psi$ y, si dicha variación es suficientemente pequeña, puede considerarse despreciable frente a la variación de primer orden.

Se trata, entonces, de encontrar los espín-orbitales χ_i que hacen que la variación de primer orden de la energía (09) sea cero. Ahora bien, estos espín-orbitales también deben ser ortonormales, de manera que:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (11)$$

Así pues, el problema de encontrar los mejores espín-orbitales es un problema de minimización de función sometida a restricciones. Esto se lleva a cabo mediante la técnica de los multiplicadores de Lagrange. Esta consiste en minimizar la función lagrangiana:

$$L = E - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} g_{ij} \quad (12)$$

Y los términos ε_{ij} son unos coeficientes a determinar denominados multiplicadores de Lagrange. Con el fin de simplificar las ecuaciones se deben introducir nuevos operadores:

- El primero de ellos es el operador de Coulomb \hat{J}_j definido por:

$$\hat{J}_j(1)\chi_i(1) = \left(\int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) d\tau_2 \right) \chi_i(1) \quad (13)$$

Este operador monoeléctrico representa el potencial electrostático creado por un electrón descrito por el espín-orbital χ_i en el punto correspondiente a las coordenadas del electrón 1.

- En segundo lugar, se introduce el operador de intercambio \hat{K}_i definido por:

$$\hat{K}_i(1)\chi_i(1) = \left(\int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \right) \chi_i(1) \quad (14)$$



Este operador de intercambio es un operador no local, ya que el resultado de su operación sobre el espín-orbital χ_i no depende únicamente del valor de éste en un punto sino en todo el espacio.

- Finalmente, es conveniente definir el hamiltoniano de Hartree-Fock u operador de Fock monoeléctrico:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (15)$$

Este operador incluye los términos contenidos en el hamiltoniano monoeléctrico $\hat{h}(1)$ además de la repulsión además de la repulsión media con el resto de electrones a través de los operadores $\hat{J}_j(1)$ y $\hat{K}_j(1)$.

En función de estos, las ecuaciones de Hartree-Fock se convierte en:

$$\hat{f}(1)\chi'_i(1) = \varepsilon'_i\chi'_i(1) \quad (16)$$

Esta ecuación presenta un aspecto de un sistema de ecuaciones de valores propios. Ahora bien, debe tenerse en cuenta que los espín-orbitales χ_i , que son las soluciones de estas ecuaciones, están incluidos en la definición del operador Fock a través de los operadores de Coulomb y de Intercambio. Como consecuencia, las ecuaciones de Hartree-Fock deben resolverse de manera iterativa partiendo de unos espín-orbitales iniciales. Una vez que el proceso iterativo ha convergido, se dice que se ha alcanzado la autoconsistencia o autocoherencia y que se ha obtenido unos espín-orbitales que son consistentes con el potencial creado por ellos mismos. Por este motivo, el método de Hartree-Fock recibe también el nombre de *método del campo autoconsistente o SCF (Self Consistent Field)*.

Para el estudio de estos sistemas son posibles dos tratamientos: El método de Hartree-Fock no restringido o UHF (Unrestricted Hartree-Fock) y el método de Hartree-Fock restringido o ROHF (Restricted Open-shell Hartree-Fock).



- En el método UHF se usan orbitales moleculares distintos para describir electrones con funciones de espín distintas.
- En el caso de los sistemas de capa cerrada RHF se suele usar un mismo orbital molecular para describir dos electrones con funciones de espín distintas.

Absorción de plasmones superficiales de las nanopartículas de oro:^[22]

Las nanopartículas de oro (menores a 100nm) muestran una fuerte banda de absorción en la región visible cuando la frecuencia del campo electromagnético es resonante con el movimiento coherente de los electrones, el cual es llamado Resonancia de Plasmones Superficiales (Surface Plasmon Resonance)^[23]. La absorción de plasmones superficiales resulta de las oscilaciones dipolo de los electrones libres con respecto a la protección iónica de las nanopartículas esféricas. Una diferencia de carga neta aparece en la superficie de la nanopartícula cuando ocurre la interacción con el campo eléctrico, dando como resultado la polarización de los electrones con respecto a la protección iónica de una nanopartícula (ver figura 09).

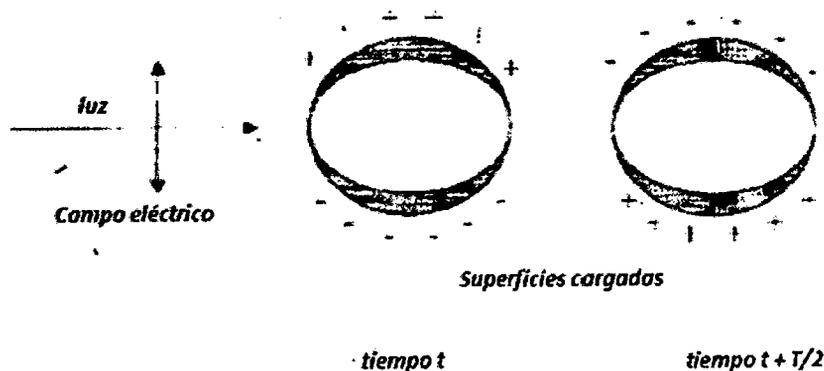


Figura N° 09. Esquema de absorción de plasmones superficiales de nanopartículas esféricas ilustrando la excitación del dipolo de oscilación de plasmones superficiales.^[22]

Esto induce a una oscilación dipolar de todos los electrones que se encuentran en la misma fase. Cuando la frecuencia del campo electromagnético llega a ser resonante con el



movimiento coherente de los electrones, una fuerte banda de absorción alrededor de 520nm es observado en el espectro (figura 10), el cual es el origen del color rojo brillante, lo cual se observa en las nanopartículas.

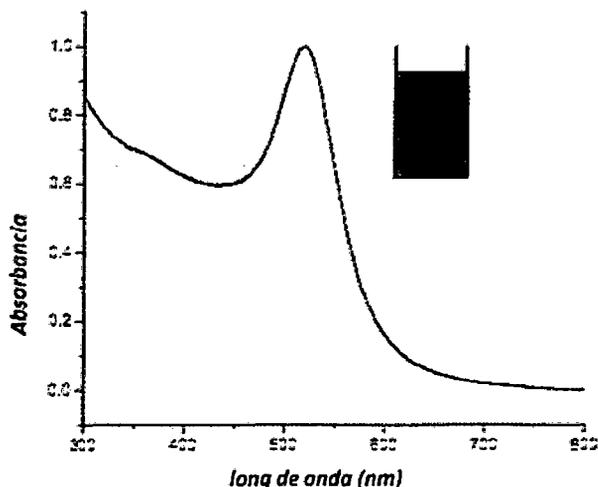


Figura N° 10. Espectro típico de absorción de plasmones superficiales de nanopartículas esféricas. Una fuerte banda de absorción alrededor de 520nm en el espectro es el origen del color rojo observado de las nanopartículas. [22]

Modelamiento matemático por DOE - Gráficos de superficie:

Es la superficie que resulta de representar gráficamente el modelo ajustado, y describe el comportamiento de la respuesta promedio en cada punto de la región experimental.

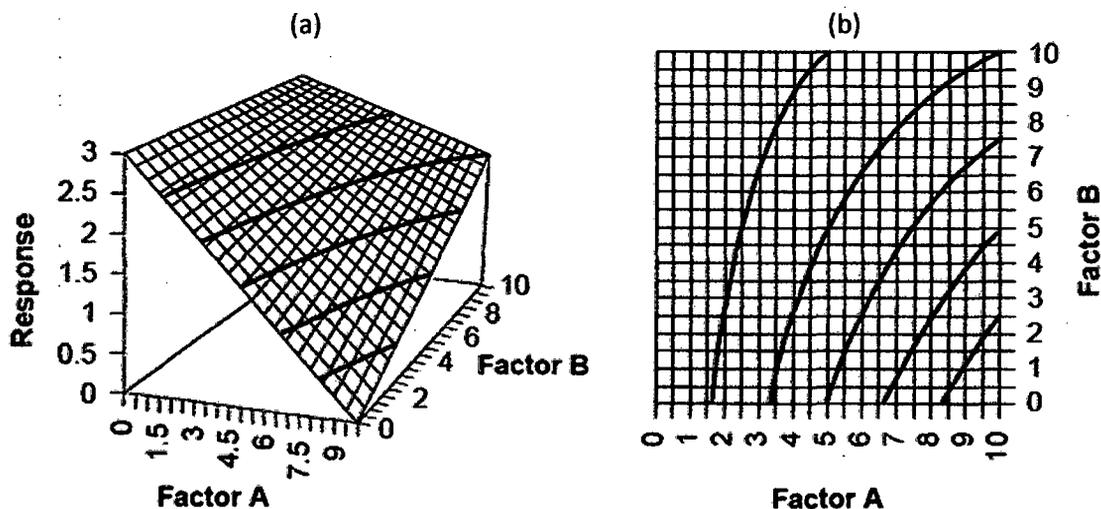


Figura N° 11. Gráficos de superficie: (a) Gráfica de superficie, (b) Gráfica de contorno



PRODECIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Metodología

Los cálculos teóricos conformacionales, de energía, así como de propiedades espectroscópicas vibracionales (absorción en el IR) se han desarrollado utilizando PCs Pentium IV de 2.0GHz, 1Gb y 256Mb en RAM implementados con el programa Gaussian® 03W v. 6.0/DFT y HyperChem 7.5/DFT para Windows.

Diagrama de Procesos Químicos

Material de partida

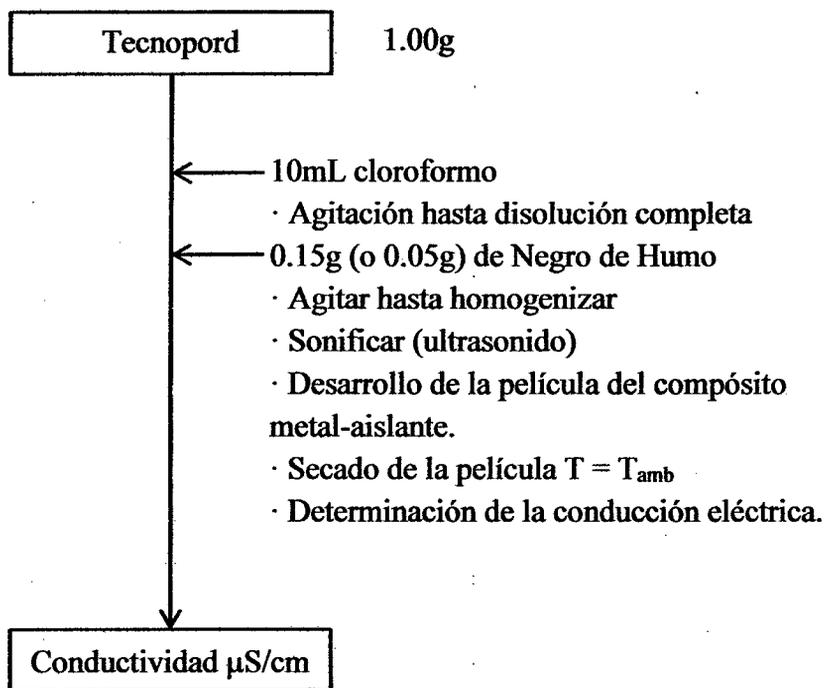
La materia prima que se usó para la matriz polimérica son vasos reciclados de poliestireno de 8 onzas, de la marca *Termix* de 8 onzas. Las medidas de la conductividad fueron determinadas con un Multímetro Automotriz Digital ES 480A.

Para poliestireno mezclado con negro de humo y dopado con rodamina B.

1. Determinación de propiedades conductoras del poliestireno mezclado y dopado
 - a) Determinación de la conductividad de Poliestireno mezclado con Negro de Humo

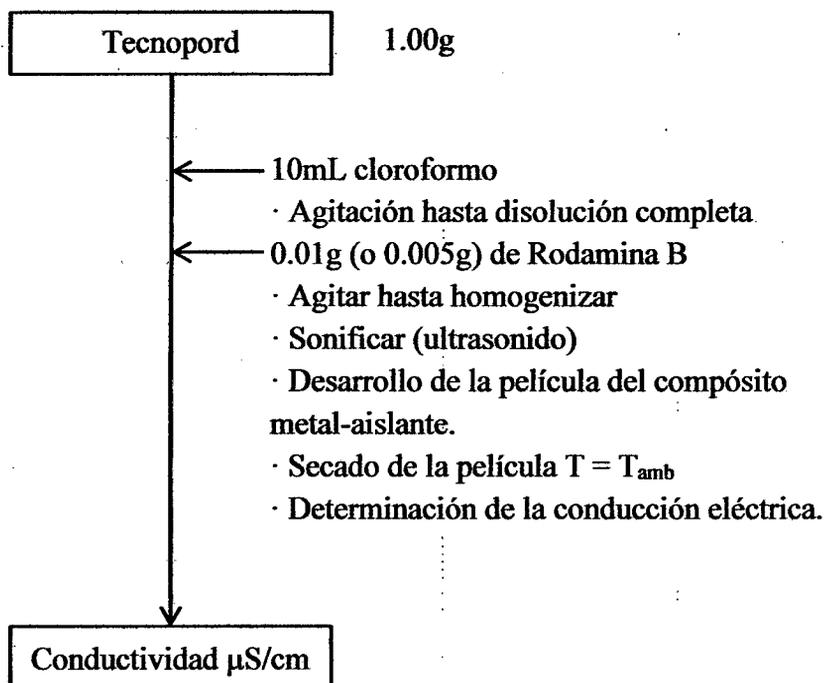
Concentración requerida: 5 al 15% W/W de Negro de Humo en la matriz polimérica





b) Determinación de la Conductividad de Poliestireno dopado con Rodamina B

Concentración requerida: 0.5 al 1% W/W de Rodamina B en la matriz polimérica



2. Modelo de Conductividad por el Diseño de Superficie de Respuestas

Los cálculos del diseño de superficie de respuesta se han desarrollado utilizando PCs Pentium IV de 2.0GHz, 1Gb y 256Mb en RAM implementados con el programa MiniTab 16 para Windows.

Para el propósito, se ha fijado que el compuesto metal – aislante tiene un 10% de impurezas de negro de humo. La preparación tiene el mismo procedimiento al descrito en la determinación conductimétrica, solo que las cantidades a agregar se indican en la matriz de diseño.

Matriz de niveles para los factores:

Tabla N° 01: Niveles para los factores del Diseño experimental usado.

	Menor (-)	Centro (0)	Mayor (+)
Poliestireno (PS)	0.5g	0.75g	1.0g
Negro de Humo	0.05g	0.075g	0.1g

A continuación se muestra la matriz de diseño utilizada para determinar la superficie de respuesta, esta matriz considera 2 puntos centrales para dicho propósito:

OrdenEst	Poliestireno	Negro de Humo
1	0.5	0.05
2	1	0.05
3	0.5	0.1
4	1	0.1
5	0.396446609	0.075
6	1.103553391	0.075
7	0.75	0.039644661
8	0.75	0.110355339
9	0.75	0.075
10	0.75	0.075



DATOS EXPERIMENTALES, CÁLCULOS Y RESULTADOS

OBTENIDOS

a) *Determinación de la Tacticidad del Poliestireno*

En la Tabla N° 02, se muestran los cálculos de energías electrónicas totales, optimización de geometría y de frecuencias vibracionales, que se considera como un caso especial de la función UHF donde se usa un único conjunto de orbitales moleculares. El conjunto de funciones de base en todos los casos ha sido el *6-31G*. Para completar los cálculos más extensos, se ha utilizado el HyperChem.

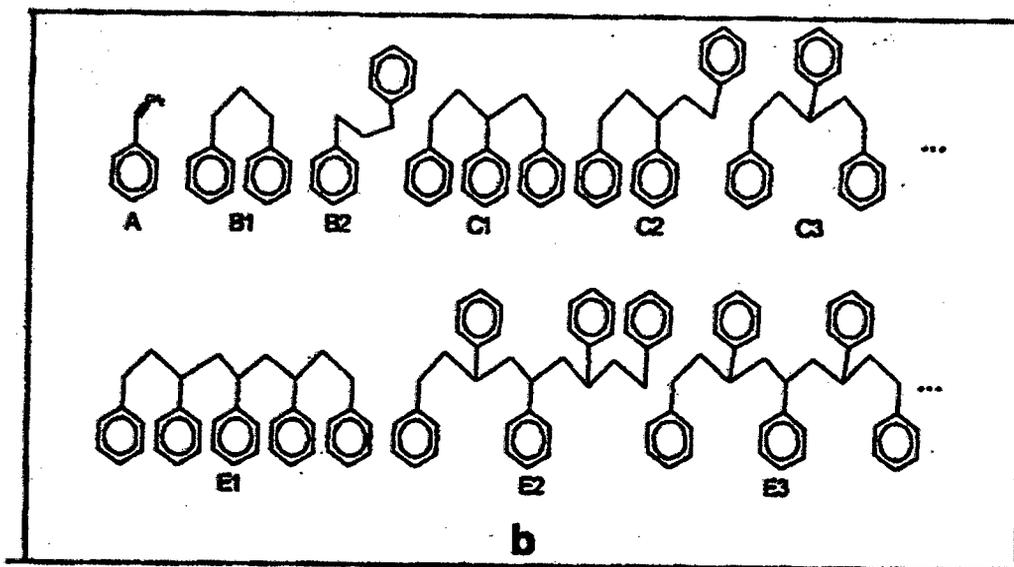


Figura N° 12: Algunas de las posibles conformaciones en las etapas de polimerización lineal.



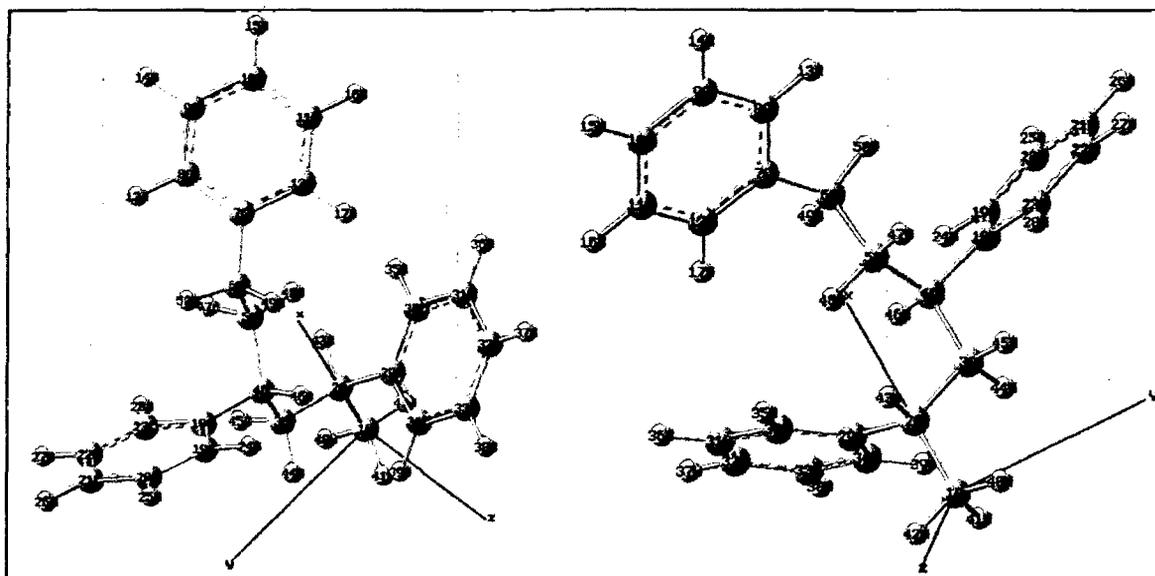
Tabla N° 02: Energías optimizadas y determinación de las estructuras con mínimo de energía.

Estructura*	Denominación	RHF (kcal/mol)	Mínimo de Energía**
A	Estireno (monómero)	-1744.9702	+
B1	Dímero (isotáctico)	-3362.3665	-
B2	Dímero (sindiotáctico)	-3364.6904	+
C1	Trímero (isotáctico)	-5124.9058	-
C2	Trímero (atáctico)	-5127.8965	-
C3	Trímero (sindiotáctico)	-5138.7622	+
D1	Tetrámero (isotáctico)	-6888.5684	-
D2	Tetrámero (sindiotáctico)	-6894.1855	+
D3	Tetrámero (atáctico)	-6888.1113	-
D4	Tetrámero (atáctico)	-6890.4521	-
D5	Tetrámero (atáctico)	-6890.3950	-
D6	Tetrámero (atáctico)	-6889.2629	-
E1	Pentámero (isotáctico)	-8649.3242	-
E2	Pentámero (atáctico)	-8650.9551	-
E3	Pentámero (sindiotáctico)	-8656.9395	+
F1	Hexámero (isotáctico)	-10410.7715	-
F2	Hexámero (sindiotáctico)	-10423.3398	+
F3	Hexámero (atáctico)	-10422.4326	-

* : Véase figura 12.

** : el signo “+” corresponde a la conformación más estable.

Se obtiene además la geometría optimizada (se adjunta en anexos un cuadro comparativo entre métodos de cálculo, página 77):



Cuya Z-matrix es:

C					
C	1	B1			
C	2	B2	1	A1	
C	3	B3	2	A2	1
C	4	B4	3	A3	2
C	5	B5	4	A4	3
C	6	B6	5	A5	4
C	7	B7	6	A6	5
C	8	B8	7	A7	6
C	9	B9	8	A8	7
C	10	B10	9	A9	8
C	11	B11	10	A10	9
H	8	B12	7	A11	6
H	9	B13	8	A12	7
H	10	B14	9	A13	8
H	11	B15	10	A14	9
H	12	B16	11	A15	10
C	4	B17	3	A16	2
C	18	B18	4	A17	3
C	19	B19	18	A18	4
C	20	B20	19	A19	18
C	21	B21	20	A20	19
C	22	B22	21	A21	20
H	19	B23	18	A22	4
H	20	B24	19	A23	18
H	21	B25	20	A24	19
H	22	B26	21	A25	20
H	23	B27	22	A26	21
C	2	B28	1	A27	3
C	29	B29	2	A28	1
C	30	B30	29	A29	2
C	31	B31	30	A30	29
C	32	B32	31	A31	30
C	33	B33	32	A32	31
H	30	B34	29	A33	2
H	31	B35	30	A34	29
H	32	B36	31	A35	30
H	33	B37	32	A36	31
H	34	B38	33	A37	32
H	1	B39	2	A38	29
H	1	B40	2	A39	29
H	1	B41	2	A40	29
H	2	B42	1	A41	29
H	3	B43	2	A42	1
H	3	B44	2	A43	1
H	4	B45	3	A44	2
H	5	B46	4	A45	3
H	5	B47	4	A46	3
H	6	B48	5	A47	4
H	6	B49	5	A48	4



Con los parámetros geométricos:

Longitud de enlace		Ángulo plano entre tres átomos		Ángulo diedro entre 4 átomos	
B1	1.52683433	A1	110.55881131	D1	168.48543434
B2	1.53503355	A2	113.86891831	D2	52.80895608
B3	1.53024179	A3	112.58306298	D3	-174.16795105
B4	1.52670294	A4	112.02536620	D4	166.71853515
B5	1.52870778	A5	110.47374793	D5	102.87715499
B6	1.49625606	A6	121.81842739	D6	-176.24452875
B7	1.39573322	A7	120.63861025	D7	0.09039012
B8	1.39479526	A8	120.12955475	D8	-0.32502659
B9	1.39290155	A9	119.65846590	D9	0.31291713
B10	1.39565407	A10	120.04039721	D10	4.03815722
B11	1.39138136	A11	119.21001331	D11	-179.78388499
B12	1.09674035	A12	119.89839981	D12	-179.95880065
B13	1.09541320	A13	120.16938715	D13	-179.26013050
B14	1.09493225	A14	119.95763474	D14	-179.64595086
B15	1.09563613	A15	120.32175794	D15	177.59881666
B16	1.09913985	A16	111.91828181	D16	124.58250794
B17	1.50386833	A17	120.99526910	D17	176.95950635
B18	1.39628008	A18	120.78938396	D18	0.23307486
B19	1.39473618	A19	120.04832563	D19	0.00000000
B20	1.39314309	A20	119.63818560	D20	-0.23520390
B21	1.39481985	A21	120.06800519	D21	-2.76105816
B22	1.39248319	A22	119.11010512	D22	-179.81522877
B23	1.09717184	A23	119.92795224	D23	-179.97997360
B24	1.09549299	A24	120.22392974	D24	179.70042366
B25	1.09524057	A25	120.02311138	D25	-179.44456151
B26	1.09566118	A26	119.59201054	D26	124.40425425
B27	1.09654617	A27	110.89598995	D27	111.76586515
B28	1.50503039	A28	120.86601694	D28	178.12637737
B29	1.39637533	A29	120.85569880	D29	-0.06612875
B30	1.39373717	A30	119.99107171	D30	0.72962635
B31	1.39270327	A31	119.62274106	D31	-0.69753492
B32	1.39464365	A32	120.12439287	D32	-2.38365178
B33	1.39201414	A33	119.23318407	D33	179.28503958
B34	1.09782144	A34	119.97492075	D34	-179.87966679
B35	1.09566480	A35	120.23270851	D35	179.36518075
B36	1.09502255	A36	119.95868802	D36	-179.70032459
B37	1.09532132	A37	119.74132209	D37	-179.29988705
B38	1.09706214	A38	110.73600517	D38	60.85100661
B39	1.10629699	A39	110.32015922	D39	-58.43074989
B40	1.10680585	A40	110.76771000	D40	117.41779649
B41	1.10542485	A41	108.02212835	D41	46.87516112
B42	1.10958394	A42	109.76874099	D42	-68.58573365
B43	1.11093930	A43	108.30654141	D43	-64.19253853
B44	1.10961404	A44	107.33523949	D44	63.12350394
B45	1.11249532	A45	110.67953411	D45	-54.65081732
B46	1.11079768	A46	109.25522953	D46	46.84365009
B47	1.10698021	A47	108.49339558	D47	-69.93694094
B48	1.11056718	A48	110.16040441		
B49	1.10802312				



A partir de la geometría optimizada del triestireno sindiotáctico, y con el modo de frecuencias vibracionales (*freq*), es posible, por medio del Gaussian® 03W, poder obtener el espectro IR del triestireno en su forma más estable, y compararlo con su espectro IR teórico: (para la obtención del espectro IR teórico como se presenta a continuación, se hizo uso del programa *The Unscrambler 9.7*). (Se adjunta en anexos los espectros de IR / RAMAN obtenidos teóricamente del triestireno sindiotáctico por ROHF/6-31G, página 77):

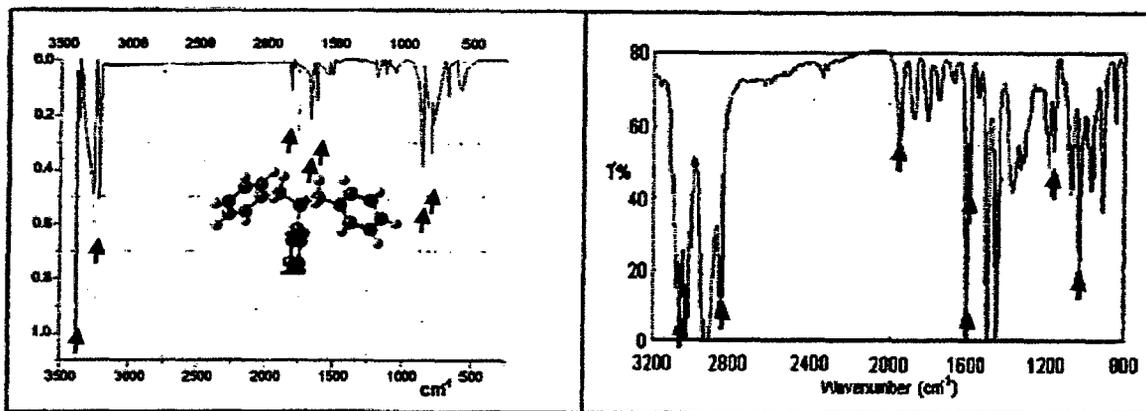


Figura N° 13: Espectro IR calculado para el trímero de conformación sindiotáctico y PS referencial (NPL polystyrene wavenumber QA estándar).

b) Determinación de propiedades conductoras del poliestireno mezclado y dopado

Se realizó la caracterización de la conductividad del poliestireno mezclado con negro de humo, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla N° 03: Resultados de la medición de conductividad del poliestireno mezclado con negro de humo

PS	Negro de Humo	σ (S/cm)
1.00g	0.05g	0.148
1.00g	0.06g	0.200
1.00g	0.07g	0.239
1.00g	0.08g	0.277
1.00g	0.09g	0.333
1.00g	0.10g	0.380
1.00g	0.11g	0.429
1.00g	0.12g	0.514
1.00g	0.13g	0.569
1.00g	0.14g	0.603
1.00g	0.15g	0.626



Procediendo a que la conductividad en el poliestireno obedezca a la ecuación de potencias de la teoría de percolación (ecuación 02):

$$\sigma_{pc} = \sigma_{fg}(\varphi - \varphi_0)^t$$

Extrayéndole el logaritmo decimal a cada miembro, se tiene:

$$\log \sigma_{pc} = \log \sigma_{fg} + t \log(\varphi - \varphi_0)$$

Graficando los puntos de la tabla 03, aplicando logaritmo a los datos, se obtiene:

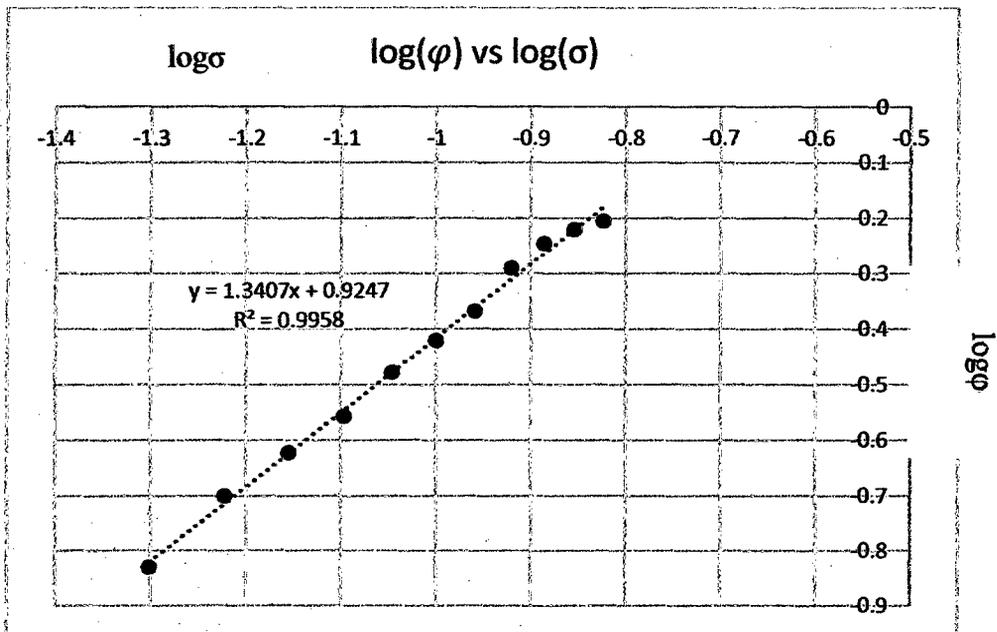


Figura N° 14: Gráfica de log σ vs log φ, valores de la tabla 03

De donde, se hace corresponder:

$$\log \sigma_{fg} = 0.9247 \rightarrow \sigma_{fg} = 8.4081 \text{ S/cm}$$

$$t = 1.3407$$



Se realizó también las mediciones para el PS dopado con rodamina B, los cuales arrojaron valores mayores a $20M\Omega$ de resistencia, lo que con el multímetro convencional no podría medirse experimentalmente.

Se hizo también caracterizaciones de las láminas obtenidas, en FRX y absorción en el IR (Reflectancia total atenuada: ATR), cuyos espectros se muestran a continuación:

Fluorescencia de Rayos X (MiniPal PANalytical MP4):

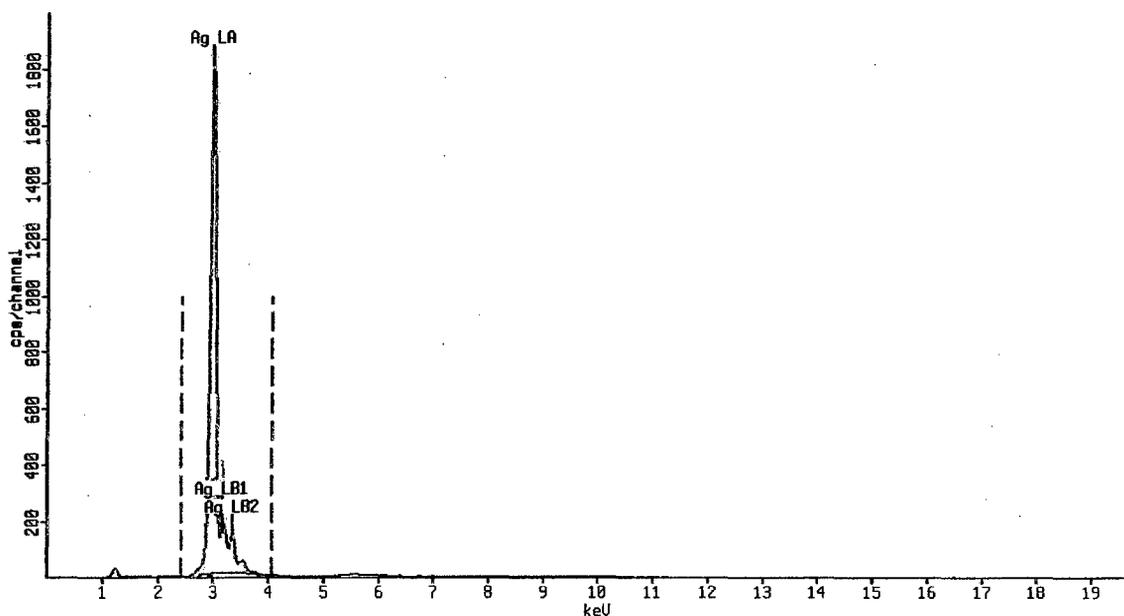


Figura N° 15: Espectro FRX para la lámina de PS mezclado con Negro de Humo



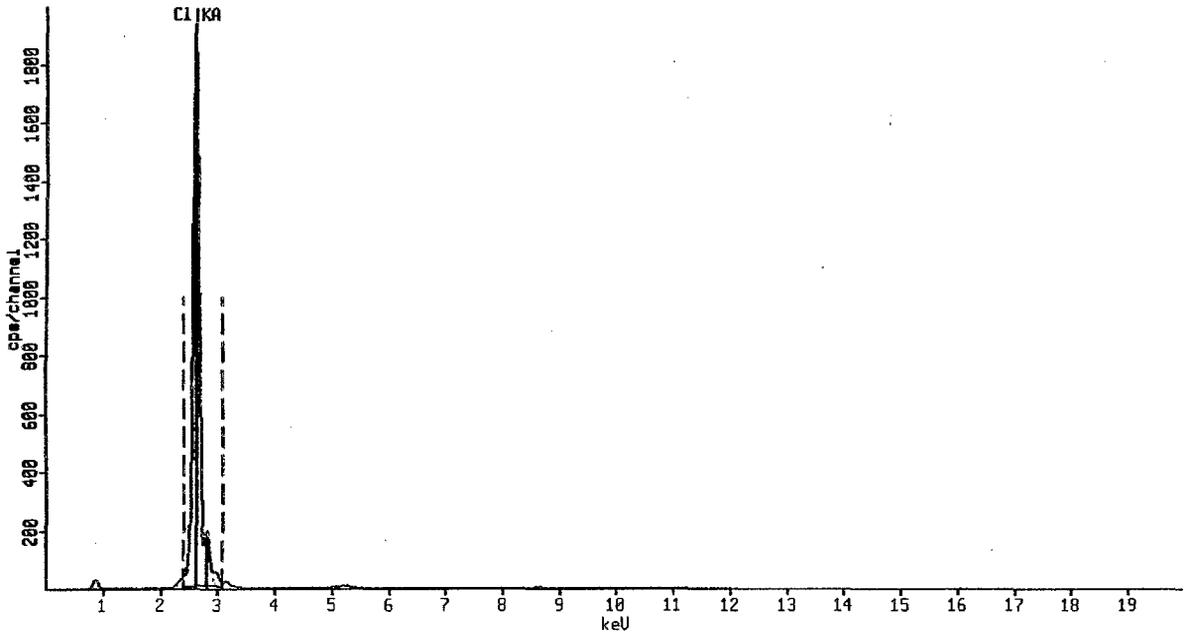


Figura N° 16: Espectro FRX para la lámina de PS dopado con rodamina B

Absorción del IR (Espectrómetro IR ATR)

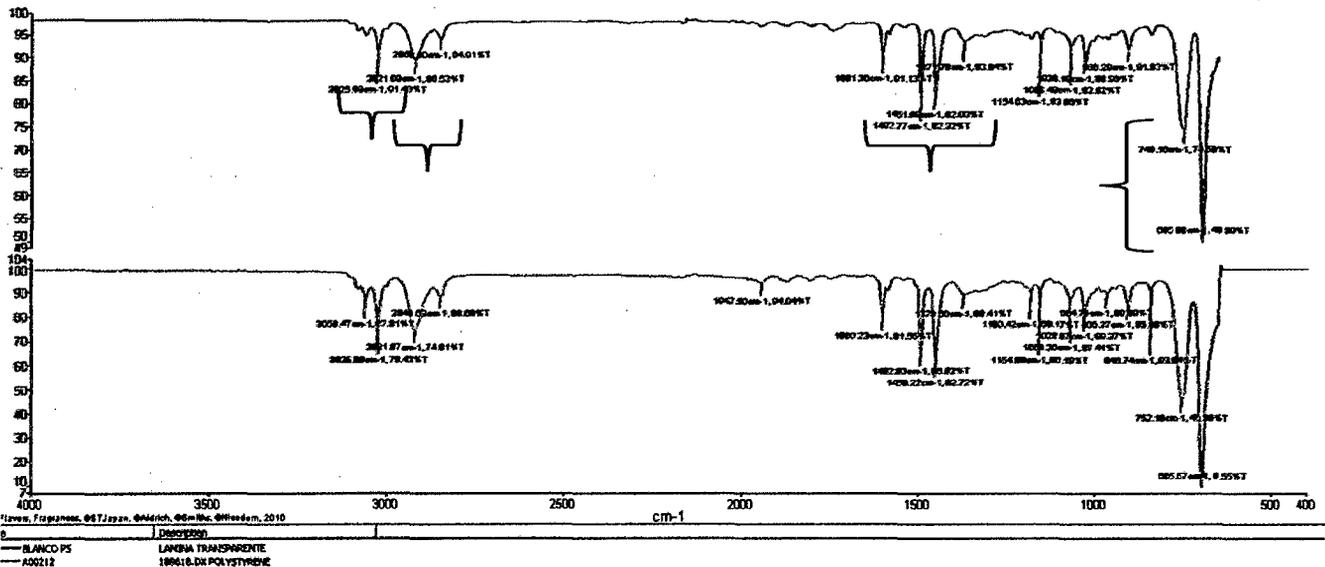


Figura N° 17: Espectro IR para la lámina de PS transparente, comparado con PS estándar

Tabla N° 04: Correspondencia de vibraciones con los picos del IR de la base polimérica PS

3025.93cm ⁻¹	Tensión C-H del anillo aromático
2850.50 cm ⁻¹	Tensión C-H de la cadena alifática
1492.77 , 1451.99 cm ⁻¹	Tensión C-C de la cadena y del anillo
748.16 cm ⁻¹	Cinco H vecinos (anillo aromático monosustituido), deformación fuera del plano CH
695.06 cm ⁻¹	Vibración de deformación del anillo



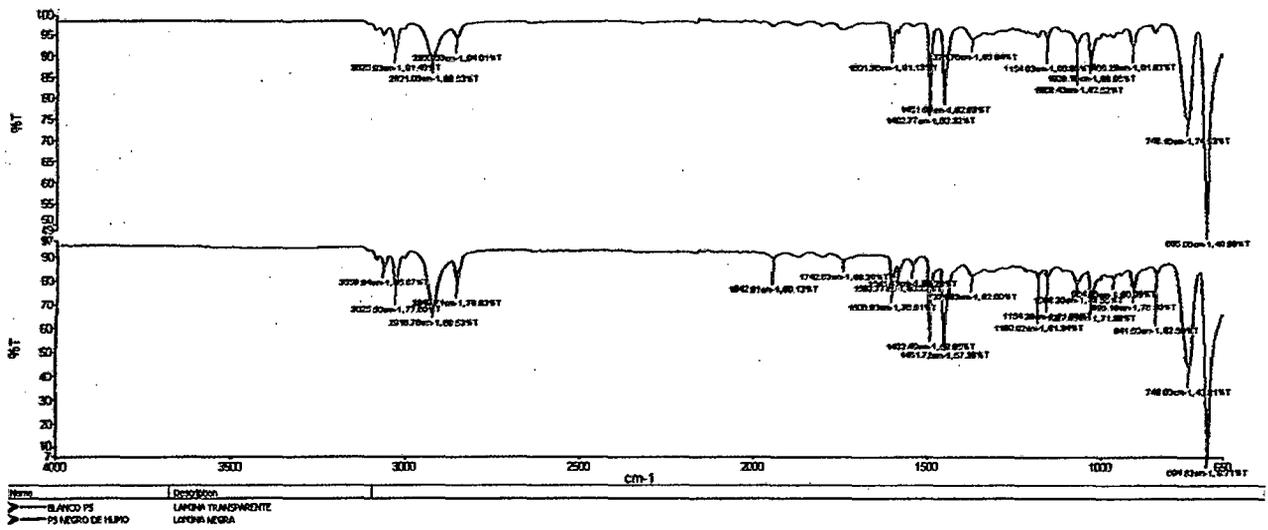


Figura N° 18: Espectro IR para la lámina de PS mezclado con negro de humo, comparado con PS transparente (blanco)

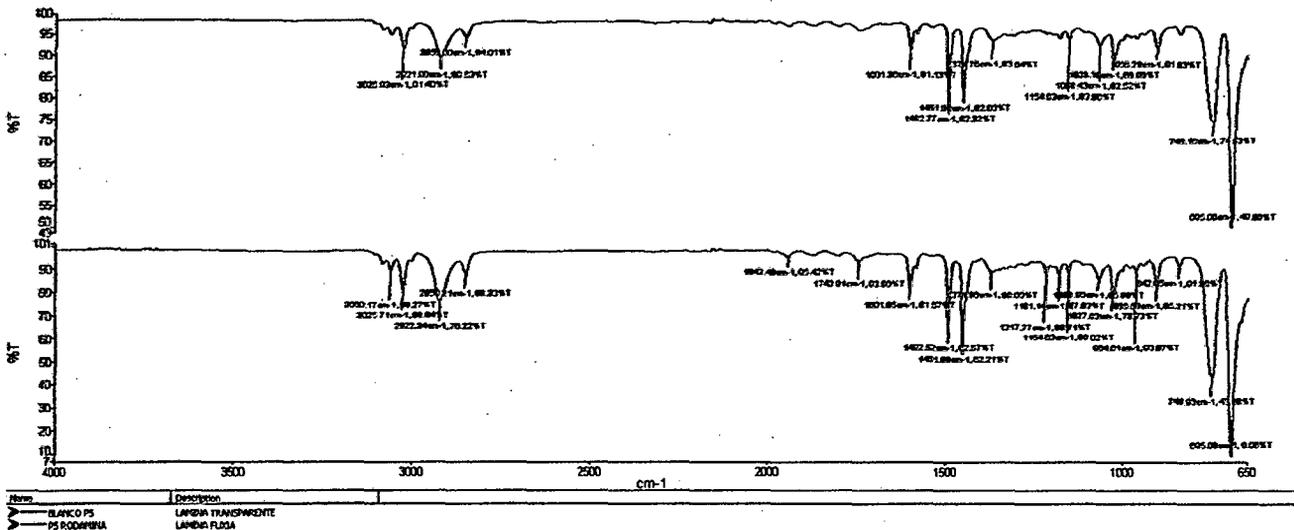


Figura N° 19: Espectro IR para la lámina de PS dopado con rodamina B, comparado con PS transparente (blanco)



Difracción de Rayos X para láminas de PS sólo, mezclado con NH y dopados con Rodamina B

- De la lámina transparente de PS (PS blanco)

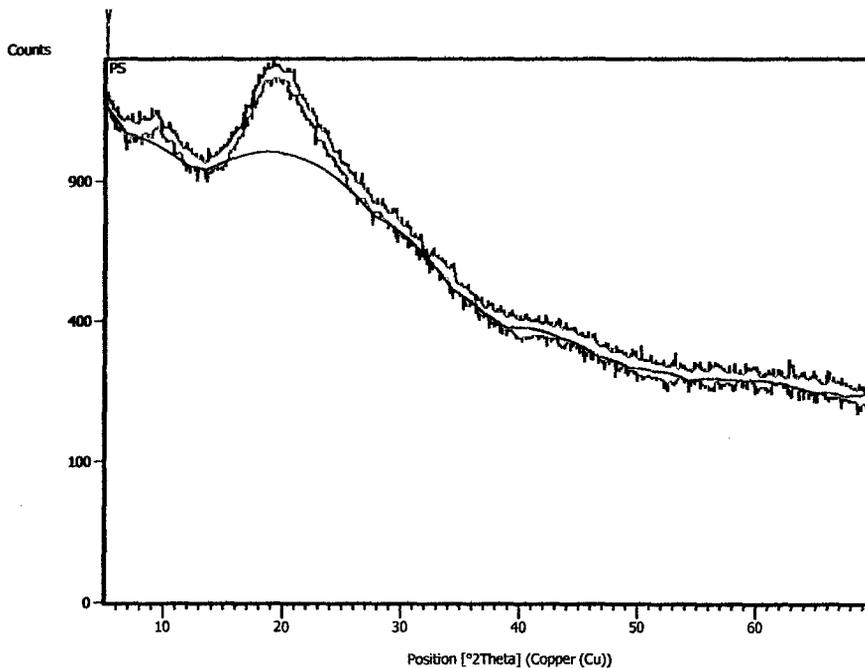


Figura N° 21: DRX del PS blanco.

- De la lámina negras de PS mezclado con negro de humo

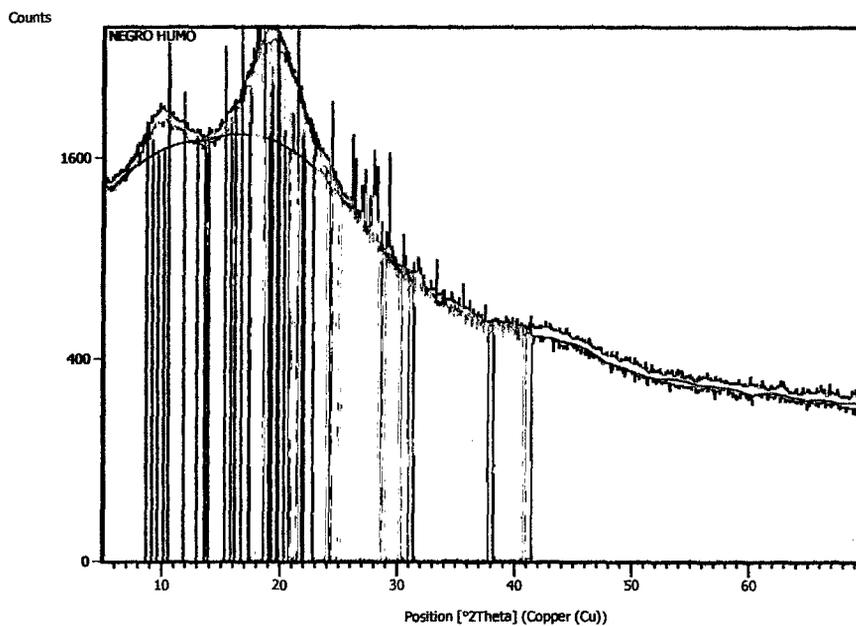


Figura N° 22: DRX del PS mezclado con Negro de Humo.



Tabla N° 05: Concordancia del espectro de DRX de la figura 22, con la biblioteca del equipo

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	98-026-1186	60	Fullerene72 - chlorinated	0.000	1.048	C73 Cl4 S2

- De la lámina fucsia de PS dopado con Rodamina B

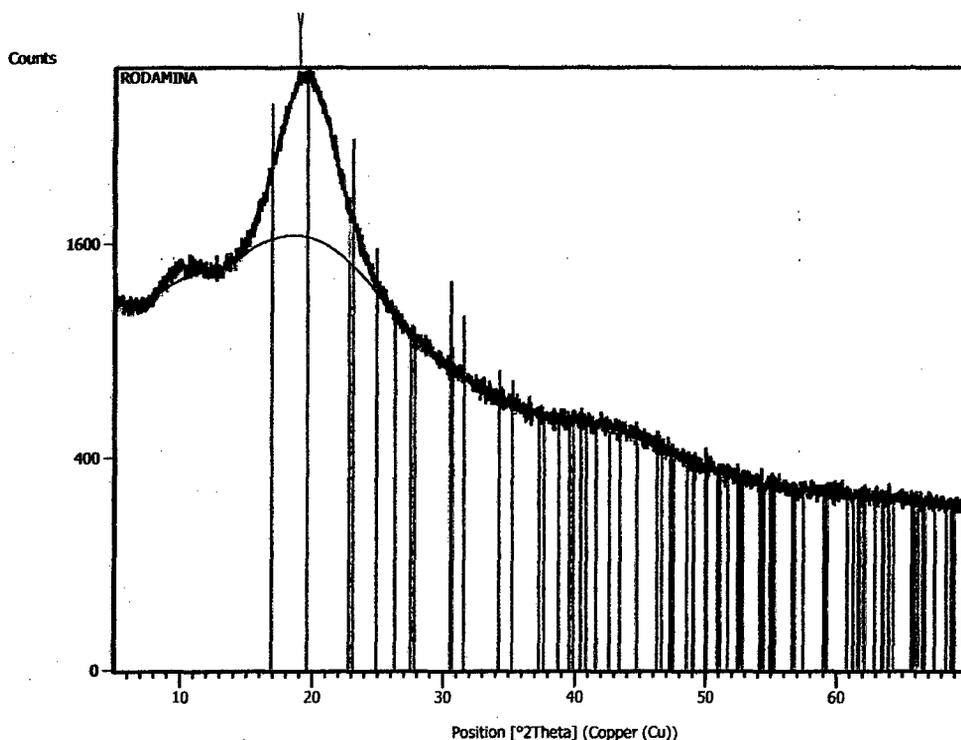


Figura N° 23: DRX del PS dopado con Rodamina B.

Tabla N° 06: Concordancia del espectro de DRX de la figura 23, con la biblioteca del equipo

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	98-003-1543	29	Nitrammite high	0.000	0.910	H4 N2 O3



Microscopía Óptica

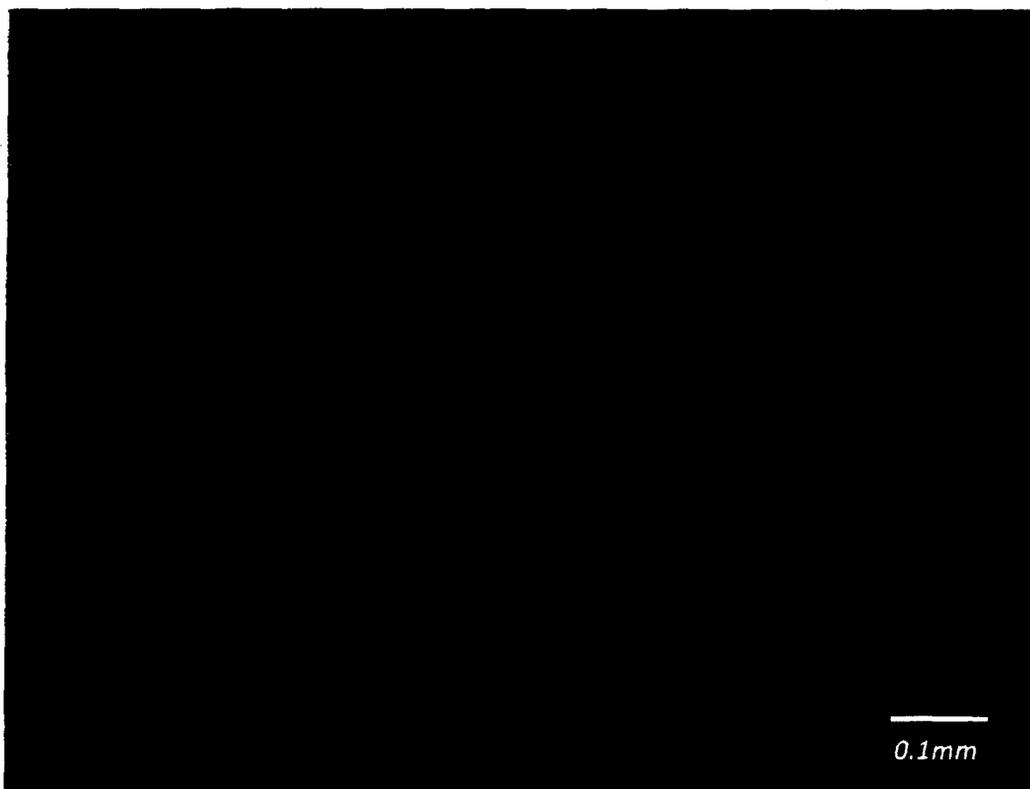


Figura N° 24: Microscopía Óptica del PS dopado con Rodamina B. Aumento $\times 10$



Figura N° 25: Microscopía Óptica del PS dopado con Rodamina B. Aumento $\times 40$



c) Modelo de Conductividad por el Diseño de Superficie de Respuestas

Realizado el procedimiento de la matriz diseño mostrada en la tabla 01, y usando un multímetro Automotriz Digital ES 480A, se obtuvo los siguientes datos de conductividad:

Tabla N° 07: Respuestas obtenidas en el diseño de experimentos

OrdenEst	Poliestireno	Negro de Humo	σ (S/cm)
1	0.5	0.05	0.400
2	1	0.05	0.150
3	0.5	0.1	0.900
4	1	0.1	0.400
5	0.3964466	0.075	0.846
6	1.1035534	0.075	0.240
7	0.75	0.0396447	0.164
8	0.75	0.1103553	0.636
9	0.75	0.075	0.400
10	0.75	0.075	0.400

Realizando sobre estos datos una comparación entre el modelo lineal y el modelo cuadrático, para así elegir el modelo que mejor describa la experiencia, se tiene:

Tabla N° 08: Comparación entre los ajustes de Modelo lineal y modelo cuadrático en el diseño de compuesto central

Modelo	R-Cuad.	R-Cuad. (pred.)	R-Cuad. (ajustado)
Lineal	92.63%	90.52%	83.59%
Cuadrático	99.60%	97.17%	99.11%

Por la tabla N°08 se concluye que, el modelo que mejor se ajusta a la experiencia realizada es el modelo cuadrático, por lo que se continuará haciendo el análisis respecto al modelo señalado.

Haciendo el análisis del DOE, con ayuda del Minitab, se obtiene los siguientes resultados:

Regresión de superficie de respuesta: Respuesta vs. Poliestireno, Negro de Humo

El análisis se realizó utilizando unidades codificadas.

Coefficientes de regresión estimados de Respuesta

Término	Coef	EE del coef.	T	P
Constante	0.399970	0.017543	22.800	0.000
Poliestireno	-0.200873	0.008771	-22.901	0.000
Negro de Humo	0.177066	0.008771	20.187	0.000



Poliestireno*Poliestireno	0.069190	0.011603	5.963	0.004
Negro de Humo*Negro de Humo	-0.002232	0.011603	-0.192	0.857
Poliestireno*Negro de Humo	-0.062494	0.012405	-5.038	0.007

S = 0.0248090 PRESS = 0.0175072
 R-cuad. = 99.60% R-cuad. (pred.) = 97.17% R-cuad. (ajustado) = 99.11%

Análisis de varianza de Respuesta

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	CM Ajust.	F
Regresión	5	0.616816	0.616816	0.123363	200.43
Lineal	2	0.573617	0.573617	0.286808	465.99
Poliestireno	1	0.322799	0.322799	0.322799	524.46
Negro de Humo	1	0.250818	0.250818	0.250818	407.51
Cuadrado	2	0.027577	0.027577	0.013789	22.40
Poliestireno*Poliestireno	1	0.027555	0.021884	0.021884	35.56
Negro de Humo*Negro de Humo	1	0.000023	0.000023	0.000023	0.04
interacción	1	0.015622	0.015622	0.015622	25.38
Poliestireno*Negro de Humo	1	0.015622	0.015622	0.015622	25.38
Error residual	4	0.002462	0.002462	0.000615	
Falta de ajuste	3	0.002462	0.002462	0.000821	*
Error puro	1	0.000000	0.000000	0.000000	
Total	9	0.619278			
Fuente	P				
Regresión	0.000				
Lineal	0.000				
Poliestireno	0.000				
Negro de Humo	0.000				
Cuadrado	0.007				
Poliestireno*Poliestireno	0.004				
Negro de Humo*Negro de Humo	0.857				
interacción	0.007				
Poliestireno*Negro de Humo	0.007				
Error residual					
Falta de ajuste	*				
Error puro					
Total					

Coefficientes de regresión estimados de Respuesta utilizando datos en unidades no codificadas

Término	Coef
Constante	0.511566
Poliestireno (PS)	-1.71411
Negro de Humo (NH)	15.1175
Poliestireno*Poliestireno	1.10703
Negro de Humo*Negro de Humo	-3.57107
Poliestireno*Negro de Humo	-9.99900

Obteniéndose así, la ecuación matemática que gobierna el fenómeno de nuestro diseño de experimentos del modelo de conducción del PS mezclado con Negro de Humo:

$$\sigma = 0.511566 - 1.71411PS + 15.1175NH + 1.10703PS^2 - 3.57107NH^2 - 9.99900PS \times NH$$



De estos datos, se puede observar el comportamiento del experimento por medio de su *superficie de respuestas*, que es la superficie ploteada de la ecuación de regresión antes presentada:

Gráfica de superficie de Respuesta vs. Negro de Humo, Poliestireno

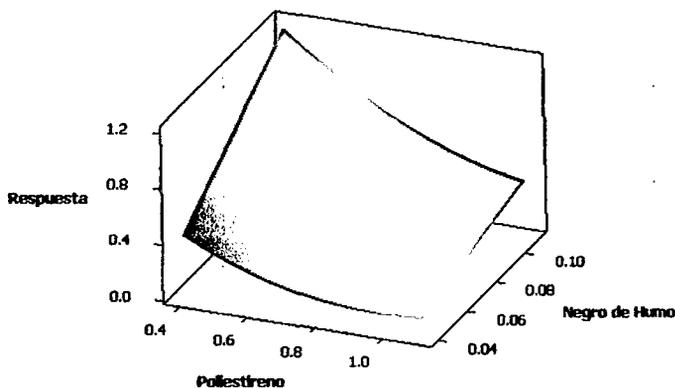


Figura N° 26: Superficie de respuesta del DOE realizado en el presente trabajo.

Y su superficie por capas, esto es, la gráfica de contorno del experimento es:

Gráfica de contorno de Respuesta vs. Negro de Humo, Poliestireno

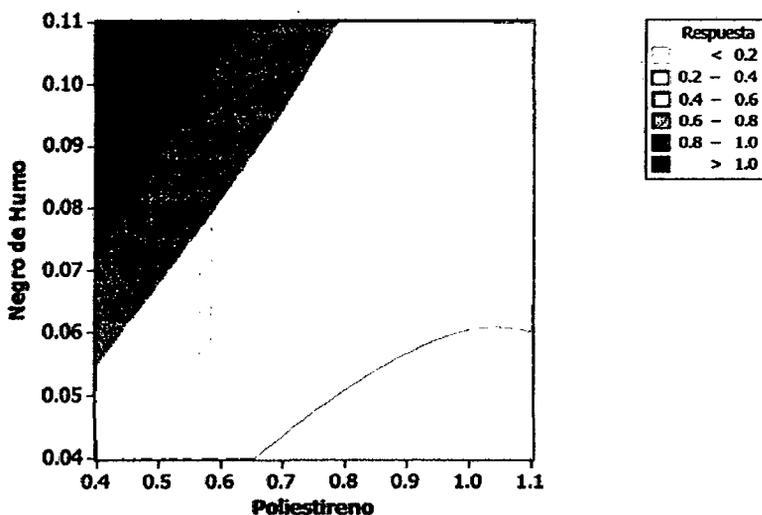


Figura N° 27: Gráfica de contornos del DOE realizado en el presente trabajo.



Análisis de error:

Se contrasta los valores obtenidos en el laboratorio con los valores esperados según el modelo descrito:

Tabla N° 09: Tabulación de diferenciación (en % error) entre los datos experimentales obtenidos y los resultados esperados según modelo matemático

NH	PS	%	Teo	experimental	error
0.05	0.5	10.0%	0.42824083	0.4	7%
0.05	1	5.0%	0.15148333	0.15	1%
0.1	0.5	20.0%	0.9073578	0.9	1%
0.1	1	10.0%	0.3806253	0.4	5%
0.075	0.3964466	18.9%	0.82242473	0.846	3%
0.075	1.1035534	6.8%	0.25427149	0.24	6%
0.0396447	0.75	5.3%	0.14509845	0.164	13%
0.1103553	0.75	14.7%	0.64591261	0.636	2%
0.075	0.75	10.0%	0.39996936	0.4	0%
0.075	0.75	10.0%	0.39996936	0.4	0%

Verificación del modelo propuesto:

Se realizan 3 corridas experimentales para ver la potencia de reproducción del modelo matemático propuesto, en 3 niveles distintos (bajo, intermedio y alto), contemplando como rango de trabajo de 0 a 10% W/W de NH/PS:

Tabla N° 10: Verificación del modelo respecto al modelado matemático

NH	PS	%	Teo	experimental	error
0.05	0.5	10.0%	0.42824083	0.395	8%
0.05	1	5.0%	0.15148333	0.156	3%
0.025	1	2.5%	0.03021658	0.033	9%



DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

a) Determinación de la Tacticidad del Poliestireno

El conjunto de funciones de base para la determinación del mínimo de energía ha sido el **6-31G**. Para completar los cálculos más extensos, se ha utilizado el método semiempírico PM3 implementado en HyperChem.

En la tabla 02, se muestra que las estructuras correspondientes a los mínimos de energía, están relacionadas a las conformaciones sindiotácticas. Aun cuando en un comienzo, parecía que se podía encontrar conformaciones más estables dentro del grupo de las isotácticas o atácticas propuestas en la figura 12, ahora se ve que en fase gaseosa las sindiotácticas muestran una alta estabilidad.

En una síntesis experimental podría pensarse en la presencia de estas configuraciones, situación que no es así, ya que los polímeros comerciales de PS son atácticos, amorfos y rígidos. Recién en los últimos años se han desarrollado métodos de obtención de polímeros sindiotácticos, los que presentan propiedades muy interesantes tales como en cristalinidad, alto punto de fusión (alrededor de 543K) y otras por lo que han recibido la denominación de “polímeros del futuro”.

Para fines complementarios, se ha obtenido un espectro Infra Rojo para uno de los trímeros. El método utilizado fue ROHF/6-31G. En dicho espectro se observan las frecuencias características para el estireno, el que puede ser verificado en el espectro referencial, junto al calculado (figura 13) del poliestireno. El ensanchamiento de las



bandas, la amplitud de los picos y desplazamientos, denotan una alta superposición debido a la gran cantidad de monómeros que el PS contiene.

b) Determinación de propiedades conductoras del poliestireno mezclado y dopado

En los resultados observados, en la figura N°14, el poliestireno mezclado con negro de humo muestra que, los valores experimentales se ajustan bien a un modelo lineal y que además, al definir una recta, se obtiene el parámetro de potencias igual a 1.3407, lo cual las referencias no concuerdan con ello. Según la referencia, el t está en un rango de 1.5 – 2.0

[17]

Se observó en las láminas del PS mezclado con NH (figuras N° 24 y 25), que se forman especies de grumos, los cuales en una primera instancia se pensó que se debía a la rápida volatilización del cloroformo en el secado de las láminas de PS mezclado. Sin embargo, al hacer el cambio de solvente, de cloroformo al xilol, y con ello se garantiza una volatilización más pausada y uniforme, igual se vio la presencia de grumos, los cuales al verlos por estereoscopio, se observan huecos vacíos, los cuales dificultan en gran medida la conductividad de la lámina obtenida, no pudiendo confiar en los valores reportados en esta tesis.

Este factor de formar grumos se debe a que el negro de humo forma especies de *copos*, los cuales se deben principalmente a la obtención de este negro de humo: se obtuvo a partir de diesel 2, el cual, es bajo en parafina. El diesel 2 es una mezcla del diesel puro (diesel 1) con kerosene, por lo que sería más recomendable trabajar con este último.



También se ve que, las propiedades eléctricas del PS mezclado con NH tienen un comportamiento anómalo al de la referencia, pues se ve que el carbono que se aloja en la matriz polimérica del de escala nanométrica (ver tabla 05), según el análisis de DRX, pues como se sabe, el material a escala nano presenta propiedades diferentes a la escala macro.

No fue posible la caracterización de conductividad del PS dopado con Rodamina B, pues esta presentaba una alta resistencia de más de $20\text{M}\Omega$ (baja conductividad), por lo que el multímetro no lo pudo registrar. Para poder determinar su conductividad eléctrica, se requiere un circuito de potencial variable. Y para ver el tipo de semiconductor (*n* o *p*), se requiere medir la capacidad rectificadora con un osciloscopio.

El espectro de IR de nuestro PS blanco (PS laminar proveniente únicamente del tecnopord) se compara muy bien con el espectro de PS estándar, utilizado para calibrar el espectrómetro IR. La comparación del espectro IR del PS mezclado con negro de humo con el blanco, si bien es cierto presenta el mismo perfil, hay un aumento de intensidad de su espectro, en la zona de los 3000cm^{-1} , lo cual se debe a la mayor vibración existente por el aumento de carbono del negro de humo, sobre la estructura del poliestireno. En la comparación del Espectro IR del PS dopado con rodamina, con la referencia del blanco, se ve que posee el mismo perfil del poliestireno, pero con unas crecientes intensidades en la zona dactilar del espectro (aproximadamente en 1500cm^{-1} , por lo que se hace el acercamiento en la figura 19, y en la zona de los 2000cm^{-1}), esto se debe a la partición de los radicales aromáticos que posee la rodamina B en su estructura:



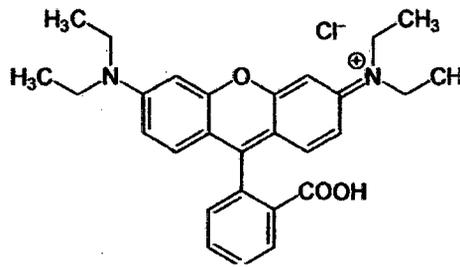


Figura N° 28: Estructura de la Rodamina B.

Aun cuando a simple vista los espectros IR parecen ser muy parecidos, los espectros de FRX de las películas de PS mezcladas con negro de humo y dopadas con rodamina B, respectivamente, demuestran un cambio: por un lado el espectro de la lámina con NH presenta solo el pico de Ag (que proviene del electrodo que se usa en esta lectura, y siempre aparece), mientras que la lámina con rodamina presenta el pico característico del cloro, puesto que en la estructura de la Rodamina B posee este ión (figura 28).

c) *Modelo de Conductividad por el Diseño de Superficie de Respuestas*

De la ecuación de regresión matemática hallada para nuestro diseño de experimentos para la conductividad eléctrica del poliestireno mezclado con negro de humo:

$$\sigma = 0.511566 - 1.71411PS + 15.1175NH + 1.10703PS^2 - 3.57107NH^2 - 9.99900PS \times NH$$

De esta ecuación y del análisis de varianza mostrada en los resultados experimentales, se puede observar, que los factores más influyentes en la experimentación son la cantidad de negro de humo utilizado y el efecto de interacción de la cantidad de negro de humo con la cantidad de poliestireno (la relación de masa NH/PS), y los de efecto insignificante sería, sobre todo, el efecto de la cantidad de PS.



Se observa en las gráficas de contorno y superficie de respuesta (figuras N° 26 y 27) el comportamiento no lineal de la experimentación, sino más bien la dependencia cuadrática del modelo, la cual se ve reflejada en la ecuación de regresión mostrada.

De la gráfica de contorno y superficie de respuesta se observa también que la zona óptima de la experimentación está en la zona donde hay más baja concentración de poliestireno y más alta concentración de negro de humo (mayor porcentaje de NH sobre PS), lo cual es lógico, puesto que el NH ayuda en la conductividad del electrón dentro de la lámina polimérica.

Además se ve que el modelo responde satisfactoriamente (con un margen de error en promedio menor al 10%) la predicción de los datos reales de conducción obtenidos en el laboratorio.

En la verificación también se ve que el modelo ha predicho satisfactoriamente los valores esperados en láminas NH/PS, en el rango de trabajo menor a 10% W/W.

CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se obtuvo un modelo de poliestireno conductor, el cual se pudo lograr en cierto grado, al ser mezclado con negro de humo, aun cuando haya presentado problemas por formar copos de NH en la estructura laminar del poliestireno. Se pudo determinar el parámetro de potencias, $t = 1.3407$. No se pudo determinar la conductividad del poliestireno dopado con rodamina B, por tener esta lámina una alta resistencia (mayor a $20M\Omega$).



- Se pudo verificar que la identidad polimérica de la matriz no se ha perdido en la experimentación (por medio de los espectros IR – Fig N°28), solo que estas han aumentado la intensidad de vibraciones moleculares, por los aditivos que se usaron: Negro de humo y rodamina B.
- Se pudo determinar además la superficie de respuestas del experimento realizado (Fig N°34), el cual responde a la siguiente ecuación de regresión:

$$\sigma = 0.511566 - 1.71411PS + 15.1175NH + 1.10703PS^2 - 3.57107NH^2 - 9.99900PS \times NH$$

Este modelo presenta un error no mayor al 10% respecto a los resultados experimentales obtenidos.

La superficie de respuesta en 3D muestra que la zona de máxima conducción corresponde a las de mayor cantidad de negro de humo y menos cantidad de poliestireno.

No se pudo obtener la ecuación de regresión para poliestireno dopado con rodamina B, por no tener datos experimentales de la conductividad, pues la resistencia superó los 20MΩ. Esto debido a que la rodamina B muestra un carácter semiconductor.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANDRÉS COCHA, RAÚL QUIJADA, RODRIGO SOTO, SERGIO RICA Y MAURICIO E. PILLEUX. *Percolación eléctrica en matrices 2-D y 3-D de materiales compuestos aislantes con una fase conductora*. CONAMET/SAM-Simposio Materia 2002, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Beauchef 850, Santiago 651126, Chile.
- [2] O. ORTIZ DÍAZ, J. ALBINO AGUILAR, L.D. LÓPEZ CARREÑO, F. PÉREZ, J. ROA-ROJAS, D.A. LANDÍNEZ TELLEZ. *No universalidad del transporte eléctrico en compósitos YSr_2SbO_6 - $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Revista Colombiana de Física, Vol. 35, No. 2, 2003. Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia.
- [3] Callister Jr., W.D., *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*, 2ª Edición. John Wiley & Sons (2005).
- [4] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. y Smalley, R. E., *C-60 Buckminsterfullerene*; *Nature*, 318 (1985) 162-163.
- [5] Kratschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. y Huffman, D. R., *Solid C-60 - A New Form of Carbon*; *Nature*, 347 (1990) 354-358.
- [6] Iijima, S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon; *Nature*, 354 (1991) 56-58.



- [7] Shirakawa, H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K. y Heeger, A. J., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*; Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1977) 578-580.
- [8] Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C. y Macdiarmid, A. G., *Electrical conductivity in doped polyacetylene*; Physical Review Letters, 39 (1977) 1098-1101.
- [9] DR. JUAN SAVATIER CADALZA, *Apuntes de Clases del Curso FísicoQuímica de los Polímeros*, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2011-I
- [10] MORCILLO, JESÚS, *Temas básicos de química*, 2da edición, Alhambra Universidad: 631-632, 1989
- [11] MORTON, P. L. et al. *John Robert Woodyard, Ingeniero eléctrico: Berkeley*. Universidad de California: En memoria. 1985.
- [12] Kratschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. y Huffman, D. R., *Solid C-60 - A New Form of Carbon*; *Nature*, 347 (1990) 354-358.
- [13] SAMUEL Á JARAMILLO FLÓREZ. *La teoría de la percolación aplicada a las predicciones cualitativas de los procesos biológicos*. Departamento de Ciencias Básicas, Universidad de Medellín, Colombia.



- [14] ANDRÉS COCHA, RAÚL QUIJADA, RODRIGO SOTO, SERGIO RICA Y MAURICIO E. PILLEUX. *Percolación eléctrica en matrices 2-D y 3-D de materiales compuestos aislantes con una fase conductora*. CONAMET/SAM-Simposio Materia 2002, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Beauchef 850, Santiago 651126, Chile.
- [15] Callister Jr., W.D., *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*, 2ª Edición. John Wiley & Sons (2005).
- [16] O. ORTIZ DÍAZ, J. ALBINO AGUILAR, L.D. LÓPEZ CARREÑO, F. PÉREZ, J. ROA-ROJAS, D.A. LANDÍNEZ TELLEZ. *No universalidad del transporte eléctrico en compósitos YSr_2SbO_6 - $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Revista Colombiana de Física, Vol. 35, No. 2, 2003. Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia.
- [17] CHRISTOPHER J CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, Editorial WILEY, Segunda edición, England 2009, pág.1 – 4.
- [18] A. LEACH, LONGMANS, *Molecular Modelling. Principles and Applications*, Londres, 1996
- [19] NICOLAS, I.; MARÍN, E.; CASTRO, F. Y MIRANDA, *Algunos aspectos básicos de la química computacional*. Comité editorial. México. 2006.
- [20] DIEZ, M. Y VERA, R., *Cálculos de frecuencia*, 1998.



[21] LINK, S.; EL-SAYED, M. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2003, 54, 331.

[22] BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, New York; Wiley, 1983.

[23] Callister Jr., W.D., *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*, 2ª Edición. John Wiley & Sons (2005).

[24] JULIO CÉSAR BAZÁN, *Química del Sólido*, Serie de Química, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, año 1984

[25] LESLEY SMART Y ELAINE MOORE, *Química del Estado Sólido*, Addison-Wesley Iberoamericana, única edición, año 1995.

[26] BILLMEYER W. FRED., *Ciencia de los Polímeros*, Editorial Reverté S.A., España, año 1978.

[27] BERTRAN RUSCA, JOAN & BRANCHADELL GALLO, VICEN, *Química Cuántica: Fundamento y Aplicaciones Computacionales*, Editorial SINTESIS, Madrid – España, Año 2002.

[28] N.K. SRIVASTAVA, R.M. MEHRA; *Study of the electrical properties of polystyrene-foliated graphite composite*, Materials Science-Poland, Vol. 27, Nro 1, 2009, pag 114.



- [29] LEVINE, IRA. *Química Cuántica*, Editorial: Prentice – Hall, 5ta. Edición, año 2002.
- [30] JUAN CARLOS PANIAGUA. *Química Cuántica*, Barcelona, Año 1989.
- [31] FRANK JENSEN, *Introduction to computational chemistry*, Editorial Wiley, 2da edición, año 2007.
- [32] FRISCH M.J., TRUNCKS G.W., SCHLEGEL H.B., et al. *Gaussian 98W*, Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1998).
- [33] BERTRAN RUSCA, JOAN & BRANCHADELL GALLO, VICEN, *Química Cuántica: Fundamento y Aplicaciones Computacionales*, Editorial SINTESIS, Madrid – España, Año 2002. Pag 173 – 179.



ANEXOS

I. Comparación de energías optimizadas en los cálculos ab-initio (Hartree-Fock) y aproximación del método semiempírico (PM3)

Tabla N° 11: Valores de energía de optimización de unidades de estireno sindiotácticas

	ab-initio				semiempirico	
	3-21G (Kcal/mol)	tiempo	6-31G (Kcal/mol)	tiempo	PM3 (Kcal/mol)	tiempo
Estireno	-1719.38	52seg	-1744.97	1min 15seg	-8074.05	6seg
Diestireno	-3302.82	4min 49seg	-3364.69	7min 5seg	-15155.31	12seg
Triestireno	-5122.40	20min23seg	-5138.76	32min42seg	-23229.83	21seg

Cabe señalar que los valores presentados no pueden ser comparados directamente, pues el método de Hartree-Fock determina la energía estructural de la geometría dada, mientras que el método semiempírico determina la energía de formación de dicha estructura. Ambos resultados son válidos, pues debido a que cada método tiene su propio algoritmo, los valores presentados son los mínimos de acuerdo al algoritmo utilizado.

II. Espectros de vibración IR / RAMAN obtenidos por el método Hartree-Fock con ROHF/6-31G

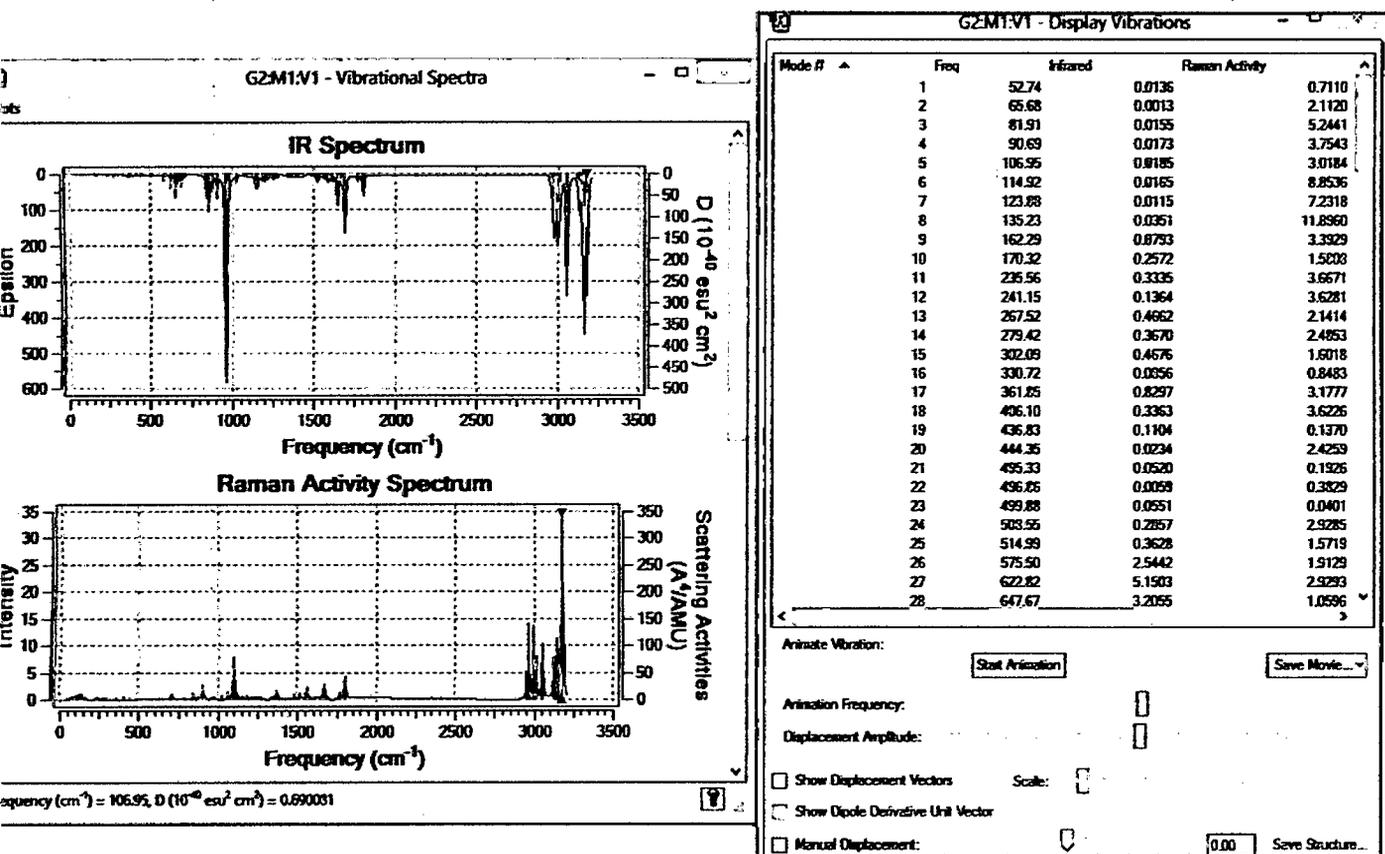


Figura N° 29: Espectros vibracionales IR/RAMAN para el triestireno sindiotáctico por el método ROHF/6-31G

