

00521
104

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**SIMULACION POR COMPUTADORA DE
SISTEMAS FLUIDOS EN MEDIOS POROSOS:
ESTUDIOS TERMODINAMICOS, DINAMICOS
Y ESTRUCTURALES.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

EDGAR NUÑEZ ROJAS

MEXICO, D. F.

2003



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

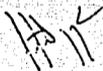
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

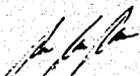
JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. Miguel Antonio Costas Basín
Vocal: Prof. Luis Alberto Vicente Hinestrosa
Secretario: Prof. Héctor Domínguez Castro
1er sup.: Profra. Eugenia Corvera Poiré
2do sup.: Profra. Maria Angelina Torres Ledesma

Tesis desarrollada en el Instituto de Química,
en el Departamento de Físicoquímica.



Asesor: Dr. Héctor Domínguez Castro



Sustentante: Edgar Núñez Rojas

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Edgar Núñez Rojas

FECHA: 21/1/03

FIRMA: [Handwritten Signature]

*A mi madre y hermanos
Al Dr. Héctor Domínguez
Al Dr. Orest Pizio
Y a quién deja sentir su presencia.*

Indice

1	Resumen.	3
2	Introducción.	6
2.1	Aspectos generales.	6
2.2	Objetivo.	9
2.3	Potencial Lennard-Jones.	9
2.4	Técnicas de simulación.	13
2.4.1	Radio de Corte.	15
2.4.2	Monte Carlo.	18
2.4.3	Dinámica Molecular.	20
2.4.4	Unidades reducidas.	24
3	Metodología y modelo.	25
4	Estructura de la matriz.	33
4.1	Distribución del volumen del poro.	33
4.2	Dependencia de las estructuras porosas con la temperatura.	44
4.2.1	Análisis de los cúmulos de partículas en la matriz.	47
5	Porosidad de la matriz.	52
5.1	Sistemas con interacciones electrostáticas.	53

5.2	Sistemas sin interacciones electrostáticas.	56
6	Difusión.	61
6.1	Desplazamientos.	61
6.2	El coeficiente de difusión.	65
7	Conclusiones y trabajo a futuro.	72
7.1	Conclusiones.	72
7.2	Trabajo a futuro.	76

Capítulo 1

Resumen.

Realizamos una serie de simulaciones mediante el método de Dinámica Molecular utilizando interacciones electrostáticas de Coulomb e interacciones Lennard-Jones entre partículas para crear sistemas porosos. Los sistemas porosos fueron preparados mediante dos distintos procedimientos. En ambos procedimientos se estableció el número de partículas de tal forma, que siempre tuviesemos sistemas eléctricamente neutros.

El primer procedimiento consistió en colocar dentro de una caja de simulación un conjunto de partículas que interactuaban con un potencial dado. Después de terminada la simulación y una vez alcanzada la estabilidad en la energía potencial este conjunto de partículas y su configuración final son consideradas como la matriz porosa. El segundo procedimiento consistió en utilizar una mezcla binaria formado por dos tipos de partículas, las partículas que van a formar la matriz porosa, y las partículas substrato, que serán removidas una vez concluida la simulación.

Estudiamos estos sistemas en términos de su porosidad, de su distribución de volúmenes de poro y de la formación de cúmulos. Los resultados de estos estudios mostraron que la porosidad de los sistemas aumenta cuando la temperatura de preparación disminuye. Por otro lado, en los sistemas preparados con partículas

substrato la porosidad fue menor que en los sistemas sin substrato. Sin embargo, a temperaturas altas esta tendencia disminuye, de tal forma que a una temperatura y una densidad de matriz altas la porosidad que presentó el sistema preparado con substrato, fue incluso mas alta que la que presentó el sistema preparado sin substrato. El análisis de la distribución de los tamaños del volumen de las cavidades en los sistemas porosos mostró resultados semejantes a los de la porosidad. El volumen máximo que presentaron las matrices preparadas sin substrato fue el más alto, pero esta tendencia disminuyó a temperaturas de preparación y densidades de matriz altas. El volumen máximo, es el volumen de poro mas grande que presenta un sistema poroso. Determinamos, por lo tanto, el comportamiento de la estructura de los sistemas porosos en función del método de preparación, la densidad de la matriz y la temperatura de preparación.

Finalmente, investigamos la difusión de un fluido a distintas condiciones inmerso en los sistemas porosos. El coeficiente de difusión disminuye conforme la densidad del fluido aumenta sin importar el procedimiento mediante el cuál haya sido preparado el sistema poroso. Los resultados mostraron que en los sistemas preparados con partículas substrato el coeficiente de difusión es menor que en aquellas simulaciones realizadas en matrices preparadas sin partículas substrato. Realizamos simulaciones de un fluido inmerso en una matriz porosa a distintas temperaturas y densidades del fluido para conocer la influencia de la temperatura en el coeficiente de difusión del fluido. El resultado de estas simulaciones muestra que cuando la temperatura de simulación disminuye el coeficiente de difusión también disminuye.

Preparar los sistemas porosos utilizando interacciones electrostáticas además de interacciones Lennard-Jones tiene como justificación, tratar de llevar las simulaciones a casos particulares en los cuáles, exista una interacción electrostática de Coulomb. Algunos ejemplos pueden ser: sales fundidas, la ionización de sales en agua, disoluciones electrolíticas, mezclas de electrolitos, etc. En estas simulaciones,

el sistema poroso interactúa con el fluido inmerso en él, por medio de un potencial de Coulomb y un potencial de Lennard-Jones, es decir, la carga electrostática de las partículas de fluido, interactúa con la carga electrostática de las partículas de la matriz. Esto es parecido a lo que algunos materiales porosos tales como la zeolita conocida como Faujasita X, tienen como característica, la cuál consiste de una red de poros y canales con diversas variaciones de volumen y conectividad; esto determina sus propiedades macroscópicas, como capacidad de intercambio iónico y volumen accesible a moléculas orgánicas [1].

Este trabajo puede ser considerado como una introducción a este tipo de investigaciones posteriores.

Capítulo 2

Introducción.

2.1 Aspectos generales.

Desde hace tiempo ha existido un interés, tanto desde el punto de vista científico como desde el punto de vista industrial, por conocer el comportamiento de un fluido inmerso en un material poroso.

Diferentes experimentos, a lo largo de los últimos años, han mostrado que un fluido confinado en sistemas de poros pequeños (zeolitas, microporos, etc) sufre una transformación de sus propiedades, tanto termodinámicas como dinámicas [2]. Consideramos poros pequeños aquellos con tamaños comparables con las dimensiones de los diámetros moleculares del fluido. Particularmente se ha observado como el diagrama de fase del fluido confinado se modifica con respecto al del bulto. Esto significa que las líneas de coexistencia del sistema confinado se encuentran en puntos desplazados con respecto a los puntos del mismo sistema en bulto.

Es útil decir que varios de estos experimentos se refieren a fluidos en poros sólidos en los cuáles la geometría es muy compleja (vidrios Vycor, geles de sílica, etc.). Valores típicos de las dimensiones de estos poros pueden variar de decenas a cientos de Angstroms. La caracterización de estos materiales puede llevarse a cabo

mediante el estudio de la conectividad entre los poros, el volumen de dichos poros o bien mediante un estudio general de su estructura.

El estudio de este tipo de materiales (medios porosos) tiene una importancia científica y tecnológica debido a diversas aplicaciones. Desde el punto de vista industrial es de un profundo interés, ya que el conocimiento de las características principales de estos materiales, nos proporcionará principios aplicables a nuevas técnicas o nos permitirá entender mejor cierto tipo de procesos. Por ejemplo, en los procesos de catálisis, dónde sucede que muchos materiales dependen de su propia estructura morfológica para realizar una función, es claro que representaría un gran beneficio a la industria poder modelar la estructura de los materiales porosos que se utilizan en las diversas reacciones. Este tipo de conocimiento también es de gran utilidad para investigaciones en la industria del petróleo o en procesos de transporte de iones en membranas.

Desde del punto de vista científico, en este tipo de materiales se presentan fenómenos que nos muestran como la física de un sistema puede ser distinta cuando tenemos un fluido inmerso en un material microporoso. Por ejemplo, como ya se mencionó, el estudio de diagramas de fase o el papel de las interacciones fluido-poro y la forma en que la geometría del sistema influye en las propiedades del fluido.

Así entonces, es de particular interés en este tipo de investigaciones diseñar y construir estructuras de poro que sean hechas a la medida precisa para aplicaciones específicas. Situación que no resulta ser del todo fácil.

Un nuevo y prometedor método es formar el material vía gelación de unidades de monómero en presencia de un sustrato removible. Una vez que la gelación se completa, el sustrato es removido y la cavidad final imitará la estructura del sustrato [3-7].

Mediante la selección del material sustrato correcto, uno puede, en principio, crear un material con una forma de poro específica, para un propósito dado. La

porosidad y el tamaño del poro son (idealmente) dos características independientes. La porosidad es controlada por la concentración del sustrato y el tamaño del poro por el tamaño de las partículas del sustrato [8].

Por estas razones, los materiales sustrato serían ideales como adsorbentes, sensores, membranas de separación de gases y agentes de reconocimiento molecular. Los métodos de sustratos consisten en utilizar diversos materiales que son mezclados con otro material que llamamos matriz y que después son retirados, formando diversas estructuras. Estos métodos han sido desarrollados para materiales porosos orgánicos e inorgánicos, usando como sustratos moléculas orgánicas, coloides, iones metálicos, micelas, micelas invertidas y emulsiones de aceite. La difracción de rayos X [9] y las investigaciones moleculares confirman que estos materiales poseen estructuras que están fuertemente influenciadas por el sustrato [10, 11].

El desarrollo de los métodos sustrato para nuevos materiales está limitado por la falta de una comprensión cuantitativa de la influencia de un sustrato en la estructura de un material.

Desde el punto de vista teórico este problema también se ha estudiado [12-14]. Se han utilizado extensiones de las teorías de líquidos para el estudio de fluidos adsorbidos en medios porosos [15, 16], flujos en matrices porosas [17, 18], porosidades y adsorción en matrices porosas, etc [19-23]. También se han hecho investigaciones sobre la difusión de fluidos en estos materiales porosos [24-27].

Un método alternativo al de los experimentos tradicionales, para estudiar y entender estos sistemas es la simulación por computadora [28]. Debido al desarrollo de las computadoras en su capacidad de memoria y velocidad de procesos en los últimos años, las simulaciones por computadora se han convertido en una herramienta útil en el estudio de varios sistemas físicos. De estos estudios muchas veces es posible extraer información considerable de la estructura y de los procesos fisicoquímicos de nuestros sistemas de interés. Una de las ventajas de usar simulaciones por com-

putadora, aparte de su bajo costo comparado con los experimentos reales, es la posibilidad de simplificar el problema de interés mediante un modelo sencillo. De esta manera, es factible (si el modelo es lo suficientemente bueno) estudiar o entender mejor cierto de tipo de propiedades específicas.

2.2 Objetivo.

1. El primer objetivo de este trabajo es conocer, aprender y utilizar el programa de simulación de Dinámica Molecular escrito en el grupo de trabajo. Este programa se refiere a la implementación de interacciones electrostáticas en sistemas de partículas que interactúan también con interacciones tipo Lennard-Jones (ver mas adelante los detalles). Después se prepararán matrices porosas mediante dos procedimientos y con parámetros distintos.
2. Se analizará la estructura de las matrices porosas que fueron preparadas mediante dos distintos procedimientos que se discutirán mas adelante. Y el análisis incluirá: tamaños de poro, su distribución en la matriz, porosidad, formación de cúmulos y conectividad de las partículas.
3. También se llevarán a cabo estudios de difusión de fluidos adsorbidos en las diferentes matrices preparadas.

2.3 Potencial Lennard-Jones.

El primer paso para nuestro estudio es describir el tipo de interacciones entre las moléculas en nuestro modelo. Desde el punto de vista teórico y computacional dos tipos de modelos han sido los mas usados. Posiblemente el modelo más sencillo es el de esferas duras, donde la interacción entre dos partículas es puramente repulsiva,

$$\phi_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ 0 & r > d \end{cases}, \quad (2.1)$$

donde d es el diámetro de la esfera.

El otro modelo, un poco más realista es el conocido potencial de Lennard-Jones (LJ). Este potencial incluye una interacción atractiva y una repulsiva entre dos partículas distintas. Si solo se contemplan interacciones entre dos cuerpos la energía potencial total de un sistema de N -partículas se puede escribir como,

$$\Phi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i < j}^N \phi(|r_i - r_j|), \quad (2.2)$$

donde ϕ está dado por el potencial de Lennard-Jones (LJ):

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (2.3)$$

Aquí σ es un parámetro que mide el diámetro de la partícula, ϵ_{LJ} nos mide la profundidad del pozo de potencial y r es la distancia de separación entre las dos partículas. La gráfica de este potencial se puede ver en la figura 2.1. Para gases nobles, como el kriptón, argón, etc. el potencial de LJ describe varias propiedades termodinámicas y estructurales razonablemente bien. Este potencial también ha sido utilizado para estudiar el equilibrio vapor-líquido y líquido-vapor, disoluciones, el comportamiento de fluidos confinados en pequeños poros [29]. También se han propuesto ecuaciones de estado usando este modelo [30].

La fuerza debida a este potencial es,

$$F_{LJ} = \frac{\partial \phi}{\partial r} = \frac{24\epsilon_{LJ}}{r} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (2.4)$$

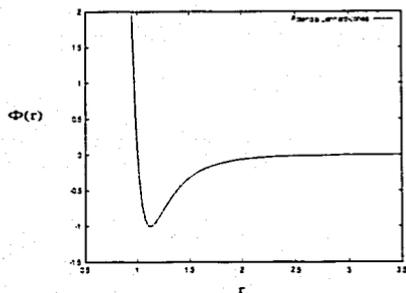
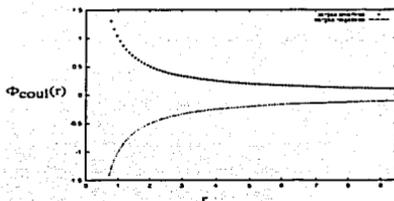


Figura 2.1: Potencial Lennard-Jones en unidades reducidas para un par de partículas de diámetro σ como función de la distancia r .

Como se mencionó anteriormente uno de los objetivos de este trabajo es el incluir interacciones electrostáticas. Así entonces la interacción entre dos partículas cargadas estará dada por el potencial de Coulomb,

$$\phi_{coul}(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi D_0 D r} \quad (2.5)$$

Esta expresión es comunmente utilizada para interacciones iónicas, dónde la magnitud y el signo de cada carga iónica estan dados en términos de la carga elemental ($e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C) multiplicado por la valencia Z . Aquí D es la constante diéletrica del medio continuo sin estructura y D_0 es la permitividad en el vacío. El potencial de Coulomb utilizado, es por pares, y depende del signo de las cargas de las partículas y de la distancia que las separa. Durante la simulación las partículas experimentan atracción entre ellas o repulsión según el signo de su carga, y esto es



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 2.2: Potencial Coulombico para un par de partículas de diámetro σ y con una distancia r . las dos líneas representan los dos productos de las cargas, el positivo y el negativo.

lo que determina el potencial de Coulomb total (figura 2.2).

En realidad, el potencial total del sistema, es la suma de los dos potenciales, el potencial de Lennard-Jones y el potencial de Coulomb. Para realizar esta suma, debemos hacer congruentes las unidades de estos dos potenciales. Por un lado, el potencial de Lennard-Jones esta en función de r , de σ y del parametro ϵ_{LJ} . Dividimos ambos lados de la ecuación entre la $k_B T$. De esta forma la energía queda definida como $\phi^* = \phi/k_B T$.

$$\phi_{LJ}^*(r) = \frac{4}{T^*} \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 \right], \quad (2.6)$$

dónde k_B es la constante de Boltzman y $T^* = k_B T / \epsilon_{LJ}$

En el caso de el potencial de Coulomb, tenemos que las interacciones pueden ser repulsivas o atractivas segun sea el signo de las cargas (figura 2.2). La ecuación (2.4) podemos también dividirla en ambos lados entre $k_B T$. Por otro lado, las cargas de las partículas estan definidas como $|Z_+| = |Z_-| = 1$, el término $Z_1 Z_2 e^2 / 4\pi D_0 D k_B T$

es constante, y tenemos la relación de $r^* = r/\sigma$, podemos definir a ϵ_{coul} como,

$$\epsilon_{coul} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi D_0 D k_B T \sigma} \quad (2.7)$$

Entonces la ecuación 2.4 queda así,

$$\phi_{coul} = \frac{\epsilon_{coul}}{r^*} \quad (2.8)$$

Así, el potencial de Coulomb puede sumarse al potencial de Lennard-Jones, para así obtener un potencial total, que sumado a la energía cinética nos proporcionará la energía total del sistema.

2.4 Técnicas de simulación.

A partir de la aparición de las computadoras surgió una nueva herramienta para comprender a la naturaleza, las simulaciones por computadora. Sin embargo, aún cuando las simulaciones pueden ayudar tanto a los investigadores teóricos como a los experimentales estas también presentan limitaciones. Por ejemplo, el tamaño del sistema (número de partículas) está siempre limitado.

Las simulaciones típicas son del orden de cientos o miles de partículas, lo cual representa una dificultad para simular sistemas reales, ya que al ser un número limitado de partículas las que conforman nuestro sistema, muchas de ellas aparecen en las paredes o superficie de la celda de simulación, donde sus propiedades son distintas de las que se encuentran dentro de la celda de simulación (en el bulto). Este tipo de problema se resuelve implementando, lo que se conoce como condiciones periódicas de frontera, que es básicamente, utilizar replicas de la caja de simulación en todas las direcciones del sistema, formando un arreglo infinito.

Así, si una partícula en la caja original se mueve, su imagen en las demás cajas, también se mueve. De tal forma que si esta sale de la caja su replica entra por el lado opuesto al que haya salido. Esto nos asegura que el número de partículas siempre

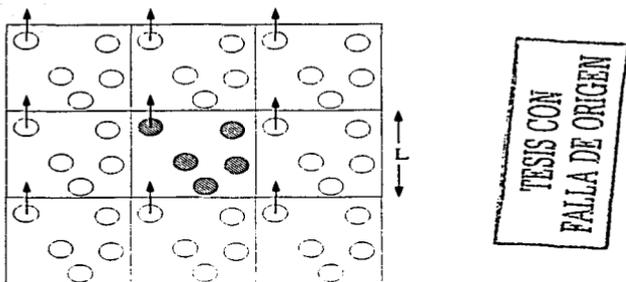


Figura 2.3: Condiciones periódicas utilizadas en la simulación por computadoras. Cuando las partículas abandonan la caja de simulación, en ese mismo instante su réplica entra en la caja por el lado opuesto.

será el mismo, aun cuándo muchas partículas abandonen la celda de simulación (ver figura 2.3 para una representación en 2 dimensiones).

Si consideramos potenciales aditivos por pares, por ejemplo, tenemos que calcular la fuerza de la partícula 1 con respecto a las restantes. En un sistema de N partículas, para calcular la fuerza de una partícula con respecto a las demás tenemos $N-1$ interacciones. Para sistemas donde se usan condiciones periódicas de frontera, formalmente, debemos considerar también las interacciones de la partícula 1 con las imágenes del sistema. Este mismo proceso se debe realizar con todas las demás partículas del sistema de simulación, es decir, con la molécula 2, la 3, la 4..., la N . Como se puede ver, al final se tiene una sumatoria infinita de interacciones que consumiría mucho tiempo de cómputo.

Sin embargo, para potenciales de corto alcance como el de Lennard-Jones, es

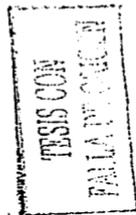
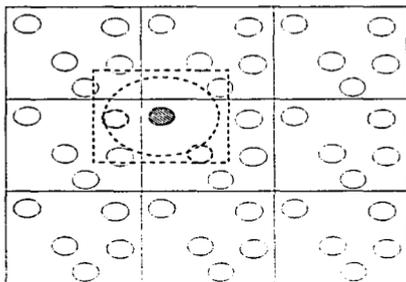


Figura 2.4: Convención de la mínima imagen en un sistema bidimensional. La caja central contiene cinco moléculas, la caja construida con la molécula 1 como centro también contiene cinco moléculas. La línea punteada representa el potencial de corte

posible cortar la sumatoria de estos términos, en lo que se conoce como convención de mínima imagen. Básicamente se construye una caja de iguales dimensiones a las de la caja original centrada en la partícula. Entonces, esta partícula interactúa solamente con las partículas cercanas a ella, que pueden ser partículas de la misma caja o partículas de la caja imagen (figura 2.4).

2.4.1 Radio de Corte.

Este es un concepto muy importante dentro de las simulaciones por computadora. Se refiere a un límite para calcular las interacciones de las partículas. La interacción que tenga cada partícula con sus vecinos mas cercanos será mayor que la que tendrá con sus siguientes vecinos y mucho mayor de la que tendrá con sus vecinos mas

lejanos. Así entonces, la mayor contribución a la energía potencial total proviene de las interacciones con la partículas mas cercanas.

Así es como se establece el radio de corte, que es una distancia que marca un límite para las interacciones de una partícula con las demas. Esto es, una partícula interactúa solamente con los vecinos que están dentro de una esfera de radio r_c centrado en la partícula. Afuera de esta esfera las interacciones son cero. A esta distancia de corte el potencial se trunca, es decir, el potencial no es calculado en la totalidad del sistema, solamente dentro del radio de corte r_c , y se hace cero para radios mayores. Entonces se tiene lo que se conoce como un potencial truncado,

$$\phi(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (2.9)$$

Es importante decir que al usar potenciales con un radio de corte, las propiedades termodinámicas pueden diferir de aquellas calculadas con el potencial completo. De hecho, se ha observado que el diagrama de fases de un fluido simple (Lennard-Jones) se ve modificado dependiendo del tamaño del corte que se usa para el potencial. Es necesario entonces introducir las correcciones pertinentes a dichas propiedades [29].

Para poder incluir en las simulaciones la interacción electrostática dada por el potencial de Coulomb, no se puede establecer un radio de corte, porque ésta interacción es de *largo alcance*, es decir, a distancias relativamente grandes las contribuciones a la energía dadas por los distintos pares de partículas, tienen un valor que no podemos considerar como despreciable, de forma que si utilizamos el radio de corte, entonces los resultados que obtenemos tienen un alto margen de error. Lo que se hace en este caso, es implementar métodos para poder cuantificar ese tipo de interacción. Una solución puede ser crear la celda de simulación tan grande que la interacción electrostática pueda calcularse en el sistema para distancias grandes, pero esto sería

poco práctico, ya que estas simulaciones gastan demasiado tiempo en realizarse.

Uno de los métodos utilizado en las simulaciones para resolver esta cuestión es el conocido como sumas de Ewald, este método calcula, para cada partícula, primero la interacción con las partículas de la celda de simulación, después realiza este cálculo con las partículas contenidas en las replicas de la celda de simulación mas cercanas, es decir, si tenemos un cubo por celda, entonces la interacción es calculada para las seis replicas que están rodeando a la celda principal; una vez que se ha realizado este cálculo, lo siguiente es calcular para las replicas siguientes, y después para las siguientes y así sucesivamente. Como se puede ver, dadas las condiciones periódicas de frontera, esta sumatoria resulta infinita; el método de Ewald es implementado para resolver este problema. Primeramente, cada ión es neutralizado mediante la sobreposición de una densidad esférica de carga opuesta centrada en el ión. El ensemble combinado de iones puntuales y densidades gaussianas de carga es el Espacio Real del método de Ewald, el cuál es ahora una interacción de corto alcance y puede tratarse con los procedimientos ya mencionados. La segunda modificación consiste en sobreponer un segundo conjunto de densidades gaussianas de carga, esta vez con la misma carga que los iones puntuales originales y centrada en ellos (nulificando el efecto del primer conjunto). El potencial debido a estas densidades gaussianas de carga es obtenido de la ecuación de Poisson y es resuelto como una serie de Fourier en el Espacio Recíproco. Para completar la suma de Ewald, se requiere una corrección adicional, conocida como la "corrección de auto-energía", la cuál surge del hecho de que necesitamos eliminar de los cálculos la interacción de la partículas consigo mismas en las celdas replica.

$$\phi_{\text{coul}} = \frac{1}{4\pi D_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\sum_{|n|=0}^{\infty} z_i z_j \frac{\exp f_c(h |r_{ij} + n|)}{|r_{ij} + n|} + (1/\pi L^3) \sum_{h \neq 0} z_i z_j (4\pi^2/k^2) \exp(-k^2/4h^2) \cos(k \cdot r_{ij}) \right) - (h/\pi^{1/2}) \sum_{i=1}^N z_i^2 \quad (2.10)$$

donde h es un parámetro de convergencia. Esta ecuación representa el método de

Ewald. La primera parte es resuelta en el espacio real, la segunda en el espacio recíproco y la última parte corresponde a la "corrección de auto-energía".

La fuerza debida a este potencial es [28],

$$F_{coul} = F_i^R + F_i^K \quad , \quad (2.11)$$

$$F_i^R = \frac{q_i}{4\pi D_0} \sum_{j \neq i} q_j \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} hr_{ij} \exp(-h^2 r_{ij}^2) + \text{erfc}(hr_{ij}) \right] \frac{r_{ij}}{r_{ij}^3} \quad , \quad (2.12)$$

$$F_i^K = \frac{q_i}{4\pi D_0} \left[\frac{2\pi}{V} \sum_{k \neq 0} Q(k) ik [S(k) \exp(-ik \cdot r_i) - S(-k) \exp(ik \cdot r_i)] \right] \quad , \quad (2.13)$$

con $S(k) = \sum_i q_i \exp(ik \cdot r_i)$ y $Q(k) = \exp(-k^2/4h^2)/k^2$.

Hay dos métodos comunes de realizar simulaciones por computadora y que se mencionan a continuación.

2.4.2 Monte Carlo.

En mecánica estadística básicamente se trabaja en terminos de la función de partición o integral configuracional [29]. Si se conoce la función de partición es posible definir el promedio de cualquier cantidad observable $A=A(r)$, la cuál depende unicamente de las posiciones. En el ensamble canónico la función de partición se escribe como,

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int dr A \exp(-\beta\phi)}{Z} \quad , \quad (2.14)$$

donde la integral configuracional, Z , se define como;

$$\langle Z \rangle_{NVT} = \int dr \exp(-\beta\phi) \quad . \quad (2.15)$$

Aquí r es el vector posición y representa a cada uno de los elementos del conjunto de N partículas en x , y y z y ϕ es la energía potencial total.

El método de Monte Carlo lo que hace esencialmente es estimar la integral de la ecuación 2.15 de una manera inteligente mediante la generación de números al azar de una distribución dada $\rho = \exp(-\beta\phi)/Z$.

Este método fue desarrollado por Metrópolis y colaboradores [28] y es conocido como el método de Metrópolis de Monte Carlo.

La manera de generar las configuraciones es realizando lo que se conoce como una cadena de Markov. Tenemos dos estados diferentes, m y n con distribuciones ρ_m y ρ_n respectivamente, que se encuentran relacionados por una probabilidad de transición π_{mn} , esto es, ir del estado m al estado n , donde la distribución límite $\rho \equiv (\rho_1 \dots \rho_m \dots \rho_n \dots)$ debe satisfacer la relación de eigenvalores,

$$\rho_m \pi = \rho_n \quad , \quad (2.16)$$

esto es,

$$\sum \rho_m \pi_{mn} = \rho_n \quad . \quad (2.17)$$

La distribución ρ depende del ensamble que se use. Para el ensamble canónico donde el volumen, la temperatura y el número de partículas son fijos, los movimientos de las partículas son aceptados con probabilidad,

$$\rho_n / \rho_m = \exp(-\beta \delta \Phi_{nm}) \quad , \quad (2.18)$$

donde $\delta \Phi_{nm}$, es la diferencia de la energía configuracional entre los estados n y m respectivamente, y $\beta = 1/k_B T$ donde k_B es la constante de Boltzmann. Se han mencionado los puntos más relevantes del método Monte Carlo. El lector interesado en este método, puede ver la referencia [28].

2.4.3 Dinámica Molecular.

El segundo método de simulación es la dinámica molecular. Como su nombre sugiere, resuelve las ecuaciones de movimiento de las partículas que constituyen el sistema físico. Si se tiene un sistema con N partículas interactuando unas con otras a través de un potencial, las trayectorias de estas partículas se determinan resolviendo las ecuaciones clásicas de movimiento de todas las partículas en cuestión. Estas ecuaciones pueden ser escritas en términos de las ecuaciones de Newton y se tiene,

$$m_i \ddot{r} = f(i) \quad , \quad (2.19)$$

donde m_i es la masa del átomo i y $f(i)$ es la fuerza total ejercida sobre la partícula i . Formalmente este es un sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas (para un sistema de N partículas) las cuales gobiernan las trayectorias de las partículas. Obviamente no es posible resolver estas ecuaciones analíticamente, por lo que usualmente son resueltas por métodos numéricos. Las interacciones entre partículas están descritas por un potencial continuo y las soluciones a las ecuaciones de movimiento están dadas por desarrollos de Taylor alrededor de la posición $r_i(t)$,

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t)\delta t + (1/2)a_i(t)\delta t^2 + \dots \quad , \quad (2.20)$$

$$r_i(t - \delta t) = r_i(t) - v_i(t)\delta t + (1/2)a_i(t)\delta t^2 + \dots \quad , \quad (2.21)$$

donde δt es un intervalo de tiempo menor que el tiempo que le toma a una partícula recorrer una distancia igual a su propio diámetro y a_i es la aceleración de la partícula que fue calculada utilizando la masa m_i de la partícula y la fuerza, que es el gradiente del potencial. Sumando las dos ecuaciones resultantes y reorganizando términos se obtiene una expresión para la posición,

$$r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + a_i(t)\delta t^2 \quad . \quad (2.22)$$

Una vez obtenida esta posición se vuelve a calcular el potencial y obtenemos una fuerza, y por lo tanto una aceleración, la cuál nos servirá para calcular la siguiente posición como lo indica la ecuación 2.22.

Si en lugar de sumar las ecuaciones 2.20 y 2.21, se restan se obtiene una expresión para la velocidad,

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.23)$$

La velocidad v , en este caso, nos sirve para calcular la energía cinética del sistema, y por lo tanto, la energía total, una vez que adicionamos la energía potencial. Estos cálculos son realizados en una simulación de Dinámica Molecular para todas las partículas del sistema. Un paso en la Dinámica Molecular consiste en mover una partícula de un tiempo t a un tiempo $t + \delta t$ y un ciclo consiste en mover todas las posiciones de todas las partículas de un tiempo t a un $t + \delta t$.

Dependiendo del número de ciclos de la simulación, es decir, de las veces que estos cálculos sean realizados para el sistema, eventualmente el sistema llega a una estabilidad de energía potencial.

Este método es conocido como el Algoritmo de Verlet, el cuál es probablemente el método mas usado para resolver este tipo de ecuaciones. Existen, sin embargo, otros métodos de solución como el de predicción y corrección o modificaciones del algoritmo de Verlet, como el del salto de rana [28], que es el método que utilizamos en las simulaciones con interacciones electrostáticas. El algoritmo de este método es el siguiente:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t v(t + 1/2\delta t) \quad , \quad (2.24)$$

$$v_i(t + 1/2\delta t) = v(t - 1/2\delta t) + \delta t a(t) \quad . \quad (2.25)$$

A partir de las posiciones $r(t)$ iniciales se evalúan las aceleraciones $a(t)$ provenientes del cálculo del potencial. La ecuación 2.25 de velocidad es implementada utilizando

la aceleración, entonces las velocidades son calculadas para el siguiente medio-paso y se obtienen los valores de $v(t + 1/2\delta t)$. Durante esta etapa, las velocidades pueden ser calculadas así,

$$v_i(t) = 1/2(v(t + 1/2\delta t) + v(t - 1/2\delta t)) \quad (2.26)$$

La ecuación 2.24 es utilizada para calcular las posiciones nuevamente antes que las velocidades. Después de esto, las nuevas aceleraciones pueden ser evaluadas al calcular el nuevo potencial del sistema con las nuevas posiciones.

En nuestro caso las ecuaciones se resuelven conociendo las posiciones y velocidades iniciales de todas las partículas a tiempo inicial. Con las posiciones se calcula la fuerza sobre cada una de las partículas (potencial) y se resuelven las ecuaciones a tiempos posteriores. En el método de dinámica molecular todas las propiedades del fluido, tales como la temperatura, la presión, etc. están dadas como promedios en el tiempo. En la figura 2.5 se muestra un diagrama esquemático del funcionamiento de la dinámica del programa.

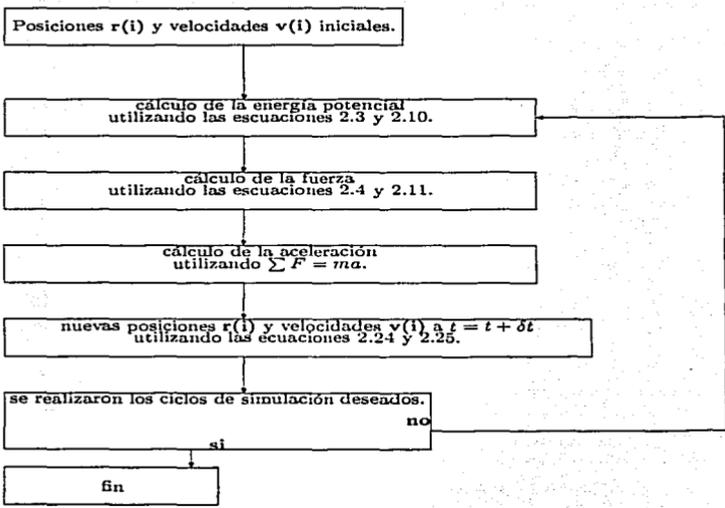


Figura 2.5: Diagrama de flujo del método de Dinámica Molecular.

2.4.4 Unidades reducidas.

Es común que en las simulaciones por computadora se utilicen unidades reducidas para expresar las diferentes cantidades [28].

Esto es la energía $\phi^* = \phi/k_B T$,

la distancia $r^* = r/\sigma$,

la temperatura $T^* = k_B T/\epsilon_{LJ}$,

la densidad $\rho^* = \rho\sigma^3$,

la presión $P^* = P\sigma^3/\epsilon_{LJ}$,

el volumen $V^* = V/\sigma^3$,

la longitud $L^* = L/\sigma$.

Capítulo 3

Metodología y modelo.

En esta sección se describe el método de simulación a utilizar, las interacciones usadas y los procedimientos realizados.

Como primera etapa se procedió a la preparación de nuestro sistema o matriz porosa. El sistema se construyó con partículas esféricas distribuidas en una caja de simulación. Esta distribución de partículas depende del procedimiento usado para prepararlas, el cuál se describe a continuación.

La configuración de la matriz se construyó con partículas en una caja cúbica de dimensiones $X = Y = Z = 12.59921\sigma$. Para la reducción de las unidades utilizamos los parámetros del argón $\epsilon_{LJ}/k_B = 119.8$ K, $\sigma = 0.341$ nm. La interacción entre las partículas estuvo dada por el potencial de Lennard-Jones (LJ) descrito en el capítulo anterior.

Se usaron condiciones periódicas de frontera y las interacciones electrostáticas estuvieron dadas por el potencial de Coulomb. Las partículas cargadas se encuentran inmersas en un medio sin estructura (continuo) con una constante dieléctrica $D=1$. En las simulaciones por computadora las interacciones electrostáticas se calcularon por la técnica de sumas de Ewald [28]. Antes de realizar simulaciones de interés en nuestra investigación, se hicieron pruebas para comprobar la confiabilidad de los

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

condiciones, ρ_m, T	ϕ [29]	P [29]	ϕ (MD)	P (MD)
$\rho_m = 0.1, T = 2.0$	-0.643	0.1802	-0.6469	0.1811
$\rho_m = 0.3, T = 2.0$	-1.844	0.513	-1.8587	0.5129
$\rho_m = 0.01, T = 0.75$	-0.112	0.00687	-0.1174	0.0069
$\rho_m = 0.9, T = 0.75$	-6.129	1.715	-6.1333	1.6955

Tabla 3.1: Estos son algunos de los resultados obtenidos de las simulaciones en MD, llevadas a cabo, para comprobar la confiabilidad del programa que se utilizó en este trabajo; las primeras dos columnas corresponden a los datos reportados en la bibliografía.

resultados. Los programas que se utilizaron en las simulaciones, fueron probados llevando a cabo simulaciones basadas en datos y resultados reportados previamente en la literatura [29].

En lo sucesivo, todo este trabajo reporta los resultados en unidades reducidas y se omitirá el asterisco en las variables reducidas (ver capítulo 1).

El primer paso fue probar el sistema de partículas esféricas con interacciones puramente del tipo Lennard-Jones. En la tabla 3.1 se presentan algunos resultados de la comparación de nuestras simulaciones con los reportados. Como se puede observar, los resultados son satisfactorios, los porcentajes de error son menores al 1% y esto muestra que el programa trabaja de forma correcta.

Una segunda prueba consistió en comprobar que el programa que incluye a las interacciones electrostáticas trabaja correctamente. Sin embargo, para estas pruebas no se encontraron datos reportados en la literatura para nuestro sistema particular, i.e. interacciones de Lennard-Jones con interacciones de Coulomb.

Por lo tanto nuestras simulaciones fueron probadas con un paquete de simulación [31]. y se obtuvieron resultados satisfactorios (tablas 3.2 y 3.3).

Las simulaciones se llevaron a cabo en un sistema de $N=248$, donde 124 partículas tenían carga positiva y las otras 124 partículas tenían carga negativa y las condi-

Programa	ϕ Coulomb.	ϕ Lennard-Jones	Presión
DLpoly	-0.0676	-0.9517	0.0055
Programa utilizado	-0.0624	-1.0109	0.0055

Tabla 3.2: Comparación del programa de interacciones electrostáticas a una temperatura de $T = 2.48$.

Programa	ϕ Coulomb.	ϕ Lennard-Jones	Presión
DLpoly	-2.5537	-4.6072	1.4354
Programa utilizado	-2.4362	-4.4820	1.5936

Tabla 3.3: Comparación del programa de interacciones electrostáticas a una temperatura de $T = 2.53$.

ciones de simulación fueron las mismas que las utilizadas en el paquete de simulación (radio de corte, temperatura, volumen de la celda de simulación, número de partículas.).

$N=248$, $N=N_+ + N_-$, $N_+ = N_- = 124$, $T = 2.48$ y 2.53 .

Una vez realizadas las pruebas de nuestro programa se procedió a la preparación de nuestros sistemas particulares.

Básicamente las simulaciones se llevaron a cabo usando métodos de Monte Carlo y Dinámica Molecular donde se usó un potencial desplazado y cortado a $r_c = 4.5$. Las simulaciones se llevaron a cabo a diferentes temperaturas reducidas de $T = 0.8$ y $T = 1.5$.

Para la dinámica molecular se usó el método del salto de rana para resolver las ecuaciones de movimiento, que es un método parecido al de Verlet y que se discutió en la sección anterior (capítulo 1) con un paso de $\delta t = 0.005$. Con el fin de mantener las simulaciones a temperatura constante las velocidades de las moléculas se reescalaron a cada tiempo a la temperatura deseada, es decir, cada vez

que termina un paso de simulación, la temperatura del sistema, que esta dada por la suma de la energía cinética de todas las partículas, es distinta de la temperatura que requerimos en nuestro sistema, por lo tanto, el proceso calcula una constante entre la temperatura del sistema y la temperatura requerida, y con esa constante reescala las velocidades, para así obtener la temperatura deseada. Así entonces, la temperatura es una constante durante toda la simulación.

$$T = \sum 1/2(m_i v_i^2) \quad , \quad (3.1)$$

donde m_i y v_i son la masa y la velocidad de cada partícula respectivamente. La matriz porosa se construyó mediante dos procedimientos.

Procedimiento I.

Se colocaron al azar inicialmente un número de partículas arbitrario en nuestra celda de simulación.

Cabe mencionar que el número de partículas fue tal, que la mitad de ellas fueron partículas con carga positiva y la otra mitad con carga negativa. De esta manera, se mantuvo la electroneutralidad del sistema.

Las propiedades de los sistemas porosos fueron escogidas de tal forma que se tuvieron cuatro distintas cajas de simulación, dos de ellas fueron preparadas a una temperatura de $T=0.8$ y dos a $T=1.5$, por otro lado, para cada temperatura de las ya mencionadas se escogieron dos densidades distintas $\rho=0.3$ y $\rho=0.5$. Definimos a la densidad de la matriz ρ_m como el número de partículas N entre el volumen de la caja de simulación.

La configuración inicial de las partículas se obtuvo en una simulación de Monte Carlo la cuál establece el equilibrio en el sistema. Finalmente cada sistema se corrió en una dinámica molecular con 30000 pasos. La configuración final está dada por la configuración del último paso de simulación.

caja de simulación	T	ρ_m
1	0.8	0.3
2	0.8	0.5
3	1.5	0.3
4	1.5	0.5

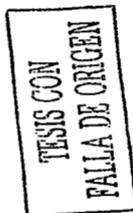


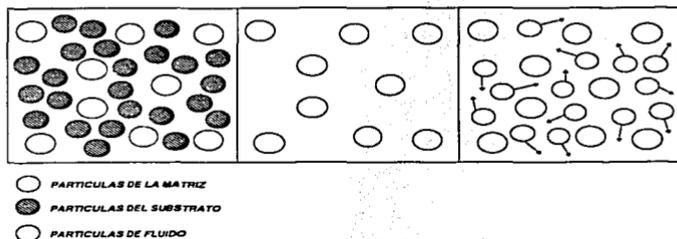
Tabla 3.4: Estas son las cuatro matrices porosas, preparadas mediante el primer método, es decir, sin partículas substrato.

Procedimiento II.

En este procedimiento se emplearon partículas de substrato. En este caso se intenta tener un modelo que asemeje las condiciones experimentales de preparar sistemas porosos con un substrato. Obviamente es un modelo muy crudo y sencillo pero nos permitirá hacer estudios y comparaciones de diferentes matrices porosas cuando se preparan con y sin substrato (como en el procedimiento I).

Inicialmente se construyó una mezcla binaria donde los dos componentes fueron exactamente los mismos pero cada una de las especies fue identificada, la especie 2 fueron las partículas del substrato mientras que las partículas de la especie 1 fueron las partículas de la matriz. Del mismo modo que en el procedimiento I, el número de partículas que conforman estas dos especies se escogió de tal forma, que tuviésemos el mismo número de partículas negativas que de partículas positivas para ambas especies (substrato y matriz).

En estas simulaciones la densidad de la especie 2 estuvo fija ($\rho_e = 0.3$) mientras que la densidad de las partículas 1 varió de $\rho_m = 0.3$ y 0.5 . Cada sistema se equilibró inicialmente con una simulación de Monte Carlo y después se corrió en MD con 30000 pasos, cada uno a dos distintas temperaturas, $T=0.8$ y $T=1.5$.



TESIS CON
 PALLA DE ORIGEN

Figura 3.1: Esquema que muestra como se prepara y utiliza una matriz usando el procedimiento de partículas sustrato.

Finalmente las coordenadas que representan a las partículas del sustrato se borran dejando solamente aquellas que representan a la matriz, y esta última configuración (partículas de la especie 1) es nuestra matriz microporosa.

Las matrices preparadas mediante este procedimiento son cuatro y tienen las mismas condiciones que las matrices preparadas mediante el procedimiento I y que están presentadas en la tabla 3.4.

El procedimiento para preparar las matrices con partículas sustrato se ilustra en la figura 3.1.

Como ya se mencionó, los procedimientos que emplean materiales sustrato (template), son muy utilizados en distintos procesos reales, para crear poros y controlar sus dimensiones. Un ejemplo de este tipo de procesos es un método de ingeniería molecular para producir porosidad y controlar los tamaños del poro en membranas de un sol-gel de sílica. Este método consiste en adicionar sustrato orgánico (bromuro de tetraetil o tetrapropilamonio) en soles poliméricos de sílica, y de esa forma,

poder controlar los rangos de los diámetros de poro, que normalmente son de 3 a 4 angstroms; mediante este procedimiento, es posible establecer los diámetros de poro de 5 a 6 angstroms. Estos materiales microporosos son útiles para una variedad de separaciones, incluyendo gases permanentes o hidrocarburos isomericos, basados en diferencias de difusividades y/o capacidad de adsorción de mezclas en los poros de la membrana.

Por otro lado, en estos materiales microporosos, los poros mas grandes pueden ser creados mediante substratos moleculares, por ejemplo, la incorporación de moléculas orgánicas en la estructura de silica que, que despues mediante calcinación, crea poros que imitan el tamaño y la forma del substrato original. El método de ingeniería molecular mencionado anteriormente, utiliza la adición de sales de bromuro de tetraalquilamonio en el sol polimerico de silica antes de la deposición de la membrana. Tales moléculas orgánicas son ampliamente utilizadas como agentes estructuradores en síntesis de zeolitas, ya sea en polvo o en forma de membrana, y por lo tanto, podrían servir como un substrato conveniente para la formación de membranas de silica amorfas "tipo zeolita" con tamaños de poro cercanos a aquellos de la zeolita MFI, por ejemplo, 5.5 angstroms [32].

Difusión.

La segunda etapa de resultados de la tesis consistió en el estudio del coeficiente de difusión de diferentes fluidos en las matrices ya preparadas. Así entonces, en las matrices construidas anteriormente se introdujo un fluido a diferentes densidades ($\rho_f = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5) y se estudió la difusión de dicho fluido. Se investigó como varia la difusión en las diferentes configuraciones de matrices.

Para estas simulaciones el potencial de interacción entre las partículas fluido-fluido fue dado por el potencial de Lennard-Jones más el potencial de Coulomb. El mismo potencial se uso para las interacciones de las partículas fluido-matriz. Sin

embargo, en este caso no se consideró interacción alguna entre las partículas matriz-matriz las cuáles se mantuvieron congeladas para efectos de estas simulaciones. De igual manera que en la preparación de matrices, se tuvo cuidado con que el fluido que se introdujera, fuera tal que su carga total fuese cero (eléctricamente neutro).

Capítulo 4

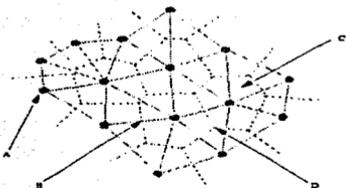
Estructura de la matriz.

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos para las matrices porosas utilizadas en las simulaciones de sistemas cargados. La estructura se estudia caracterizando las cavidades que forman las matrices porosas, la conectividad entre las partículas y los cúmulos que éstas forman.

4.1 Distribución del volumen del poro.

Uno de los métodos mediante el cuál se estudió la estructura de las matrices, consistió en un análisis de los 'agujeros' existentes en ellas, es decir, los espacios vacíos entre las partículas que las conforman.

Para este análisis utilizamos el método llamado Voronoi-Delaunay. Este es un método que anteriormente ha sido utilizado para determinar los volúmenes libres en un sistema fluido de Lennard-Jones o de esferas duras [33-36]. Básicamente el método de Voronoi-Delaunay consiste en construir un diagrama de Voronoi. Un diagrama Voronoi representa un arreglo geométrico que nos da información acerca de la distribución espacial de un conjunto de puntos u objetos. En la figura 4.1, se puede observar una representación bidimensional de un diagrama de Voronoi. El diagrama



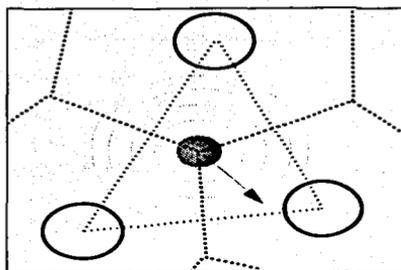
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.1: Diagrama de Voronoi en dos dimensiones. A) Partículas del sistema poroso. B) Vértice entre las partículas vecinas más cercanas. C) Espacio creado por los vértices de Voronoi, en el cual no solo se encuentra una partícula sin ningún vecino. D) Punto Voronoi.

se traza de la siguiente forma, entre dos partículas se traza una línea de centro de partícula a centro de partícula, esto es realizado para los vecinos más cercanos de cada partícula. Una vez que se ha hecho este trazo se traza una línea perpendicular a la mitad de la línea trazada para cada par de partículas, esta línea es perpendicular a la otra como se muestra en la figura (punto B). Al realizar estos trazos geométricos, formamos polígonos que solo contienen a la partícula central (punto C), (esto es en dos dimensiones, en nuestro caso formamos figuras poliedricas). El punto en el que coinciden los vértices de estos polígonos es el punto Voronoi (punto D).

En nuestro caso usamos todas las partículas de la matriz para calcular los vértices y puntos de Voronoi.

Una vez determinados estos centros se sitúa una esfera en cada punto y se comienza a incrementar su diámetro. El aumento en el diámetro se detiene cuando la esfera toca a alguna partícula de la matriz (figura 4.2). Este proceso se realiza con todos los centros de las cavidades. Finalmente, el volumen de una cavidad (V_{vac}) se



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

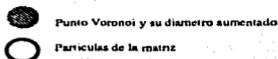


Figura 4.2: El incremento en el diámetro del punto Voronoi es detenido cuando una partícula de la matriz es alcanzada o tocada por el nuevo diámetro. Entonces, el volumen de la esfera de este diámetro máximo es considerado como el volumen de la cavidad.

representa por el volumen de esta esfera máxima. Es importante señalar que este volumen no es el volumen exacto de la cavidad, sin embargo, es una buena aproximación para determinar el tamaño de los espacios libres en nuestras matrices, con estos datos se puede determinar la distribución de los espacios vacíos en los poros.

Los resultados de estos análisis se muestran en las figura 4.3 y en la tabla 4.1. Las gráficas estan dadas en función de los volúmenes V_{vac} reducidos y expresados en términos del logaritmo de estos $\ln(V_{vac})$ para una mejor representación de los dibujos, y muestran la frecuencia de los volúmenes de vacío en cada sistema, es decir, nos muestran los tamaños de volumen que presenta cada sistema y su distribución. Por volumen máximo nos referimos a la esfera más grande obtenida en el diagrama

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

ρ_m	T	substrato	Vol. máx.	% cuellos	% vol. mayor a σ	media	Desv. Estand.
0.3	0.8	no	187.3	89.6	10.4	48.2	54.3
0.5	0.8	no	82.4	96.9	3.1	21.4	24.1
0.3	1.5	no	17.1	36.6	63.4	4.6	5.1
0.5	1.5	no	5.6	88.3	11.7	1.5	1.7
0.3	0.8	si	164.6	38.4	61.6	42.4	47.7
0.5	0.8	si	6.4	86.2	13.8	1.7	1.9
0.3	1.5	si	11.5	23.7	76.3	3.11	3.4
0.5	1.5	si	5.6	85.6	14.4	1.5	1.7

Tabla 4.1: Volúmenes máximos obtenidos para los sistemas preparados mediante los dos métodos, a distintas temperaturas y densidades ρ_m . Aquí también se muestran los resultados de analizar los tamaños de las cavidades dentro de los sistemas porosos. También se muestran los resultados de el cálculo de la media y la desviación estándar de los volúmenes obtenidos.

Voronoi, es decir, a la cavidad más grande de nuestro sistema poroso.

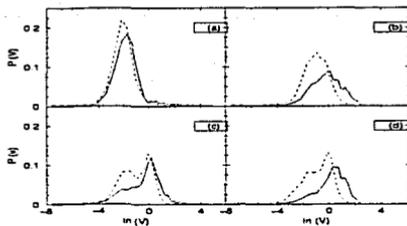
La distribución de los tamaños del poro esta dada por la siguiente ecuación:

$$P(V) = \frac{N_V}{N_T} \quad (4.1)$$

Donde N_V es el número de esferas de volumen V y N_T es el número total de esferas (centros de voronoi).

Cabe señalar que mediante este procedimiento no es posible diferenciar directamente una cavidad de un cuello. En general, definimos un cuello (una conexión entre dos cavidades) como aquellos volúmenes menores al de una esfera de diámetro σ . Y definimos como cavidades aquellos espacios libres cuyos volúmenes son mayores a una esfera de diámetro σ . El volumen de una esfera de diámetro σ es $V_{esv} \approx 0.5$.

En la tabla 4.1 también se muestra el valor medio del volumen. Podemos ver que en todas las matrices la media es mayor que el volumen de una partícula de matriz ($V = 0.523$) y que la desviación estándar en cada caso tiene valores del rango de la



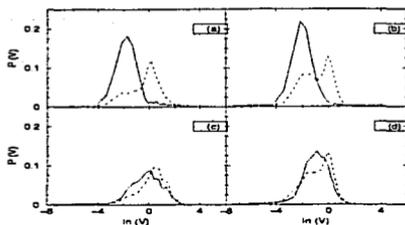
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.3: Distribución del tamaño de el poro en los sistemas, a distintas densidades de matriz y preparados con y sin partículas substrato. Línea sólida: $\rho_m=0.3$. Línea punteada: $\rho_m=0.5$; a) sistema poroso preparado a $T=0.8$ sin partículas substrato; b) sistema poroso preparado a $T=1.5$ sin partículas substrato; c) sistema poroso preparado a $T=0.8$ con partículas substrato; d) sistema poroso preparado a $T=1.5$ con partículas substrato.

media, esto es un reflejo de la estructura de nuestros sistemas, ya que en ellos hay cavidades con un volumen máximo muy grande si lo comparamos con los valores del máximo de la distribución, que en casi todos los casos se encuentra en un volumen menor al de una partícula de matriz. En el análisis de la desviación estandar en la distribución de tamaños de volumen, los resultados indican que en nuestros sistemas existe una gran variedad de tamaños de volumen y por lo tanto, los sistemas porosos no son homogéneos.

En los resultados obtenidos se observa que la matriz que fue preparada sin partículas substrato a una temperatura de $T=0.8$ y con una densidad de $\rho_m = 0.3$ presentó cavidades con volumen hasta de $V_{cav} = 187.3$ aunque estos son muy pocos (ver figura 4.3a). Una gran parte de la distribución se debe a los volúmenes menores al de una esfera (el 89.6 por ciento) i.e. son volúmenes que llamamos cuellos.

No así en el caso de la distribución mostrada en la figura 4.3b. Aquí la gráfica



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.4: Distribución del tamaño de el poro en los sistemas en función de el procedimiento de preparación. Línea sólida: sin sustrato. Línea punteada: con sustrato; a) sistema poroso de $\rho_m=0.3$ preparado a $T=0.8$; b) sistema poroso de $\rho_m=0.5$ preparado a $T=0.8$; c) sistema poroso de $\rho_m=0.3$ preparado a $T=1.5$; d) sistema poroso de $\rho_m=0.5$ preparado a $T=1.5$.

presentó mas volúmenes superiores al de un cuello (el 63.4 por ciento). Esta matriz fue preparada de la misma forma que la anterior, excepto por la temperatura, que en este caso fue de $T=1.5$ (tabla 4.1). En la tabla 4.1 se muestran los resultados del análisis realizado a las gráficas de la distribución del volumen del poro de las matrices. Aquí se calculó el porcentaje, con respecto al volumen total de las cavidades del sistema, de los volúmenes superiores al de las partículas que conforman la matriz, y el porcentaje de los volúmenes menores, (cuellos).

Este análisis se llevó a cabo para todos los sistemas integrando la función de distribución de volumen obtenida, tomando en cuenta el volumen de una partícula de la matriz para poder definir los volúmenes mayores y menores ($V_{cav} \approx 0.5$).

Con el fin de conocer las diferencias entre los sistemas preparados con y sin sustrato en la figura 4.4 se muestran las respectivas gráficas con un arreglo que necesitamos para esta comparación.

La matriz preparada a una temperatura de $T=0.8$, con una densidad de matriz de $\rho_m=0.3$ y con sustrato, presentó un volumen máximo de $V=164.6$. Por otro lado, el tamaño de cavidad con mayor probabilidad fue de $V=1.12$ (figura 4.4a).

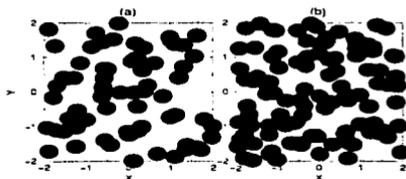
En la matriz preparada a una temperatura de $T=1.5$, con una densidad de matriz de $\rho_m=0.3$ y con sustrato, el máximo volumen fue de $V=11.5$ mientras que en la matriz preparada con las mismas condiciones, pero sin sustrato, el volumen máximo obtenido fue de $V=17.1$ (figura 4.4c).

En todas las matrices que preparamos con partículas sustrato, la distribución del volumen de los poros mostró que el volumen máximo de cavidad en estos sistemas siempre fue menor que el presentado por los sistemas preparados sin partículas sustrato. Una excepción a esta tendencia fue la que presentó la matriz preparada a una temperatura de $T=1.5$ y con una densidad de matriz de $\rho_m=0.5$. En este caso esta matriz presentó un volumen máximo igual al que presentó la matriz preparada sin sustrato (figura 4.4d).

Si se comparan las matrices preparadas a una misma temperatura se pueden observar efectos interesantes. Por ejemplo a una temperatura de $T=0.8$ la matriz preparada con sustrato presentó volúmenes más pequeños que la matriz preparada sin sustrato. Mas aún, en la matriz sin sustrato la mayoría de los volúmenes calculados corresponden a cuellos. Este efecto se observó en matrices de densidad $\rho_m=0.3$ y 0.5 (figuras 4.4a y 4.4b).

Por otro lado a una temperatura mayor, $T=1.5$, este efecto es muy similar. Los máximos volúmenes de cavidades son muy parecidos. La matriz preparada sin sustrato tiene un volumen máximo más grande que la matriz preparada con sustrato. Sin embargo, esta diferencia no es muy significativa además de que las distribuciones no son muy distintas (figuras 4.4c y 4.4d).

Las matrices que han sido preparadas a temperatura de $T=0.8$ y con densidad de $\rho_m=0.3$, tanto con sustrato como sin sustrato son las matrices que presentan



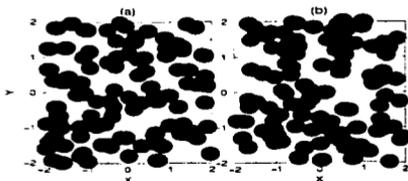
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.5: Proyección de todo el eje z en X - Y de dos matrices preparadas sin sustrato a una temperatura de $T = 1.5$; a) densidad de matriz de $\rho_m = 0.3$; b) densidad de matriz de $\rho_m = 0.5$. En estas representaciones en X - Y , podemos observar como se estructura una matriz porosa en función de su densidad. Aunque estas solo son proyecciones nos muestran los espacios vacíos a lo largo de las mismas. Esta proyección es un acercamiento en $x_0 = -2$, $x_1 = 2$ y $y_0 = -2$, $y_1 = 2$.

los volúmenes máximos mas grandes (figura 4.4a). Por otro lado aquellas que fueron preparadas a una temperatura de $T=1.5$, con una densidad de matriz de $\rho_m = 0.5$ tanto con sustrato como sin él, son las que presentaron los menores volúmenes máximos (figura 4.4d).

Las distribuciones de los tamaños de el poro en las matrices nos indican que en aquellas matrices preparadas sin sustrato a bajas temperaturas, existen volúmenes máximos mayores.

En las figuras 4.5, 4.6 y 4.7, se muestran configuraciones típicas de matrices porosas. Estas figuras muestran sistemas preparados mediante distintos métodos, a distintas densidades ρ_m y temperaturas. En cada una de las figuras, se muestra un arreglo distinto de los ocho sistemas para hacer mas claro el análisis: matrices que han sido preparadas a distintas densidades ρ_m (figura 4.5), mediante distintos procedimientos (figura 4.6) y a distintas temperaturas (figura 4.7). En la figura 4.5, se muestran dos matrices que fueron preparadas sin sustrato a una temperatura de $T=1.5$.



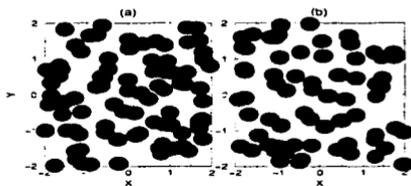
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.6: Proyección de todo el eje z en X - Y de dos matrices preparadas a una temperatura de $T = 1.5$ y con una densidad de matriz de $\rho_m = 0.5$; a) matriz preparada sin sustrato; b) matriz preparada con sustrato. En estas representaciones en X - Y , podemos observar como se estructura una matriz porosa en función del método de preparación. Esta proyección es un acercamiento en $x_0 = -2$, $x_1 = 2$ y $y_0 = -2$, $y_1 = 2$.

Podemos observar, que cuándo la densidad es de $\rho = 0.5$ (figura 4.5b), los espacios de la proyección son menores que los de la proyección de la matriz de densidad $\rho_m = 0.3$ (figura 4.5a).

En el caso de la figura 4.6, (dos matrices preparadas a una temperatura de $T=1.5$ y con una densidad de $\rho_m=0.5$), las dos estructuras son parecidas, sin embargo, en la matriz preparada sin sustrato (figura 4.6a) se puede observar que existen vacíos más uniformes en la proyección en el plano X - Y . La estructura de estas dos matrices es muy semejante, debido a que fueron preparadas a una temperatura de $T= 1.5$. La figura 4.7 muestra que cuándo la temperatura aumenta los volúmenes máximos de la matriz disminuyen. La figura 4.7 muestra dos matrices preparadas con sustrato y con una densidad de matriz de $\rho_m = 0.3$.

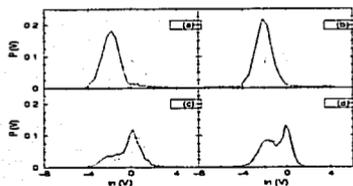
Aunque estas proyecciones de las matrices son imágenes del plano " X - Y ", aún así, podemos observar cierta tendencia en estas gráficas acerca de la estructura de la matriz. Por ejemplo, podemos observar los espacios vacíos a lo largo de esta proyección, para identificar diferencias o semejanzas entre las matrices preparadas



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.7: Proyección de todo el eje z en X - Y de dos matrices preparadas con una densidad de matriz de $\rho_m = 0.3$ y con sustrato; a) matriz preparada a $T = 1.5$; b) matriz preparada a $T = 0.8$. En estas representaciones en X - Y , podemos observar como se estructura una matriz porosa en función de la temperatura de preparación; Esta proyección es un acercamiento en $x_0 = -2$, $x_1 = 2$ y $y_0 = -2$, $y_1 = 2$.

de forma distinta y a temperaturas distintas.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.8: Distribución de el tamaño de las cavidades en las matrices porosas a distintas temperaturas de preparación en sistemas preparados con y sin partículas sustrato con dos densidades distintas de matriz ρ_m . línea sólida: $T=0.8$, línea punteada: $T=1.5$; a) sistema poroso de $\rho_m=0.3$ preparado sin partículas sustrato; b) sistema poroso de $\rho_m=0.5$ preparado sin partículas sustrato; c) sistema poroso de $\rho_m=0.3$ preparado con partículas sustrato; d) sistema poroso de $\rho_m=0.5$ preparado con partículas sustrato.

En la figura 4.8 se muestra una comparación de las distribuciones del tamaño de volumen vacío en los sistemas porosos cuando estos son preparados a dos distintas temperaturas $T=0.8$ y $T=1.5$.

Aquí podemos observar como en los sistemas preparados con partículas sustrato (figuras 4.8c y 4.8d) el efecto de la temperatura no es tan evidente como lo es en los sistemas preparados sin partículas sustrato (4.8a y 4.8b). En los sistemas preparados con sustrato, la distribución es similar tanto para la densidad de matriz de $\rho_m=0.3$ como para la de $\rho_m=0.5$. En cambio, para los sistemas preparados sin sustrato, la distribución es distinta, para ambas densidades de matriz.

Los sistemas preparados sin sustrato muestran diferencias claras en sus distribuciones de volumen a diferentes temperaturas, en la figura 4.8a, que muestra dos sistemas preparados a un densidad de matriz de $\rho_m=0.3$ sin sustrato, se puede observar que para una $T=0.8$ el volumen máximo de las cavidades fue de $V=187.3$

Temperatura	Volumen máximo	% cuellos	% vol. mayor a σ
0.3	298.3	42.9	57.1
0.5	210.6	38.6	61.4
0.8	164.0	38.4	61.6
1.5	11.5	23.7	76.3

Tabla 4.2: Volúmenes máximos y estudio de cavidades en sistemas porosos preparados con partículas sustrato y con una densidad de $\rho_m = 0.3$, a distintas temperaturas

y para una $T=1.5$. el volumen mayor fue de $V=17.1$.

Además, en este caso (figura 4.8a), la matriz preparada a $T=0.8$ tiene una estructura que en su mayoría esta constituida por espacios que llamamos cuellos. En cambio, para la matriz preparada a $T=1.5$ esto sucede de forma contraria, es decir, la matriz en su mayoría esta formada por varias cavidades de volumen mayor al de las partículas que la conforman.

Por ultimo, mencionaremos que los sistemas preparados con las mismas condiciones pero sin interacciones electrostáticas, presentan estructuras y distribuciones de tamaños de cavidades muy semejantes a las mostradas por las matrices porosas preparadas con interacciones electrostáticas.

4.2 Dependencia de las estructuras porosas con la temperatura.

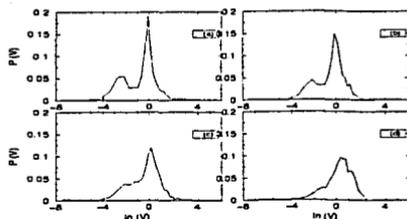
En la sección anterior se mostraron diferencias entre la estructura de las matrices preparadas a dos temperaturas distintas, $T=0.8$ y $T=1.5$. Ahora, en esta sección se presenta un análisis mas detallado de la dependencia de la estructura del poro en función de la temperatura de preparación.

Temperatura	Volumen máximo	% cuellos	% vol. mayor a σ
0.3	445.8	96.1	3.9
0.5	391.5	95.3	4.7
0.8	184.8	89.6	10.4
1.5	16.41	36.6	63.4

Tabla 4.3: Volúmenes máximos y estudio de cavidades en sistemas porosos preparados sin partículas sustrato y con una densidad de $\rho_m = 0.3$, a distintas temperaturas

Las simulaciones se llevaron a cabo únicamente para matrices de densidad $\rho_m = 0.3$ preparadas con y sin sustrato y se realizaron temperaturas de $T = 0.3$ y $T = 0.5$ además de las descritas anteriormente ($T = 0.8$ y $T = 1.5$). Los resultados se muestran en las tablas 4.2 y 4.3 y en las figuras 4.9 y 4.10.

Primeramente observamos las matrices preparadas con partículas sustrato (figura 4.9). Al aumentar la temperatura el volumen máximo de la cavidad es menor. Los resultados muestran que a temperaturas bajas ($T = 0.3$ y 0.5) las distribuciones de volúmenes presentan dos picos que son cada vez menos pronunciados al aumentar la temperatura. El primer pico indica la formación de espacios que llamamos cuellos. Este pico también nos indica que las partículas de la matriz están menos alejadas entre ellas a temperaturas bajas. Al ir aumentando la temperatura, $T = 0.8$, este pico disminuye hasta que, a la temperatura de $T = 1.5$ casi desaparece indicándonos que las partículas de la matriz están más separadas entre ellas. Al realizar el estudio del porcentaje de volúmenes menores y mayores al volumen de las partículas de la matriz presentes en los sistemas los resultados muestran que al ir aumentando la temperatura aparecen cada vez más volúmenes mayores, es decir, cavidades, y por lo tanto, la aparición de *cuellos* va disminuyendo, como se muestra en las tablas 4.2 y 4.3, este estudio se realizó calculando la integral de las distribuciones tomando en



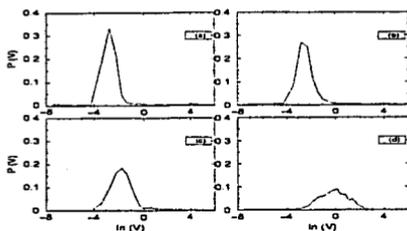
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.9: Distribución de el tamaño de el poro en sistemas de densidad $\rho_m = 0.3$, preparados con sustrato, en función de la temperatura; a) $T=0.3$; b) $T=0.5$; c) $T=0.8$; d) $T=1.5$.

cuenta el volumen de las partículas que forman a la matriz porosa.

Por otro lado cuando las matrices son preparadas sin partículas sustrato (figura 4.10), la forma de la distribución de los volúmenes es distinta de la de aquellas que fueron preparadas con sustrato. En este caso las distribuciones son mucho más puntiagudas y no presentan un segundo pico. Sin embargo, a temperaturas de $T=0.3$ y $T=0.5$ el pico está localizado muy cerca del primer pico de las matrices preparadas con sustrato.

Así entonces, en las matrices anteriores (figura 4.9), el segundo pico parece deberse a la presencia de las partículas del sustrato. Siguiendo con el análisis de las matrices sin sustrato se ve que el pico de la distribución va disminuyendo, lo que indica que las partículas de la matriz se van separando más. La formación de cavidades es claramente mayor al ir disminuyendo la temperatura y el volumen máximo de las cavidades aumenta a temperaturas bajas. Parece ser que al disminuir la temperatura las partículas de la matriz van formando cúmulos cada vez más compactos formando cavidades y espacios vacíos cada vez mas grandes (figura 4.10).



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

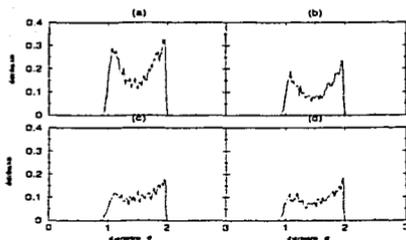
Figura 4.10: Distribución de el tamaño de el poro en sistemas de densidad $\rho_m=0.3$, preparados sin sustrato, en función de la temperatura; a) $T=0.3$; b) $T=0.5$; c) $T=0.8$; d) $T=1.5$.

Lo anterior nos da una idea clara de la estructuración de los sistemas porosos en función de la temperatura de preparación.

Por otro lado, el volumen máximo del poro también presenta una tendencia en los resultados. Sea cuál fuere el método de preparación, cuándo la temperatura aumenta el volumen de las cavidades máximas disminuye y eso se puede observar en las tablas 4.2 y 4.3.

4.2.1 Análisis de los cúmulos de partículas en la matriz.

A fin de obtener mayor información de la estructura de la matriz porosa se realizaron otro tipo de análisis, como el de la conectividad entre las partículas que forman el sistema poroso. Definimos que dos partículas están conectadas si la distancia entre sus centros es menor al de dos diámetros de partícula. Esta condición se escoge pensando en que dada una configuración final, no es posible introducir una tercera partícula entre dos que están separadas a menos de dos diámetros. De esta manera si



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.11: Gráficas de la distribución de los vacíos en los sistemas porosos. (a) matriz preparada sin partículas sustrato a una temperatura de $T=0.8$; (b) matriz preparada con partículas sustrato a una temperatura de $T=0.8$; (c) matriz preparada sin partículas sustrato a una temperatura de $T=1.5$; (d) matriz preparada con partículas sustrato a una temperatura de $T=1.5$

se mide la distancia entre todos los posibles pares de partículas (separadas a menos de dos diámetros) en la matriz podemos calcular una distribución de conectividad.

La figura 4.11 nos muestra los resultados para las matrices preparadas con densidad $\rho_m=0.3$ y a distintas temperaturas. En esta gráfica podemos observar que los sistemas porosos preparados con partículas sustrato (4.11b y 4.11d) muestran dos picos en $\sigma = 1$ y $\sigma = 2$. Esto es, para cada par de partículas conectadas existe una distancia entre sus centros de casi un diámetro de partícula, de tal forma, que están casi tocándose. El segundo pico en la distribución puede justificarse si se piensa que originalmente una partícula sustrato estaba localizada entre dos partículas de la matriz. Entonces, al remover el sustrato un espacio del orden dos diámetros queda entre los dos centros de las partículas. Este efecto es mucho más pronunciado a bajas temperaturas.

Para el caso en que las matrices fueron preparadas sin partículas sustrato se

observa la misma tendencia solo a $T=0.8$. A $T=1.5$ la distribución parece ser más uniforme. La tendencia con la temperatura es que, cuando la temperatura aumenta, los pares de partículas tienden a estar separados uniformemente. A temperatura de $T=0.8$ el máximo en $\sigma=1$ y $\sigma=2$ es mucho más pronunciado. Esto ocurre también a $T=1.5$, sin embargo las gráficas 4.11c y 4.11d muestran una distribución que nos hace pensar que a temperaturas más altas, la estructura no cambia mucho al usar partículas sustrato. Este resultado, es congruente con los resultados del análisis de la distribución de los tamaños de las cavidades (tabla 4.1).

Una manera más de poder estudiar la estructura de las matrices es por la formación de posibles cúmulos de partículas. De acuerdo con nuestra definición de conectividad, un cúmulo es aquel conjunto que está formado por partículas que se encuentran juntas por distancias menores a dos diámetros de partícula de centro a centro. En esta definición hay que tomar en cuenta que dos cúmulos pueden tener el mismo número de partículas pero con una carga total diferente. Entonces se estarían considerando como dos cúmulos distintos. Cabe mencionar que este método de cálculo de cúmulo fue aplicado únicamente a la configuración final de la matriz.

Para el caso de la matriz preparada con substrato a temperatura $T = 0.8$ y con densidad de matriz $\rho_m = 0.3$ se observó la formación de dos cúmulos. Un cúmulo con 599 partículas y el segundo con solo una partícula. El primer y gran cúmulo tiene una carga total -1 y el segundo con carga $+1$. Aunque es difícil pensar en un cúmulo formado por una sola partícula.

Cuando la matriz es nuevamente preparada a la misma temperatura y densidad pero utilizando partículas substrato encontramos la formación de tres cúmulos. Un gran cúmulo de 598 partículas con carga total cero y dos cúmulos formados por una sola partícula con cargas $+1$ y -1 , respectivamente. Aunque en ambos casos se encontró que las matrices formaban cúmulos de una sola partícula no se puede decir que esto es realmente una estructura de varios cúmulos. Esta situación es calculada sobre una sola configuración, de tal manera que, básicamente tenemos que la matriz es una configuración formada por un solo cúmulo.

Así entonces, se tiene que no importa el proceso de preparación, el sistema siempre presenta un solo cúmulo. La diferencia en usar o no usar partículas de substrato debe radicar en la forma que obtiene el cúmulo formado. Parece ser que al no usar substrato las partículas están más empaquetadas como lo sugiere la figura 4.11, permitiendo más espacios vacíos en el poro. Cuando se usa el substrato, la distribución de partículas parece ser más uniforme, aun cuando todas ellas se

agrupan en un solo cúmulo, formando de alguna manera solamente cavidades más pequeñas. Esta misma tendencia de formación de un solo cúmulo fue observada en matrices con densidad $\rho_m=0.5$ preparadas con y sin partículas de sustrato a la misma temperatura. En el caso de las matrices preparadas a una temperatura de $T = 1.5$ la tendencia es la misma. Todas las matrices formaron un único cúmulo con todas las partículas. Sin embargo, en este caso el uso de partículas sustrato provocó que las partículas de la matriz se arreglaran de tal forma, que los sistemas presentarían cavidades menores que cuando no se usaron las partículas sustrato.

Se puede ver incluso como una tendencia general que al disminuir la temperatura el cúmulo formado es cada vez compacto.

Capítulo 5

Porosidad de la matriz.

Los resultados anteriores muestran que la estructura de las matrices porosas presenta diferencias al ser preparadas mediante distintos procedimientos. Así entonces, se espera que la porosidad de las matrices también sea afectada por el método de preparación de los microporos. La porosidad es otro parámetro para medir la estructura y el tamaño de las cavidades del poro.

Así entonces, con las matrices preparadas en la etapa anterior se procedió a estudiar su porosidad. Este cálculo se realizó insertando partículas esféricas de diferente diámetro, σ , al azar dentro de la matriz cuidando que no existiera ninguna superposición con las partículas de la matriz; σ es el diámetro de la partícula de prueba. Recordemos que las partículas de la matriz tienen un diámetro $\sigma = 1$.

La porosidad se calculó por la razón

$$P = \Phi_0 / \Phi \quad (5.1)$$

en donde Φ es el número total de intentos de inserciones y Φ_0 es el número de inserciones aceptadas, esto es, inserciones que no se traslapaban. El cálculo se realizó por lo menos con 150 000 intentos de inserciones para tener un número confiable, ya que se observó que para un número mayor de estos intentos el valor de

la porosidad ya no variaba significativamente (menor al 0.001%). De esta manera si la matriz porosa presenta varias cavidades o una gran cavidad entonces hay grandes probabilidades de insertar una partícula y la porosidad será grande.

Es útil mencionar que dependiendo del diámetro de prueba de la partícula de inserción el valor de la porosidad cambia (ver mas adelante). En las siguientes subsecciones se analizan los resultados de la porosidad de matrices preparadas con y sin sustrato (matrices de densidad $\rho_m=0.3$). También de aquellas preparadas con y sin partículas cargadas. Finalmente se hace un estudio de la porosidad a diferentes temperaturas.

5.1 Sistemas con interacciones electrostáticas.

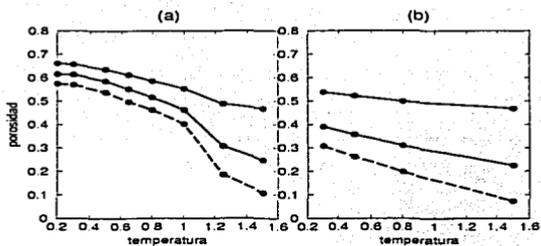
La porosidad para las matrices preparadas con interacciones electrostáticas es presentada a continuación, esta propiedad fue cuantificada mediante el método descrito al inicio de esta sección.

En la figura 5.1, se muestran gráficas de la porosidad en función de la temperatura y del método de preparación de la matriz. La gráfica de la figura 5.1, nos muestra los resultados para sistemas porosos preparados a distintas temperaturas, con y sin partículas sustrato. Aquí, podemos observar como la porosidad de la matriz cambia en función de la temperatura de preparación, esto es, a menor temperatura la porosidad aumenta y disminuye conforme la temperatura aumenta.

Esta figura muestra resultados de la porosidad cuando se usan diferentes partículas de prueba (de diámetros distintos) y en todas las gráficas la tendencia es la misma.

Otro aspecto que se hace evidente al analizar estas gráficas es el comportamiento de la porosidad en sistemas preparados con sustrato y sistemas preparados sin sustrato.

Se puede ver que a temperaturas bajas, la porosidad de las matrices sin sustrato



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 5.1: Porosidad en sistemas preparados con y sin partículas sustrato a distintas temperaturas con interacciones electrostáticas. a) sistemas preparados sin sustrato; b) sistemas preparados con sustrato. Los diámetros de la partícula de prueba son: para la línea sólida: $\sigma_t=0.6$; para la línea punteada: $\sigma_t=1.0$; para la línea rayada: $\sigma_t=1.4$.

(figura 5.1a) es mayor de aquellas preparadas con sustrato (figura 5.1b). A altas temperaturas la porosidad fue muy similar para matrices con y sin sustrato (tabla 5.1). Por ejemplo, en el sistema mostrado en la figura 5.1a (sin sustrato), al insertar una partícula de $\sigma_t=1.4$ se obtiene una porosidad de $P=0.57$, mientras que en el mismo caso pero sin sustrato (figura 5.1b), se obtiene una porosidad de $P=0.31$.

Algo que hay que notar en los sistemas preparados sin sustrato (figura 5.1a) es que la porosidad parece disminuir con una tendencia a temperaturas bajas, pero al aumentar la temperatura ($T > 1.0$) esta tendencia decae. Al parecer a esta temperatura, el sistema tiene mayor movilidad y las partículas se distribuyen más uniformemente en el volumen total, dejando menos espacios vacíos que afecten la porosidad. En cambio, en los sistemas preparados con sustrato la tendencia es casi lineal, y se mantiene más o menos constante con respecto a la temperatura (figura

ρ_m	T	substrato	P ($\sigma_t=0.6$)	P ($\sigma_t=1.0$)	P ($\sigma_t=1.4$)
0.3	0.8	no	0.58	0.51	0.461
0.5	0.8	no	0.35	0.29	0.240
0.3	1.5	no	0.47	0.25	0.107
0.5	1.5	no	0.21	0.05	0.007
0.3	0.8	si	0.49	0.31	0.197
0.5	0.8	si	0.24	0.06	0.006
0.3	1.5	si	0.47	0.22	0.073
0.5	1.5	si	0.23	0.06	0.006

Tabla 5.1: Porosidades obtenidas para los sistemas preparados mediante los dos métodos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.1b).

La porosidad de los sistemas también varía con respecto a la densidad de la matriz ρ_m , cuando la densidad aumenta la porosidad disminuye. Por ejemplo para el sistema preparado sin substrato a $T=0.8$ con densidad de matriz de $\rho_m=0.3$, con una partícula de prueba $\sigma_t=1.4$ se obtuvo una porosidad de $P=0.461$; para el sistema con las mismas condiciones pero con una densidad de matriz de $\rho_m=0.5$ se obtuvo una porosidad de $P=0.24$.

Este fenómeno ocurre con los dos métodos de preparación utilizados en este trabajo. A la temperatura de $T=0.8$, la matriz de $\rho_m=0.3$ preparada sin substrato es la que presenta la mayor porosidad y la matriz de $\rho_m=0.5$ preparada con substrato es la que presenta la menor porosidad (tabla 5.1).

Así mismo, a la temperatura de $T=1.5$, la porosidad mas alta la presenta el sistema que fue preparado sin substrato y con densidad de matriz de $\rho_m=0.3$, mientras que la porosidad mas baja es presentada por el sistema preparado con substrato y con una densidad de matriz de $\rho_m=0.5$.

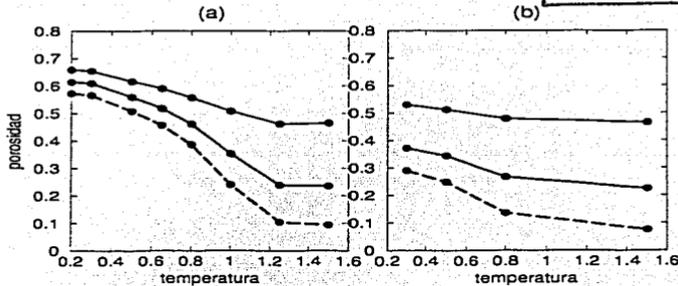


Figura 5.2: Porosidad en sistemas preparados con y sin partículas sustrato a distintas temperaturas sin interacciones electrostáticas. a) sistemas preparados sin sustrato; b) sistemas preparados con sustrato. Los diámetros de la partícula de prueba son: para la línea sólida: $\sigma_t=0.6$; para la línea punteada: $\sigma_t=1.0$; para la línea rayada: $\sigma_t=1.4$.

Por lo tanto, la porosidad de los sistemas aumenta cuando disminuye la densidad de la matriz ρ_m como es de esperarse. También se observa que la porosidad aumenta cuando no se utilizan partículas sustrato en la preparación. Por ultimo, la porosidad aumenta cuándo disminuye la temperatura de preparación de las matrices.

5.2 Sistemas sin interacciones electrostáticas.

Es posible ver el efecto que tienen las interacciones electrostáticas en el cálculo de porosidad. Para ello realizamos simulaciones de los mismos sistemas con condiciones iguales de temperatura y densidad pero en este caso no se incluyen interacciones electrostáticas, para observar su influencia.

En este capítulo incluimos estas simulaciones para observar el efecto que tienen

las distintas interacciones.

En la figura 5.2 se muestran dos gráficas que son el equivalente a las gráficas que se muestran en la figura 5.1. La diferencia entre estas dos figuras es que los sistemas de la figura 5.2 no interactuaron electrostáticamente, sino solamente con el potencial Lennard-Jones.

Los resultados obtenidos de estas simulaciones presentan semejanzas con los obtenidos en los sistemas cargados. A altas temperaturas ($T = 1.5$) la porosidad tanto de sistemas preparados con sustrato como de los sistemas preparados sin sustrato es muy parecida. A bajas temperaturas ($T=0.3$) las porosidades de sistemas semejantes son muy distintas, siendo siempre mayor la porosidad en sistemas preparados sin partículas sustrato. También es posible observar que la porosidad de las matrices preparadas sin sustrato decrece más rápido con la temperatura que en aquellas preparadas con sustrato (estos se asemeja a lo que sucede con interacciones electrostáticas (figura 5.1)).

Si comparamos los sistemas cargados, con los no cargados nos encontramos con fenómenos interesantes. Esta comparación es hecha con matrices de densidad $\rho_m = 0.3$ (figuras 5.3 y 5.4). El interés de realizar esta comparación tiene como objetivo determinar desde el punto de vista de la porosidad, la influencia de las interacciones electrostáticas en la preparación de los sistemas.

Como se observa, cuándo la temperatura es baja ($T < 0.5$) la porosidad de ambos sistemas, tanto los preparados con sustrato como los preparados sin sustrato, se va haciendo cada vez mas parecida. Esto sucede también cuándo la temperatura es alta ($T > 1.0$). Es decir, a altas y bajas temperaturas los sistemas preparados con interacciones electrostáticas tienden a un comportamiento parecido al de los sistemas preparados sin dichas interacciones.

Se observa que al usar un sustrato en la preparación de las matrices con carga, la porosidad parece decrecer linealmente con la temperatura, algo semejante sucede

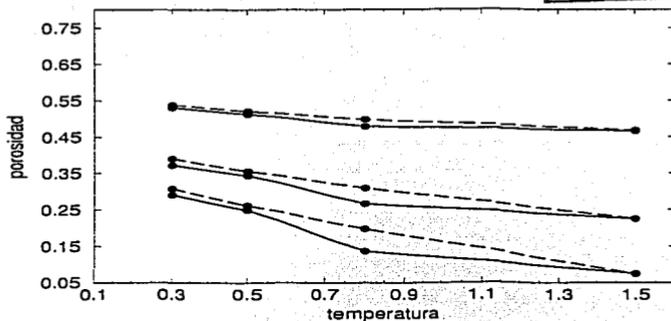


Figura 5.3: Comparación de porosidades en sistemas preparados con partículas sustrato, con y sin interacciones electrostáticas. La línea sólida representa un sistema preparado sin interacciones electrostáticas y la línea rayada representa un sistema preparado con interacciones electrostáticas.

al quitar las interacciones electrostáticas pero la tendencia lineal de los sistemas preparados con sustrato aquí es menos evidente (figura 5.2). Un efecto general es que la porosidad en matrices preparadas con interacciones electrostáticas es ligeramente más alta que la de las preparadas sin dichas interacciones. Sin embargo, esta diferencia es muy pequeña y no es posible concluir algo definitivo.

Para los dos distintos casos, existe una temperatura en la que los valores de porosidad presentan una diferencia máxima (figuras 5.3 y 5.4). En la figura 5.3 se muestra una comparación de los resultados obtenidos para los sistemas preparados con partículas sustrato con y sin interacciones electrostáticas. La diferencia máxima de porosidades está alrededor de $T \approx 0.7 - 0.9$ entre el sistema cargado y el no cargado. Para el caso de los sistemas preparados sin sustrato (figura 5.4)

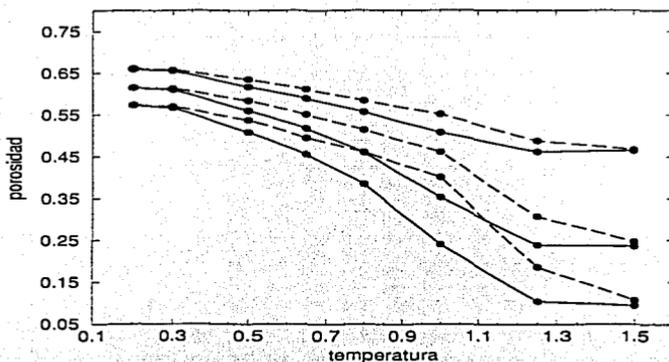


Figura 5.4: Comparación de porosidades en sistemas preparados sin partículas sustrato con y sin interacciones electrostáticas. La línea sólida representa un sistema preparado sin interacciones electrostáticas y la línea rayada representa un sistema preparado con interacciones electrostáticas.

la diferencia máxima de porosidades, está alrededor de $T \approx 0.9 - 1.1$ entre el sistema cargado y el no cargado. A estas temperaturas en sistemas preparados sin sustrato y con sustrato las interacciones electrostáticas tiene una gran influencia en la estructura de la matriz.

Dado que la diferencia entre estos dos tipos de matrices son las interacciones electrostáticas se puede pensar que estas interacciones son de tal naturaleza que propician la formación de cavidades mayores en los poros produciendo así, una mayor porosidad.

La tendencia de la porosidad es la misma, tanto en matrices preparadas con

interacciones electrostáticas como en matrices preparadas sin éstas, aunque es más evidente en el caso de los sistemas preparados sin sustrato (figura 5.4).

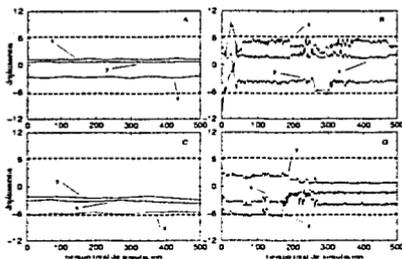
Capítulo 6

Difusión.

6.1 Desplazamientos.

Antes de calcular formalmente el coeficiente de difusión de fluidos adsorbidos en las matrices porosas, calculadas y descritas en los capítulos anteriores, analizamos y damos seguimiento a las desplazamientos de algunas de las partículas inmersas en las matrices. Estos resultados podrán darnos una idea inicial de que tan fácil es para un fluido recorrer los espacios del poro.

Las partículas de prueba se colocaron inicialmente de manera azarosa en la matriz porosa de densidad de $\rho_m = 0.3$, a una temperatura de $T = 0.8$ y preparada sin sustrato. Las partículas de prueba tienen una carga asociada a ellas. Con el fin de mantener la neutralidad del sistema se escogió un número par de partículas, 10, para estos cálculos. La mitad de ellas con carga +1 y la otra mitad con carga -1. Se realizó, con este conjunto de partículas, una simulación de dinámica molecular con las partículas de la matriz fijas. Las partículas de prueba fueron monitoreadas en 500 tiempos distribuidos uniformemente a lo largo de toda la simulación. A cada intervalo de tiempo se registraron las coordenadas de sus posiciones. Las corridas de dinámica molecular se realizaron por un tiempo total no menor a 80000 pasos



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Figura 6.1: Estas gráficas representan, de forma unidimensional los desplazamientos de cuatro distintas partículas, en la misma matriz porosa. Esta matriz fue preparada con partículas substrato a una temperatura de $T = 0.8$ y con una densidad de matriz de $\rho_m = 0.3$. Cada línea muestra la desplazamiento a lo largo de la longitud de la caja de simulación para los tres distintos ejes, (x , y y z). En estas gráficas la variable dependiente representa el desplazamiento realizado a lo largo de los ejes x , y y z y la variable independiente es el tiempo total de simulación dividido en 500 segmentos. a) y c) desplazamientos en x , y y z de dos partículas a , inmersas en una matriz porosa; b) desplazamientos de dos partículas b , inmersas en una matriz porosa. La línea discontinua representa la longitud de cada lado de la caja de simulación.

de tiempo. Este tiempo fue grande con la idea de permitir a las partículas viajar a través de la matriz porosa. En las gráficas de la figuras 6.1 se muestran los desplazamientos de algunas de estas partículas.

Es importante explicar que en los desplazamientos de las partículas mostradas a continuación se tomaron en cuenta las condiciones periódicas de frontera, y esa es la razón por la que en algunos desplazamientos, la partícula sale del espacio que delimita la dimensión de la caja de simulación, esto solo significa que la replica de esa partícula, entra en ese mismo instante por el lado opuesto de la caja de simulación,

pero resulta mas ilustrativo si se muestra el desplazamiento completo de la partícula.

Las gráficas en la figura 6.1 son representaciones unidimensionales del desplazamiento de una partícula inmersa en una matriz porosa ($\rho_m=0.3$) preparada a una temperatura $T=0.8$ con sustrato. En esta figura podemos ver los desplazamientos a lo largo de los ejes x , y y z . Este análisis nos permite visualizar el movimiento de una partícula en cada uno de sus ejes.

En la figura 6.1a, se observa el desplazamiento de una partícula **a**. Se puede ver que en ninguna de las coordenadas la partícula se mueve mucho. Parece ser que esta partícula se encuentra en una cavidad del poro donde queda atrapada. Si nos fijamos en otra partícula distinta, **b**, localizada en una región diferente a la partícula **a** observamos lo siguiente (figura 6.1b). Aún cuando los desplazamientos que sigue la partícula **b**, en el eje x , son mayores que los que realiza la partícula **a** éstos no van a toda la caja de simulación. Los desplazamientos en y y z presentan la misma tendencia. Nuevamente parece que esta partícula se encuentra atrapada. Se realizaron estudios de otras partículas de prueba iniciando en otras regiones del sistema (figuras 6.1c y 6.1d) en otras regiones del sistema y se pudo observar el mismo efecto. Para esto casos las simulaciones se corrieron por mas tiempo, hasta 150000 pasos para ver si las partículas se alejaban mucho de sus posiciones iniciales. Sin embargo, esto no se observó.

Una explicación a este fenómeno puede darse en términos de las cargas asociadas a las partículas de prueba y a la matriz. Las partículas de la matriz forman regiones de densidad de carga, cuyo potencial captura partículas móviles cargadas, de tal forma, que se reduce el movimiento de estas. Estos resultados se han observado en algunos experimentos [37].

A fin de entender mejor porqué algunas partículas parecen quedar atrapadas en la matriz porosa realizamos una comparación más. Se realizaron simulaciones de los mismos sistemas pero para matrices preparadas sin interacciones electrostáticas.

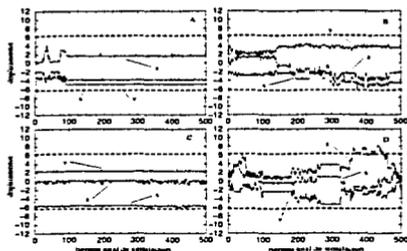


Figura 6.2: desplazamientos de una partícula inmersa en una matriz porosa. A y C) matriz preparada con interacciones electrostáticas, B y D) matriz preparada sin interacciones electrostáticas. Las matrices tienen las mismas características.

Los resultados se dan en la figura 6.2 para dos temperaturas distintas. En la figura 6.2a se tiene una matriz preparada con cargas en donde se introduce una partícula de prueba cargada. Como en los casos anteriores los desplazamientos (en x , y , y z) que presenta esta partícula son casi nulas. La partícula parece estar en una posición fija. Sin embargo, en la figura 6.2b que muestra una partícula de prueba sin cargas en una matriz preparada sin cargas, se ve algo distinto. En este caso los desplazamientos en los distintos ejes son mucho mas grandes. La partícula parece viajar mucho más en este caso.

Debemos mencionar en este punto que tanto las matrices preparadas sin carga como las matrices con carga de la figura 6.2 presentan cavidades similares. Al llevar a cabo los estudios de la de distribución de las cavidades y tamaños, estos presentaron formas parecidas y sus porosidades también resultaron muy semejantes (capítulo 4). Así entonces, podemos decir que el efecto de la creación de algunas

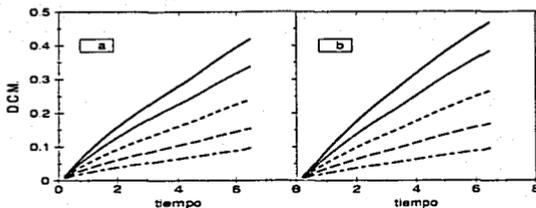
cavidades de atracción es consecuencia de una interacción extra en las matrices, esto es, la interacción electrostática. Cuando no existe esta fuerza no se observa ningún centro de atracción que disminuya el movimiento de partículas libres (en matrices sin carga). En otras palabras, los resultados de estas simulaciones nos hacen suponer que al preparar sistemas porosos utilizando además de las interacciones Lennard-Jones, interacciones electrostáticas, se propicia la aparición de ciertas regiones en la matriz, en las que las cargas de las partículas se arreglan de tal modo que impiden que las partículas pasen a través de ellas.

En la figura 6.2c y 6.2d se presenta el mismo análisis, pero a una temperatura mayor, $T=1.5$. Aún a esta temperatura alta se puede ver que una partícula de prueba cargada en una matriz preparada con interacciones electrostáticas, se queda prácticamente inmóvil. De igual modo podemos observar que una partícula sin carga inmersa en una matriz sin carga tiene desplazamientos mucho mayores que cuando hay interacciones electrostáticas.

6.2 El coeficiente de difusión.

Existe un interés específico por estudiar la difusión de un fluido dentro de un sistema poroso. Existen varias técnicas experimentales [37] y hay muchos trabajos computacionales, que han contribuido al estudio del tema [38-40]. Por ejemplo, algunos autores han estudiado el flujo a través de microporos [40]. Otros autores han investigado la difusión de fluidos dentro del poro [40,41].

El análisis de la sección anterior nos indica que el coeficiente de difusión será distinto cuando se tengan matrices preparadas con y sin interacciones electrostáticas. Así entonces en la última parte de este trabajo se procedió a introducir un fluido dentro de las matrices porosas. Ahora queremos estudiar como varía el coeficiente de difusión de los fluidos en función del método de preparación de la matriz. Como se



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 6.3: Desplazamiento cuadrático medio (DCM) para un fluido a distintas densidades ρ_f , inmerso en una matriz preparada con los dos distintos procedimientos, de densidad $\rho_m = 0.3$, y a una temperatura de $T=1.5$. a) matriz preparada con partículas sustrato; b) matriz preparada sin partículas sustrato; Línea sólida: $\rho_f = 0.1$, línea punteada: $\rho_f = 0.2$, guiones pequeños: $\rho_f = 0.3$, guiones grandes: $\rho_f = 0.4$, guiones y puntos: $\rho_f = 0.5$

mencionó en capítulos anteriores, las partículas del fluido tienen el mismo diámetro que las partículas de la matriz.

Las interacciones que se consideraron fueron: fluido - fluido y fluido - matriz. Aquí no se consideraron las interacciones entre las partículas de la matriz. Mas aún, las partículas de la matriz para estas simulaciones se mantuvieron fijas, preservando la forma de la estructura de la matriz porosa.

Se estudió la difusión en matrices porosas con densidades $\rho_m = 0.3$ y 0.5 , y a cinco densidades del fluido adsorbido en dichas matrices, i.e., $\rho_f = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5 respectivamente. La temperatura de simulación en este estudio fue de $T = 0.8$. El coeficiente de difusión se calculó mediante la evaluación de los desplazamientos cuadráticos medios (DCM) y utilizando la relación de Einstein,

$$2tD = \frac{1}{3} \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle \quad (6.1)$$

donde $\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio y D es el coeficiente de

difusión. En las simulaciones se calcularon los DCM de la misma forma descrita en la referencia [42].

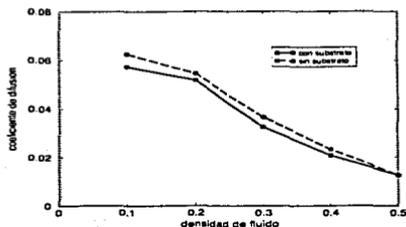
En la figura 6.3 se muestran gráficas características del DCM, en matrices preparadas con y sin sustrato a $T=1.5$ con una densidad de $\rho_m=0.3$ y preparadas con interacciones electrostáticas. Aquí, las partículas del fluido tienen una carga asociada a ellas, dónde la mitad de ellas tiene carga $+1$ y la otra mitad -1 , por tanto, el sistema total es neutro.

A fin de utilizar la ecuación 6.1, el coeficiente de difusión se obtuvo en tiempos muy largos calculando la pendiente de las gráficas mostradas en la figura 6.3 de $t=3$ a $t=6$, que es dónde se observó una pendiente constante.

Aquí el coeficiente de difusión esta expresado en unidades reducidas,

$$D = D^* = D / (\epsilon_{LJ} \sigma^2 / m)^{1/2}.$$

dónde ϵ_{LJ} y σ son los parámetros del potencial Lennard-Jones mencionados en el capítulo 2 y m es la masa de las partículas.

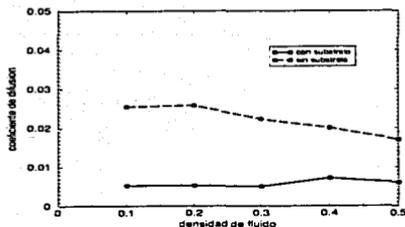


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 6.4: El coeficiente de difusión de un fluido inmerso a distintas densidades, en dos matrices porosas, preparadas a las mismas condiciones (una temperatura de $T=1.5$ y de densidad de $\rho_m = 0.3$) pero con distintos métodos, una con sustrato y la otra sin sustrato. Línea sólida: con sustrato; línea discontinua: sin sustrato.

El coeficiente de difusión decae conforme aumenta la densidad del fluido sin importar el método mediante el cual la matriz se haya preparado. En la figura 6.4 se muestra el cálculo del coeficiente de difusión de un fluido a varias densidades en una matriz preparada con y sin sustrato a temperatura de $T = 1.5$. En esta figura puede verse que la difusión del fluido en una matriz sin sustrato es ligeramente mayor que la difusión del mismo fluido en una matriz con sustrato, particularmente a bajas densidades del fluido, estas simulaciones fueron realizadas a una temperatura de $T = 1.5$. Si se ven nuevamente las distribuciones de volúmenes de las cavidades en los poros se tiene que la matriz sin sustrato presentó cavidades ligeramente mayores que la matriz con sustrato. Es decir la matriz sin sustrato puede tener mayores espacios accesibles, por lo cual las partículas del fluido pueden viajar un poco más y esta información se ve reflejada en el coeficiente de difusión obtenido (tabla 1 capítulo 3).

En la figura 6.5 se tiene la misma tendencia pero para un fluido inmerso en una

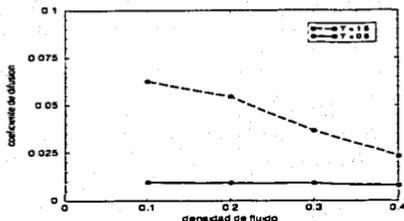


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 6.5: El coeficiente de difusión de un fluido inmerso a distintas densidades, en dos matrices porosas, preparadas a las mismas condiciones (una temperatura de $T=0.8$ y de densidad de $\rho_m=0.3$) pero con distintos métodos, una con sustrato y la otra sin sustrato. Línea sólida: con sustrato; línea discontinua: sin sustrato. Aquí se puede observar que el coeficiente es muy pequeño comparado con los resultados a la temperatura de $T=1.5$.

matriz preparada a $T=0.8$ con y sin el uso de partículas sustrato. En esta misma figura hay que hacer notar que el valor del coeficiente de difusión casi no varió para cada fluido en cada una de las matrices. Este resultado es un reflejo de lo encontrado previamente en el análisis de las desplazamientos, en el cuál, se encontraron regiones donde había partículas que presentaban un desplazamiento muy pequeño o casi nulo.

En este caso, la temperatura del sistema es mas baja que la del sistema mostrado en la figura 6.4, y por lo tanto la movilidad de las partículas es menor, esto es, el desplazamiento cuadrático medio es pequeño y el coeficiente de difusión no varía mucho con respecto a la densidad del fluido ρ_f . Si además se considera que al ir aumentado la densidad del fluido los espacios accesibles en la matriz disminuyen, el coeficiente de difusión será aún menor, como se observa en la grafica 6.5. Los resultados mostrados en esta gráfica son consistentes con los datos de la sección de distribución de volúmenes (tabla 4.1). En esos resultados se determinó que el



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 6.6: Difusión obtenida para distintas densidades de fluido inmerso en una matriz preparada sin sustrato a una temperatura de $T = 1.5$ y con una densidad de $\rho_m = 0.3$; línea sólida: simulación realizada a $T = 1.5$; línea punteada: simulación realizada a $T = 0.8$.

volumen máximo de cavidad, a la temperatura de $T = 0.8$, se presenta en las matrices preparadas sin sustrato. Así entonces, estas matrices pueden tener más espacios libres donde las partículas del fluido pueden tener mayores desplazamientos que aumenten el coeficiente de difusión. Por otro lado, en estas matrices las cavidades son tales que funcionan como centros de atracción que no permiten mucha movilidad a las partículas del fluido reduciendo así su coeficiente de difusión.

En la figura 6.6 se muestra el valor del coeficiente de difusión para un fluido a dos distintas temperaturas en una misma matriz. La temperatura de simulación es un factor importante en la determinación del coeficiente de difusión ya que está relacionada directamente con el movimiento de las partículas. Aquí se realizaron simulaciones en una matriz preparada sin sustrato a una densidad de matriz de $\rho_m = 0.3$ y preparada a una temperatura de $T = 1.5$. La temperatura del fluido

fue $T = 0.8$ y 1.5 a distintas densidades, $\rho_f = 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . Como es de esperarse el valor de la difusión es menor al disminuir la temperatura. En la gráfica se puede observar que cuando la temperatura es menor la movilidad de las partículas disminuye, y esto se ve reflejado en los resultados del coeficiente de difusión. Incluso la difusión cae dramáticamente al pasar de $T=1.5$ a $T=0.8$.

La tendencia de la difusión en sistemas preparados con interacciones electrostáticas es semejante a aquella que presentan los sistemas de partículas Lennard-Jones. En este caso, a mayor densidad de fluido ρ_f menor coeficiente de difusión. Por otro lado, cuando el sistema poroso es preparado con partículas substrato la difusión es menor que cuando esta preparado sin partículas substrato. En una matriz de densidad $\rho_m = 0.3$ se encontró que el coeficiente de difusión es menor cuando utilizamos interacciones electrostáticas. Lo cuál quiere decir que las cargas asociadas a las partículas influyen en el sistema, creando regiones en las que el fluido no puede realizar grandes desplazamientos como lo observamos al principio de este capítulo.

Capítulo 7

Conclusiones y trabajo a futuro.

7.1 Conclusiones.

Una vez que hemos determinado que el programa de interacciones electrostáticas desarrollado por el grupo de trabajo presenta resultados satisfactorios, hemos llevado a cabo una serie de simulaciones computacionales de fluidos con interacciones Lennard-Jones e interacciones electrostáticas. Hemos preparado sistemas porosos mediante dos métodos, con y sin partículas substrato, a distintas temperaturas y a distintas densidades de matriz ρ_m .

Investigamos las estructuras de las matrices porosas preparadas en términos de la estructura, la porosidad, la distribución de volúmenes libres en la matriz, la formación de cúmulos y la conectividad de partículas. Aunque la mayoría de los resultados se presentaron para simulaciones en matrices compuestas de partículas cargadas también se llevaron a cabo simulaciones en matrices no cargadas. Estas últimas simulaciones se realizaron para investigar el efecto en la estructura de las matrices porosas que tiene el uso de interacciones electrostáticas durante la preparación.

Un aspecto importante en la formación de una estructura porosa es la temperatura de preparación. Encontramos que, con respecto a la distribución de los tamaños del

poro, la temperatura se vuelve un factor importante. Cuándo la temperatura de preparación aumenta, el volumen máximo y la aparición de cuellos que presentan los sistemas porosos disminuyen. Esto significa, que a temperaturas altas, el sistema tiende a ser mas homogéneo, debido a que aparecen mas volúmenes mayores al volumen de una partícula de la matriz y que llamamos cavidades.

Esto sucedió para ambos métodos de preparación y a las dos densidades utilizadas. Sin embargo, en este análisis se observó que el sistema preparado con sustrato a una densidad de matriz $\rho_m = 0.5$ presentó una disminución apreciable de esta tendencia.

Un factor involucrado en la estructuración del sistema es la densidad de matriz ρ_m . El comportamiento del sistema poroso con respecto a ρ_m es el siguiente, cuándo incrementamos la densidad ρ_m los volúmenes máximos que presentan los sistemas disminuyen. Este hecho ocurre para los dos métodos de preparación y para las temperaturas utilizadas. Esta tendencia con respecto a la densidad de la matriz ρ_m era de esperarse ya que al aumentar la cantidad de partículas que conforman el sistema los espacios se van haciendo cada vez mas pequeños.

Como se mencionó la estructura de la matriz debe depender de las condiciones de su preparación. Por lo tanto, comparamos la estructura de las matrices cuando son preparadas con y sin partículas sustrato. Los resultados con respecto a la estructura final de la matriz muestran que, cuando utilizamos partículas sustrato en la preparación de los sistemas porosos, los volúmenes de las cavidades que presentan las matrices son menores que los que presentan aquellos sistemas preparados sin dichas partículas. Pero esta tendencia disminuye con densidades de matriz $\rho_m = 0.5$ y a una temperatura de $T = 1.5$. Aquí encontramos que los volúmenes máximos de ambos sistemas eran muy parecidos.

Al realizar un análisis de cúmulos en todos los casos vimos que las estructuras de las matrices formaron siempre un solo cúmulo. Sin embargo la forma y tamaño

del cúmulo fueron distintas para cada matriz. En algunos casos la formación del cúmulo fue tal que las partículas estaban más juntas entre ellas. De esta manera la matriz presentaba cavidades mayores, por ejemplo, a bajas temperaturas.

En términos de caracterizar a los sistemas por su porosidad hemos encontrado lo siguiente, cuando las matrices fueron preparadas a una temperatura de $T=0.8$, la porosidad que presentaron las matrices preparadas sin sustrato fue mayor a la que presentaron aquellas que fueron preparadas con sustrato. Sin embargo, cuando las matrices fueron preparadas a una temperatura de $T=1.5$ las matrices preparadas con sustrato presentaron una porosidad muy parecida. Incluso, en algunos casos mayor a la que presentaron aquellas preparadas sin sustrato.

Cuando se estudió la porosidad de las matrices en función de la temperatura de preparación los resultados mostraron que la porosidad disminuye cuando la densidad de la matriz ρ_m aumenta. Además, ocurre lo mismo en matrices preparadas con sustrato y matrices preparadas sin sustrato. De igual manera cuando la temperatura de preparación de los sistemas aumenta la porosidad disminuye. Estos resultados están en acuerdo con los encontrados al estudiar los volúmenes máximos de las cavidades en los poros.

Para el análisis de la porosidad se realizaron también simulaciones de matrices porosas sin interacciones electrostáticas. Las simulaciones se llevaron a cabo para distintas temperaturas en las matrices preparadas con y sin interacciones electrostáticas para ver el efecto de estas interacciones en la estructuración de los sistemas. Los resultados presentaron una tendencia igual en ambos sistemas, la porosidad disminuye conforme aumenta la temperatura. Sin embargo, se puede apreciar de los resultados que debido al uso de interacciones electrostáticas los sistemas parecen tener ligeramente mayor porosidad. A altas y bajas temperaturas la porosidad es muy similar. A temperaturas intermedias, existe un punto en el cual la diferencia de porosidades entre distintas matrices es máxima (capítulo 5).

Finalmente, llevamos a cabo simulaciones para determinar el coeficiente de difusión de distintos fluidos inmersos en nuestros sistemas porosos.

Para este estudio, primeramente monitoreamos las trayectorias de algunas partículas inmersas en las matrices porosas con el fin de poder saber como recorren las partículas el sistema poroso.

Realizamos simulaciones a distintas densidades de fluido ρ_f en matrices que solo se diferenciaban en el método de preparación. Lo que encontramos fue que el coeficiente de difusión para aquellos fluidos inmersos en matrices preparadas con partículas substrato es menor que el obtenido para fluidos inmersos en matrices preparadas mediante el método simple.

Posteriormente, realizamos simulaciones para determinar la influencia de la temperatura de simulación en el coeficiente de difusión. Esto se hizo introduciendo un fluido a dos distintas temperaturas en una matriz idéntica en ambos casos y calculando el coeficiente de difusión para distintas densidades de fluido ρ_m .

Los resultados de estos procesos, mostraron que cuando la temperatura aumenta la difusión también aumenta.

Los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión como función de la densidad de fluido son similares a los que se obtuvieron en simulaciones de sistemas con interacciones del tipo Lennard-Jones. Cuando la densidad del fluido aumenta el coeficiente de difusión disminuye. Cuando el sistema poroso se prepara utilizando partículas substrato el coeficiente de difusión de un fluido inmerso en ese sistema es menor que el obtenido en un sistema preparado sin partículas substrato; y esta tendencia también se encuentra en fluidos inmersos en sistemas preparados con interacciones del tipo Lennard-Jones y sin interacciones electrostáticas. Esto se puede explicar si se toman en cuenta los tamaños de las cavidades, cuando se utilizaron partículas substrato en la preparación de los sistemas que utilizamos para estas simulaciones, el tamaño máximo de cavidad fue menor que cuando no utilizamos

substrato.

7.2 Trabajo a futuro.

Como se escribió al principio de la tesis uno de los objetivos del trabajo fue el introducir las interacciones electrostáticas en la preparación de las matrices. Así entonces, en este trabajo se probó el método en sistemas porosos preparados con un modelo sencillo, esto es, el trabajo fue realizado utilizando partículas de un mismo diámetro, tanto para la preparación del sistema poroso como para el fluido inmerso en estos sistemas. Un trabajo posterior, puede consistir en llevar a cabo simulaciones con partículas de distintos tamaños tanto para la matriz como para el substrato. También es de interés realizar investigaciones acerca del comportamiento de los sistemas cuando los parámetros de las partículas que los conforman no son iguales. Esto es, variar los parámetros σ o $\epsilon_{L,J}$ en la preparación de las matrices porosas con partículas substrato. Incluso, es interesante preparar poros no solo con partículas esféricas si no también con modelos de partículas no esféricas (que tengan una dependencia orientacional). Eventualmente se trata de encaminar las simulaciones a crear modelos cada vez mas reales.

Bibliography

- [1] Domínguez Esquivel, José Manuel, 1995, *Ciencia*, **46**,442.
- [2] Käger, J. y Ruthven, D. M., 1992, *Chemical Engineering Science*, **48**,1182.
- [3] Kodakari, N., Katada N. y Niwa M., 1997, *Chem. Vap. Deposition*, **3**, 59.
- [4] Tian, D., Blacher, J., Pirard, P., 1998, *Langmuir*, **14**, 1905.
- [5] Boury, B., Corriu, R.J.P., Le Strat V. y Delord, P., 1999, *NexJ. Chem.*, **23**, 531.
- [6] Caruso, F., Mohwald, H., 1998, *Science*, **282**, 1111.
- [7] Stone, V. F. y Davis, R. J., 1998, *Chem. Matter.*, **10**, 1468.
- [8] Raman, N. k. y Brinker, C. J., 1996, *Chem. Matter*, **8**, 588.
- [9] Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., 1992, *Chem. Soc.*, **114**, 10834.
- [10] Cao, G., Lu, Y., Delattre, L., 1996, *Adv. Matter.*, **8**, 588.
- [11] Cao, G., Lu, Y., Delattre, L., 1999, *Chem. Matter.*, **11**, 1223.
- [12] Zhang, L. y Van Tassel, P. R., 2000, *J. Chem. Phys.*, **112**, 3006.
- [13] Given, J. A. y Stell, G., 1993, *Condes. Matter. Theor.*, **8**, 395.

- [14] Malo, B. M., Pizio, O., Trokhymchuk, A. y Duda, Y., 1999, *J. Colloid Interface. Sci.*, **211**, 387.
- [15] Madden, W. G. y Glandt, E. D., 1988, *J. Stat. Phys.*, **51**, 537.
- [16] Madden, W. G., 1992, *J. Chem. Phys.*, **96**, 5422.
- [17] Dong, W., Kierlik, E. y Rosinberg, M. L., 1994, *Phys. Rev. E.*, **50**, 4750.
- [18] Dong, W. y Bigot, B., 1994, *Phys. Rev. E.*, **49**, 2184.
- [19] Van Tassel, P. R., 1999, *Phys. Rev. E.*, **60**, R25.
- [20] Cheng, S. y Van Tassel, P. R., 2001, *J. Chem. Phys.*, **114**, 4974.
- [21] Van Tassel, P. R., 1997, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9530
- [22] Meroni, A., Levesque, D. y Weis, J. J., 1996, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1101.
- [23] Ghassemzadeh, J., Xu, L. F., Tsotsis, T. T. y Sahimi, M., 2000, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 3892.
- [24] Yashonath, S. y Santikary, P., 1993, *Molec. Phys.*, **78**, 1.
- [25] Bhattacharjee, B. y Yashonath, S., 1997, *Molec. Phys.*, **90**, 889.
- [26] Bhide, S. Y. y Yashonath, S., 2000, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 2607.
- [27] Bandyopadhyay, S. y Yashonath, S., 1997, *Zeolites*, **19**, 51.
- [28] Alejandre, J., Tildesley, D. J. and Chapela, G. A. 1995, *J. Chem. Phys.*, **102**, 4574.
- [29] Allen, M. P. y Tildesley, D. J., 1993, *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford
- [30] Johnson, J. K., Zollweg, J. A. y Gubbins, K. E., 1993, *Molec. Phys.*, **78**, 591.

- [31] Nicolas, J. J. y Gubbins, K. E., 1979, *Molec. Phys.*, **37**, 1429.
- [32] Forester, T. R. y Smith, W. 1996 *DL-POLY Package of Molecular Simulation CCLRC, Daresbury Laboratory England 1996*
- [33] Xomeritakis, G., Naik, S., Braunbarth, C. M. y Cornelius, C. J., 2002, *Journal Membrane Science*, **215**, 225.
- [34] Sastry, S., Corti, D. S., Debenedetti, P. G. y Stillinger, F. H., 1997, *Phys. Rev. E*, **56**, 5524.
- [35] Corti, D. S., Debenedetti, P. G., Sastry, S. y Stillinger, F. H., 1997, *Phys. Rev. E*, **55**, 5522.
- [36] Sastry, S., Truskett, T. M., Debenedetti, P. G., Torquato, S. y Stillinger, F. H., 1998, *Molec. Phys.*, **95**, 289.
- [37] Vishnyakov, A., Debenedetti, P. G. and Neimark, A. V., 2000, *Phys. Rev. E*, **62**, 538.
- [38] Kärger, J. y Ruthven, D. M., 1992, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*. Wiley, New York.
Phys. Rev. Lett., **82**, 735.
- [39] Yashonath, S. y Santikary, P., 1993, *Molec. Phys.*, **78**, 1.
- [40] Lee, J. C., 1998 *J. Chem. Phys.*, **108**, 2265.
- [41] Dong, W., y Luo, H., 1995, *Phys. Rev.*, **52**, 801.
- [42] Lee, J. C., 1999 *J. Chem. Phys.*, **110**, 8742.
- [43] Hoheisel, C. Schoen, M. y Vogelsang, R., 1984, *Comp. Phys. Commun.*, **34**, 9
- [44] Dominguez, H. y Rivera, M., 2002, *Molec. Phys.*, **100**, 3829.