



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TÍTULO DE LA TESIS
SIMULACIONES COMPUTACIONALES
DE MATRICES POROSAS CONFINADAS
ENTRE PLACAS ATRACTIVAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

JOSÉ FRANCISCO SALINAS TORRES

NOMBRE DEL ALUMNO

DR. HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO

TUTOR

2007



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM



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.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del Alumno Salinas Torres José Francisco 51 14 60 32 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 098263237
2. Datos del Tutor Dr. Héctor Domínguez Castro
3. Datos del Sinodal 1 Dr. Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda
4. Datos del Sinodal 2 Dr. Gerardo Carmona Ruiz
5. Datos del Sinodal 3 Dr. Guillermo Ramírez Santiago
6. Datos del Sinodal 4 Carlos Ignacio Mendoza Ruiz
7. Datos del trabajo escrito Simulaciones Computacionales de Matrices Porosas confinadas entre Placas Atractivas 57 p 2007

Simulaciones Computacionales de Matrices Porosas confinadas entre Placas Atractivas

José Francisco Salinas Torres
Dirección de tesis: Héctor Domínguez Castro
Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM)

16 de marzo de 2007

Índice general

1. Introducción	2
2. Antecedentes Teóricos	6
2.1. Potencial de Lennard-Jones	6
2.2. Dinámica Molecular	8
2.3. Método de diferencias finitas	9
2.3.1. Algoritmo de Verlet y el Método de Salto de Rana	9
2.4. Condiciones Periódicas de Frontera	11
2.4.1. Radio de Corte	12
2.5. Unidades reducidas	14
2.6. Comportamiento del Fluido de Lennard-Jones	15
3. Metodología y modelo	16
3.1. Construcción de las matrices	19
3.2. Análisis de la matriz	20
3.2.1. Tamaño de Cavidades	20
3.2.1.1. Polígonos de Voronoi	21
3.2.2. Estudio de la Porosidad	22
3.3. Difusión de Fluidos en las Matrices	23
3.4. Perfiles de Densidad	25
3.5. Contribuciones al desarrollo de los Algoritmos	25
4. Descripción de las Matrices	27
4.1. Tamaño de Cavidades	27
4.1.1. Comparación con Cavidades Observadas en Matrices Preparadas sin Placas	30
4.2. Porosidad	31
4.3. Observaciones acerca de la Configuración de las Matrices	34
5. Simulaciones de Difusión	36
5.1. Comportamiento del fluido en las matrices	36
5.1.1. Difusiones realizadas a $\mathbf{T} = 0.8$	37
5.1.2. Difusiones realizadas a $\mathbf{T} = 1.5$	39
5.2. Comentarios adicionales acerca de los resultados obtenidos	41
6. Conclusiones	54

Resumen

En este trabajo se llevaron a cabo simulaciones numéricas de sistemas porosos para estudiar la dependencia de la porosidad y la difusión de una cierta estructura porosa en función del método de preparación y de los potenciales externos que actúan sobre el sistema. En particular este trabajo estudia los efectos de un par de placas atractivas sobre las propiedades del sistema.

La primera parte del trabajo se centra en construir los “sistemas porosos”, que serán conocidos comúnmente en el texto como “matrices porosas”. Para la elaboración de estas matrices se colocaron dentro de una caja de simulación un cierto número de partículas interactuando entre ellas mediante un potencial de Lennard-Jones. Las paredes superior e inferior de la caja interactúan en estas simulaciones con las partículas de la matriz usando un potencial del mismo tipo, de tal forma que el potencial total del sistema es el potencial entre partículas más el potencial con las paredes.

Se efectuó una simulación de este sistema con el fin de obtener una configuración de equilibrio en la que las variaciones de la energía potencial sean marginales. La configuración final de equilibrio del sistema es lo que tomaremos como matriz porosa o medio poroso.

Otra forma alternativa de construir la matriz porosa consiste en introducir dos tipos de partículas entre las placas paralelas durante nuestra simulación, este segundo tipo de partículas (que en general serán conocidas como sustrato) son retirados una vez que la simulación ha alcanzado el equilibrio. En este sentido, el sustrato sólo se usa como método para conseguir una configuración diferente, pero no se utiliza en ningún cálculo adicional.

Como segunda parte del trabajo, se estudian directamente las propiedades de las matrices porosas obtenidas. Estos estudios consisten en el análisis del tamaño de cavidades dentro de las matrices porosas y el estudio de la porosidad de cada una de las matrices.

La tercera y última parte del trabajo consiste en el estudio de la difusión de un fluido en las matrices generadas. El propósito de esto es averiguar en qué forma las características de las matrices afectan o mejoran la difusión del fluido.

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad el estudio de sistemas poroso ha adquirido bastante importancia debido a la gran cantidad de aplicaciones de este tipo de medios en la industria. Los procesos de adsorción de sustancias en estos materiales son considerados como una aplicación muy valiosa para este tipo de medios. Como ejemplo basta decir que los hidrocarburos clorados ($C_xH_yCl_z$), considerados como compuestos contaminantes muy agresivos pueden llegar a ser removidos de corrientes gaseosas utilizando materiales sólidos que poseen poros de dimensiones cercanas a las moleculares. Esta captura de los materiales contaminantes, además de reducir la contaminación atmosférica, permite un mejor manejo y dosificación de los contaminantes, así como su posible reutilización [1, 2].

Entre los materiales porosos más representativos se encuentran las zeolitas, las cuales exhiben varias de las propiedades más útiles halladas dentro del área de materiales porosos. Las zeolitas son un grupo de minerales que se forman posteriormente al momento de formación de los constituyentes de las rocas en las que se presentan, por ello se dice que son minerales de génesis secundaria. Se les encuentra de manera natural en rocas de origen volcánico del tipo basáltico y con menor frecuencia en cavidades de rocas graníticas o en filones metalíferos de origen hidrotermal [3]. Técnicamente hablando, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados con estructuras bien definidas. Dichas estructuras encierran cavidades de alrededor de 6\AA ocupados por cationes de tierras alcalinas y moléculas de agua. Estos dos últimos componentes cuentan con una considerable capacidad de movimiento, permitiendo el intercambio de iones y de moléculas de agua a través del material. Las cavidades de estas estructuras pueden usarse como una red a través de la cual se puede hacer pasar un conjunto de sustancias. Las características de las zeolitas permiten la separación de dichas sustancias en base a propiedades como tamaño y forma de sus componentes. Este tipo de separaciones llegan a ser de utilidad en áreas como la industria de energía nuclear [4], industria en la que la contaminación del agua por Sr_{90} hace necesario implementar acciones con el fin de removerlo, acciones que básicamente se realizan utilizando zeolitas con propiedades estructurales y catiónicas que permiten el libre paso del agua a través de la zeolita, pero absorben el estroncio radiactivo.

A pesar de su relativa abundancia en la superficie terrestre, generalmente las aplicaciones de las zeolitas requieren de un alto grado de pureza y uniformidad en el material, de tal forma que tienen que ser sintetizadas artificialmente para cumplir con dichas especificaciones. Los problemas que suelen encontrarse en los yacimientos naturales están relacionados con lo siguiente: i) fases de impurezas no deseadas, ii) composiciones químicas que difieren de un depósito a otro e incluso de un estrato a otro del mismo depósito, iii) propiedades que no están optimizadas para su uso en aplicaciones específicas. Es a causa de esto que el uso a gran escala de las zeolitas no fue de importancia sino hasta después de 1948, cuando comenzaron a producirse de manera sintética [5, 6].

Algunas de las aplicaciones de los materiales porosos sintéticos se relacionan con su uso como catalizadores. Debido a su estructura porosa, los espacios existentes en estos medios (aunado a su actividad cationica) pueden hacer de las zeolitas medios ideales para que en su interior se desarrollen reacciones de importancia comercial. Actualmente las zeolitas porosas juegan un rol importante a escala industrial en procesos de rompimiento catalítico (FCC: Fluid Catalytic Cracking) de destilados pesados de petróleo. Antes del empleo de las zeolitas se utilizaban catalizadores de sílica-alumina amorfa, sin embargo los materiales catalíticos actuales son varias veces más activos y

permiten mejoras cuantiosas en producciones de sustancias altamente comerciales como la gasolina [5, 7].

La industria del petróleo es una de las industrias económicamente más productivas a nivel mundial, además de que representa la fuente de energía más usada en todo el mundo. En este sentido, la obtención de nuevos materiales con capacidades catalíticas mejoradas es una empresa de gran importancia en la actualidad.

La abundancia de petróleo crudo pesado, compuesto de moléculas complejas de hidrocarburos, ha originado la búsqueda de materiales con tamaños de poro cada vez mayores, llevando a esta industria a estudiar las ventajas de usar silicatos laminares, que son materiales más porosos que pueden presentar ventajas en la transformación catalítica [8].

En algunas ciudades se utilizan materiales porosos con el fin de purificar los afluentes de agua que entran a la ciudad. A la vez se usan también para el tratamiento de las aguas negras municipales. Estas últimas aplicaciones son a su vez un ejemplo de las maneras en que es posible utilizar este tipo de medios en aplicaciones prácticas [9, 10].

En ocasiones los alimentos utilizados para la alimentación de animales de granja pueden ser contaminados con sustancias tóxicas conocidas como mico-toxinas, que son producidas por algunos tipos de hongos. Estas sustancias producen efectos nocivos a largo plazo en los animales que las consumen como pueden ser procesos cancerosos o efectos inmunodepresivos. A su vez, este tipo de envenenamiento produce una disminución en la ganancia de peso corporal, interferencias en la funciones reproductivas de los animales e incluso el incremento en la incidencia de muertes debido a la baja del sistema inmunológico. Con el fin de aminorar el efecto de estas toxinas se han diseñado algunos métodos para atacar el problema, entre los cuales destacan los métodos físicos, que consisten en la remoción de las mico-toxinas mediante la combinación del alimento contaminado con un material absorbente [11], materiales que esencialmente consisten en un medio poroso que captura en su interior a las sustancias no deseadas.

Además de la ventaja en cuanto a enfermedades, la adición de materiales absorbentes (en particular, zeolitas del tipo clinoptilolita y mordenita) reduce la emisión de malos olores por desechos fecales a causa de la absorción del NH_4^+ (amoníaco) dentro de la estructura del material añadido durante el proceso de digestión.

En un sentido similar, en el área de la agricultura se han observado beneficios en los niveles de producción a través de la incorporación de zeolitas naturales en los sedimentos de los suelos cultivados. Estas observaciones han llevado al estudio de los efectos que algunos tipos particulares de zeolitas tienen en la producción agrícola [12]. En Japón, el uso de zeolitas naturales en el rubro de la agricultura es una técnica sumamente extendida al grado de obtenerse cuantiosos aumentos en los cultivos de trigo (13-15%), berenjena (19-55%), manzana (13-38%) y zanahorias (63%) [13].

Además de su utilización en productos comestibles, en algunos campos de golf del mundo se utiliza la clinoptilolita (que es uno de los tipos de zeolita de mayor uso en diversas áreas) con el fin de aumentar la respuesta de los campos al fertilizante, sin que esto ocasione molestias en el drenaje, compactación del suelo o pérdida de la capacidad de juego de los campos [14, 15].

Es de notar que las zeolitas son materiales bien estructurados. Como se ha dicho antes, cuentan con una estructura cristalina. Sin embargo, existen materiales que no están estructurados (no forman cristales) y que sin embargo presentan porosidades bastante altas. Materiales amorfos como los mencionados se han expandido en años recientes en la investigación y la industria, al grado de que sus técnicas de fabricación se han desarrollado ampliamente, logrando generar materiales con características y propiedades de alto interés en la industria.

Una de las técnicas más importantes desarrolladas para la elaboración de estos materiales consiste en la introducción en un medio material, partículas de un medio distinto, creando así una mezcla de dos tipos de sustancias. Al medio introducido en el medio original se le conoce como sustrato, y se utiliza con el propósito de generar cavidades en el medio original, cavidades que adquirirán propiedades de tamaño y forma similares a las del sustrato usado [16]. Este procedimiento se ilustra en la figura 1.1, en donde se muestra la manera en que la utilización de un sustrato para modelar una cavidad permite que la cavidad adquiera las mismas propiedades de tamaño y forma que posee el sustrato.

Utilizando este método, es posible construir materiales porosos que cumplirán con las características específicas que les permitirán desempeñar una función en particular. Como un ejemplo, si

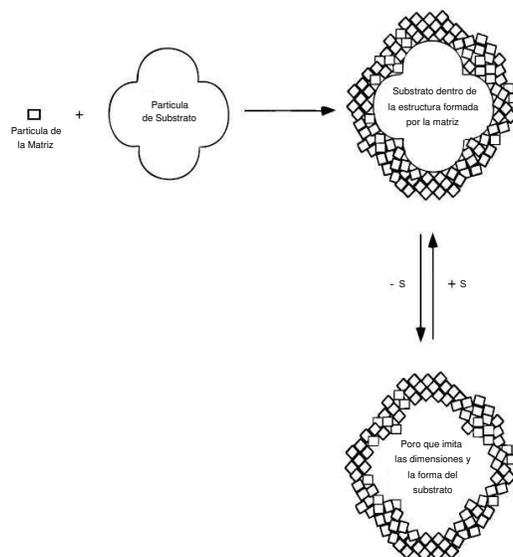


Figura 1.1: Formación de la matriz usando un substrato (imagen tomada de [16]).

se utiliza el método para construir un medio poroso que sirva para la filtración de agua, el método permite construir un material con las dimensiones de poro adecuadas para permitir el libre paso de las moléculas de agua a través de él, pero con poros lo suficientemente pequeños como para atrapar a las partículas de los contaminantes presentes en el agua.

Bajo otras circunstancias, puede buscarse que un medio poroso distinga entre partículas de materiales que tengan dimensiones similares. Si existen diferencias bien definidas en la forma de las partículas de los materiales que se pretende separar, la construcción de medios porosos mediante la técnica del substrato permitirá la formación de cavidades de formas específicas que permitirán el libre paso de un cierto tipo de partículas a la vez que limitarán el paso de las partículas de otros tipos.

El desarrollo de las técnicas que emplean substratos para la fabricación de materiales porosos se encuentra limitada por la falta de una comprensión clara de la influencia del substrato en la estructuración de un material. En este sentido se han planteado modelos teóricos para describir el comportamiento de materiales fabricados usando substratos [17]. En muchos aspectos las zeolitas son el grupo más representativo de materiales porosos con aplicaciones industriales que existe en la actualidad, situación que hace que una gran cantidad de los modelos teóricos desarrollados para medios porosos estén orientados hacia este tipo de estructuras, sin embargo muchos de los conceptos desarrollados para estructuras cristalinas pueden ser utilizados para medios menos ordenados o completamente amorfos [18, 19].

Una de las técnicas exploradas para la fabricación de materiales amorfos que ha tenido más aceptación en el campo de la industria es conocida como Sol-Gel. Esta técnica consiste en la fabricación de una cerámica, generalmente mediante los siguientes pasos: creación de un sol, gelación del sol y remoción del solvente. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en fase líquida lo suficientemente pequeñas como para mantenerse suspendidas en movimiento Browniano, las interacciones en este tipo de medios son dominadas por fuerzas de corto alcance (Van der Waals, cargas de superficie). Un gel es un sólido que consiste en al menos dos fases: una fase sólida en forma de red (se extiende a través de todo el gel) y una fase líquida o solvente, atrapada e inmovilizada por la fase sólida. La remoción de la fase solvente que rellena los poros de la red puede producirse mediante dos métodos distintos. Si el solvente es evaporado, se dice que la fase sólida obtenida es un Xerogel, en cambio si el solvente se retira mediante una evacuación supercrítica, el resultado es un Aerogel [16, 20, 21].

Los geles preparados con poros de dimensiones moleculares mediante esta técnica tienen aplica-

ciones potenciales como soporte para catálisis [22], absorbentes, sensores y selectores moleculares usados para la separación de gases mediante membranas porosas [23].

Las propiedades obtenidas tras la remoción del solvente en un sol dependen fuertemente del método usado para removerlo. Los aerogeles suelen tener baja densidad y pueden llegar a ser muy buenos aislantes térmicos y acústicos. En cambio los xerogeles son más densos, tienen un área superficial muy grande y son frecuentemente microporosos, de tal forma que pueden usarse como soporte para reacciones de catalización y como conductores iónicos. En función del método de preparación, a partir de ellos también pueden crearse una gran diversidad de vidrios y cerámicas. De esto se entiende que existe una gran cantidad de procedimientos distintos fundamentados en la base de sol-gel que permiten la creación de una variedad de materiales, con propiedades estructurales distintas y con aplicaciones de lo más diversas [20].

En síntesis, los materiales porosos cuentan con propiedades particulares y únicas que los hacen elementos importantes en muchos procesos industriales. En este sentido, entender el comportamiento y los efectos de este tipo de materiales sobre otros medios se ha vuelto una pieza clave en el desarrollo tecnológico actual, circunstancia que hace de fundamental interés conseguir modelos que nos permitan describir sus propiedades, y más aún, predecir los efectos sobre otros materiales de este tipo de sustancias.

Como método alternativo para la comprensión de este tipo de sistemas, en la actualidad se han comenzado a utilizar simulaciones computacionales [24, 25] como un método barato (comparado con el costo de la realización de experimentos reales) que permite obtener propiedades útiles de los sistemas estudiados sin la necesidad de su síntesis directa. Utilizando modelos simplificados que permitan describir la propiedades reales de los sistemas, este tipo de simulaciones permite una comprensión clara de los factores clave que determinan el comportamiento real de los sistemas.

En este trabajo se intenta obtener por medio de simulaciones numéricas, modelos que permitan generar tipos especiales de medios porosos. Así mismo, se intenta observar el efecto de los sistemas generados sobre fluidos inmersos en estos sistemas, a fin de tipificar las condiciones ideales que debe presentar un medio generado por este método, con el fin de maximizar o minimizar la difusión.

Las propiedades observadas durante la realización de este trabajo, pueden ser utilizadas para la comprensión de sistemas más complejos, o para la elaboración de medios porosos reales que cuenten con alguna característica deseable que halla sido observada y descrita durante la elaboración de este trabajo.

Capítulo 2

Antecedentes Teóricos

2.1. Potencial de Lennard-Jones

Para el caso particular de sistemas que contengan N partículas como es el caso de los sistemas macroscópicos (del orden de 10^{23} partículas), la energía potencial total de estos sistemas puede ser expresada sólo en términos de las posiciones de dichas partículas [26]. Dicha energía potencial total se expresa mediante una ecuación del tipo

$$V = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.1)$$

en donde se usa la notación $\sum_{j>i}$ para indicar que en las sumatorias no está permitido repetir la interacción entre las mismas partículas (de esta manera ij y ji representan la misma interacción y por ello solo se considera una vez, lo mismo sucede para los casos de 3 o más partículas).

El primer término de la ecuación anterior está asociado al efecto de un potencial externo sobre el sistema, esto debido a que en él interviene un potencial ligado únicamente a la posición de una partícula respecto a un sistema de referencia arbitrario. Ya que este término del potencial no depende de las demás partículas tiene que referirse a un potencial externo.

Los siguientes términos de la ecuación se refieren a la manera en que interactúan las partículas entre ellas. De todos estos términos consecutivos, el término más importante es el segundo, término en el que intervienen sólo pares de partículas. Considerando a las partículas como esféricas, el único factor determinante para hallar el potencial entre partículas es su distancia es decir $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, ya que esta magnitud es el único grado de libertad posible entre un par de partículas de este tipo.

La descripción más común de este tipo de sistemas asume que es posible despreciar los efectos de potenciales de orden mayor o igual a 3 a fin de simplificar un poco el modelo. En este sentido, para que dicha descripción no se vuelva demasiado burda, los sistemas se modelan utilizando una aproximación especial del potencial v_2 en el cual se incluyen, de manera promediada, parte de los efectos del potencial v_3 y demás términos de orden mayor. De esta forma la ecuación 2.1 es aproximada por una ecuación del tipo

$$V \approx \sum_i v_i(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2^{ef}(r_{ij}) \quad (2.2)$$

en donde v_2^{ef} se refiere al potencial promediado para pares de partículas como un potencial efectivo de interacción en donde se incluyen todos los efectos de la interacción de muchos cuerpos. Al introducir efectos de la interacción de muchos cuerpos en el potencial efectivo, puede llegar a ser necesario introducir dependencias del potencial respecto a propiedades como densidad o temperatura a fin de poder reproducir resultados experimentales. Uno de los potenciales de este tipo que mejor describe la interacción entre pares de partículas (a pesar de ser un resultado semi-empírico simple) es el potencial de Lennard-Jones [27, 28]

$$v^{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2.3)$$

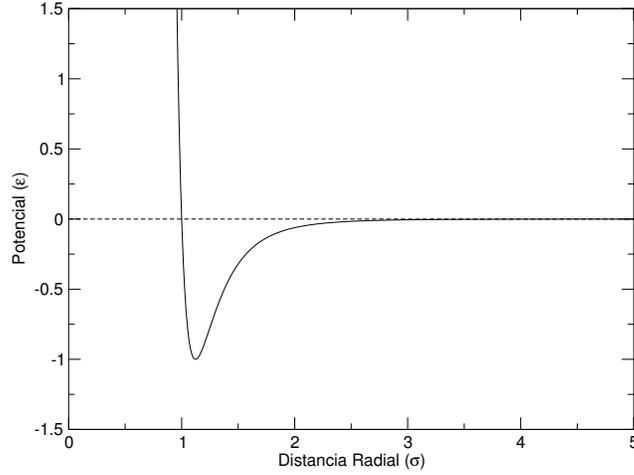


Figura 2.1: Potencial típico de Lennard-Jones.

que puede dar una buena descripción de las propiedades de los gases siempre y cuando se efectúe una buena elección de los parámetros ϵ y σ . Estas características hacen de este potencial una herramienta muy útil tanto en modelajes teóricos de propiedades de fluidos, como en simulaciones del tipo del presente trabajo.

Este potencial consta de una parte atractiva representada por $-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ y una parte repulsiva $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$, en donde σ representa el diámetro de las partículas que se busca modelar. Por otro lado el parámetro ϵ representa la intensidad de la interacción. Se entiende que cuando se utiliza este potencial, se considera que todas las partículas interactuando son del mismo tipo y por tanto presentan los mismos parámetros (partículas idénticas). Al contar con una parte atractiva y otra repulsiva, este potencial presenta una forma típica representada en la figura 2.1, en donde se ha establecido la distancia en unidades de σ y la energía potencial en unidades de ϵ . Nótese que el potencial se hace cero para una distancia de uno, (es decir, cuando las partículas distan entre ellas σ). El parámetro ϵ se puede interpretar en la gráfica como la profundidad del pozo de potencial. En la gráfica se ha señalado explícitamente el potencial cero para mostrar las zonas en donde el potencial es positivo o negativo. Adviértase que el mínimo del potencial divide las zonas en donde las fuerzas entre partículas son atractivas de la zona en donde las fuerzas son repulsivas. Para radios mas allá del mínimo la fuerza es atractiva, para radios menores al del mínimo la fuerza es repulsiva.

En general el potencial de Lennard-Jones es un potencial que describe adecuadamente varios tipos de fluidos eligiendo parámetros acordes al caso. Este será el potencial a usar durante las simulaciones que se llevaran a cabo en la elaboración de las matrices porosas y en los estudios de difusión en dichas matrices.

Para los casos de simulaciones en donde se utilizan conjuntos de partículas que no son idénticas, pero que a pesar de todo interactúan mediante potenciales del tipo de Lennard-Jones, existen adaptaciones a la expresión dada del potencial para contemplar estas opciones. Las adaptaciones que nosotros usaremos son conocidas como las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot y consisten en las expresiones 2.4 y 2.5.

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.4)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.5)$$

En estas ecuaciones se esta suponiendo que se tienen dos tipos distintos de fluidos (fluido i y fluido j) con parámetros ϵ y σ bien definidos para cada tipo de fluido. Los parámetros para la interacción de partículas con parámetros i y partículas con parámetros j , son aproximados mediante las reglas de combinación 2.4 y 2.5. Estos nuevos parámetros se usan en el potencial de Lennard-Jones (eq. 2.3) para modelar la fuerza entre partículas de dos o más tipos. Como un ejemplo, podemos suponer que tenemos tres tipos de partículas, a las que denotaremos como i , j y k . El potencial entre las partículas i y j , estará dado por $v_{ij}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right)$, el potencial entre partículas j y k sería $v_{jk}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{jk} \left(\left(\frac{\sigma_{jk}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{jk}}{r} \right)^6 \right)$, mientras que entre las partículas i y k tendríamos $v_{ik}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{ik} \left(\left(\frac{\sigma_{ik}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ik}}{r} \right)^6 \right)$. A su vez también habría que considerar los potenciales $v_i^{LJ}(r) = 4\epsilon_i \left(\left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^6 \right)$, $v_j^{LJ}(r) = 4\epsilon_j \left(\left(\frac{\sigma_j}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_j}{r} \right)^6 \right)$ y $v_k^{LJ}(r) = 4\epsilon_k \left(\left(\frac{\sigma_k}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_k}{r} \right)^6 \right)$ para la interacción entre partículas del mismo tipo.

De esto se entiende que los parámetros para la interacción entre cada uno de los tres tipos de partículas son distintos, de manera tal que es necesario considerar más de un solo tipo de potencial para poder modelar el sistema (en este caso 6 potenciales distintos). Sin embargo, la construcción de cada uno de estos potenciales necesita solamente de los parámetros simples $\sigma_i, \epsilon_i; \sigma_j, \epsilon_j$ y σ_k, ϵ_k , que son los parámetros para la interacción entre partículas i con i , j con j y k con k , respectivamente.

A pesar de este intento de ilustrar de manera general el uso de las reglas de combinación, en el transcurso de este trabajo solamente contemplaremos sistemas formados por dos especies de partículas, de manera tal que en general solo existirá un potencial combinado $v_{ij}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right)$, y los potenciales sencillos $v_i^{LJ}(r) = 4\epsilon_i \left(\left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^6 \right)$, $v_j^{LJ}(r) = 4\epsilon_j \left(\left(\frac{\sigma_j}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_j}{r} \right)^6 \right)$ usados para la interacción de partículas de la misma especie.

2.2. Dinámica Molecular

Una vez que hemos establecido el tipo de interacciones existentes en nuestra simulación, resulta necesario establecer el método que vamos a usar para realizar la simulación en si misma. Uno de los métodos de simulación de fluidos más utilizado en la actualidad es conocido con el nombre de “Dinámica Molecular” que generalmente abreviaremos con MD por sus siglas en ingles (Molecular Dynamics). Este método de simulación consiste en la solución directa de las ecuaciones de Newton de movimiento para cada una de las partículas que componen el sistema de simulación (ver [26]). En este sentido las ecuaciones a resolver para cada una de las partículas estarán dadas por las ecuaciones 2.6 y 2.7. En 2.7 se establece la dependencia de la fuerza con el potencial $V(\mathbf{r}^N)$ al que esta sometida una partícula, mientras que en 2.6 se establece la relación entre la posición de las partículas y la fuerza a la que están sometidas. El subíndice i es una etiqueta que nos refiere a la partícula con la que estamos trabajando.

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{F}_i(t) = - \frac{\partial V_i(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i(t)} \quad (2.7)$$

Una simulación numérica usando el método de dinámica molecular se resume en el establecimiento de un cierto conjunto de condiciones iniciales del sistema a simular para luego, en base a ellas, encontrar una solución a las ecuaciones 2.6 y 2.7 para cada una de las partículas en la caja. Esto en apariencia es sencillo pero en la práctica se tiene que tomar en cuenta que el potencial que siente cada una de las partículas depende de la posición de todas las demás partículas en el sistema. De esta manera no solo tenemos que resolver 2 ecuaciones de Newton para una sólo partícula, tenemos que resolver las $2N$ ecuaciones de Newton simultáneamente, en donde N representa el número total de partículas del sistema. El sistema de ecuaciones diferenciales formado por todas las partículas no es separable, de manera tal que resulta imposible hallar una solución analítica a estas ecuaciones. Es aquí donde entra el uso de métodos numéricos para hallar soluciones aproximadas a las ecuaciones con el fin de obtener aproximaciones a las trayectorias seguidas por las partículas en

simulación. Cada método numérico posee propiedades que lo hacen apropiado para resolver algún tipo de sistema. Aquí nos referiremos a un método sencillo pero bastante útil en nuestro caso del cual hablaremos en la sección 2.3.1.

2.3. Método de diferencias finitas

Para obtener la solución numérica de las ecuaciones de Newton para las partículas del sistema es necesario utilizar un método para hallar soluciones aproximadas a las trayectorias de las partículas. El método usado de manera estándar para realizar este proceso es conocido como el “Método de Diferencias Finitas” y consiste en general en lo siguiente. Dadas las posiciones, velocidades y alguna otra información dinámica adicional al tiempo t , se obtienen las posiciones, velocidades y demás variables en un tiempo $t + \delta t$ con un suficiente grado de aproximación. El intervalo de tiempo δt se elige de manera tal que garantice la conservación de la energía y del momento lineal del sistema. Considerando las variables de cada partícula (posición, velocidad, fuerza, etc.) como funciones de la variable temporal, siempre podemos expandir en serie de Taylor cada una de las variables de la siguiente forma.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + (1/2)\delta t^2 \mathbf{a}(t) + (1/6)\delta t^3 \mathbf{b}(t) + \dots \\
 \mathbf{v}(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + (1/2)\delta t^2 \mathbf{b}(t) + \dots \\
 \mathbf{a}(t + \delta t) &= \mathbf{a}(t) + \delta t \mathbf{b}(t) + \dots \\
 \mathbf{b}(t + \delta t) &= \mathbf{b}(t) + \dots
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

En este caso \mathbf{r} , \mathbf{v} , \mathbf{a} y \mathbf{b} representan los conjuntos completos de posiciones, velocidades, aceleraciones y derivadas de la aceleración para todas las partículas. Ya que no podemos trabajar con la expansión de Taylor completa se vuelve necesario truncar las expansiones hasta un cierto orden, digamos, los términos que aparecen en las expansiones de arriba. El orden de truncamiento también depende de las variables relevantes al sistema en simulación. Los conjuntos completos de posiciones velocidades y aceleraciones tienen una interpretación física, de tal forma que es oportuno truncar a un orden que permita obtener valores para estas variables. En este ejemplo se incluye una variable adicional $\mathbf{b}(t)$, que corresponde a la derivada de $\mathbf{a}(t)$, sin embargo esta variable no tiene una interpretación física directa como en el caso de las demás variables, de tal forma que el cálculo de estos valores no es una parte trascendente en la simulación. Sólo se usa como método para hallar valores de las variables $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{v}(t)$ y $\mathbf{a}(t)$ que sí nos interesan. Se entiende de esto que el truncamiento lo hacemos de tal forma que sea suficiente como para calcular las variables que nos interesan.

Si se cuenta con algún método de calcular directamente una de las variables al tiempo t como por ejemplo $\mathbf{b}(t)$, entonces usando las ecuaciones anteriores se pueden obtener los valores de las demás variables \mathbf{a} , \mathbf{v} y \mathbf{r} al tiempo $t + \delta t$. En este sentido el conocer con precisión estas tres últimas variables depende de calcular adecuadamente $\mathbf{b}(t)$ y de utilizar un paso de tiempo δt lo suficientemente corto como para describir el sistema de manera apropiada.

Existen muchas variaciones del método de diferencias finitas que son usadas en simulaciones numéricas pero todas se basan en la construcción de una serie de Taylor para la descripción de las trayectorias. La manera en que es truncada la serie de Taylor y la forma en que se calculan cada una de las variables es lo que diferencia cada uno de los métodos. En la sección siguiente se detallará el funcionamiento del método de cálculo usado durante las simulaciones efectuadas en el transcurso de este trabajo.

2.3.1. Algoritmo de Verlet y el Método de Salto de Rana

El algoritmo de Verlet es uno de varios métodos que sirven para integrar las ecuaciones de movimiento de las partículas. Para efectuar sus cálculos este método toma como variables las posiciones $\mathbf{r}(t)$, aceleraciones $\mathbf{a}(t)$ y posiciones de las partículas en el paso previo $\mathbf{r}(t - \delta t)$, de manera tal que para efectuar la simulación solo resulta necesario conocer posiciones y aceleraciones (que son en esencia las propias fuerzas sobre las partículas). Las posiciones se mueven un paso δt mediante la regla.

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) \tag{2.9}$$

En esta expresión, las velocidades han sido eliminadas completamente expandiendo en Taylor alrededor de $\mathbf{r}(t)$ de la siguiente manera

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + (1/2)\delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \\ \mathbf{r}(t - \delta t) &= \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + (1/2)\delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots\end{aligned}\quad (2.10)$$

Sumando ambas ecuaciones obtenemos la expresión 2.9. En caso de que se necesiten conocer las velocidades estas pueden calcularse mediante la resta de las ecuaciones 2.10, para obtener

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}\quad (2.11)$$

La ecuación 2.9 necesaria para obtener las posiciones tiene asociado un error del orden de δt^4 . Para la velocidad, el error asociado con la ecuación 2.11 es del orden de δt^2 . Con todo que el error no es particularmente pequeño, el algoritmo de Verlet es uno de los métodos más utilizados para la integración de ecuaciones de movimiento, no solo por su simplicidad (que lo hace fácil de programar) sino porque es reversible en el tiempo y porque genera fuerzas conservativas, lo cual garantiza la conservación del momento lineal. Además, se ha demostrado que la conservación de energía derivada de la utilización del método es lo suficientemente precisa como para describir adecuadamente las propiedades termodinámicas de los sistemas estudiados mediante el algoritmo.

Existen algunas variantes del algoritmo original de Verlet cuya finalidad es dar solución a imprecisiones que ocurren en el algoritmo original, uno de estas variantes es conocida como el “Método de salto de Rana”. Este método soluciona la imprecisión que se deriva de utilizar la ecuación 2.9, en la que se está añadiendo un término de orden $O(\delta t^2)$ a una diferencia de términos del orden $O(\delta t^0)$ para generar la trayectoria.

En la variante de salto de rana, los algoritmos utilizados están dados por las ecuaciones 2.12 y 2.13. En ellas se emplea la idea de que la aceleración puede expresarse en términos de la velocidad de la forma $\mathbf{a}(t) = \frac{\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) - \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\delta t)}{\delta t}$ de manera tal que despejando $\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t)$ obtenemos la velocidad a la mitad del paso siguiente en términos de la aceleración.

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)\quad (2.12)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \delta t \mathbf{a}(t)\quad (2.13)$$

En estas ecuaciones, a diferencia del algoritmo de Verlet original, las velocidades sí juegan un papel importante dentro de los cálculos de trayectorias, con la variante de que las velocidades (a diferencia de la posición y la aceleración) se calculan a la mitad de cada paso. Ya que algunas de las variables termodinámicas necesitaran el valor de la velocidad al tiempo t , este valor puede calcularse de la forma

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\delta t) \right)\quad (2.14)$$

De manera que podemos tener tanto posiciones como velocidades de las partículas al tiempo t sin ningún problema.

Ya hemos mencionado antes que el método de salto de rana es una variante del algoritmo original de Verlet, esto se hace evidente si se sustituye la ecuación 2.13 en 2.12 y se emplea $\mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\delta t) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{\delta t}$. El resultado de estas sustituciones es que se recupera la ecuación 2.9 que corresponde al algoritmo de Verlet. De esta forma se hace evidente que el método de salto de rana realiza los mismos cálculos que el de Verlet pero de una manera más adecuada a los propósitos de una simulación. Al hacer uso de esta manera distinta de calcular las variables estamos reduciendo la imprecisión, pues en ambas ecuaciones 2.12 y 2.13 se está añadiendo sólo un término de orden $O(\delta t^1)$ a un término de orden $O(\delta t^0)$.

Con los elementos mencionado ya podríamos comenzar a hacer una simulación pues tenemos el potencial de Lennard-Jones que es el potencial que se usará en las simulaciones, la fuerza sobre una partícula que es el gradiente del potencial (potencial que calculamos sumando las contribuciones

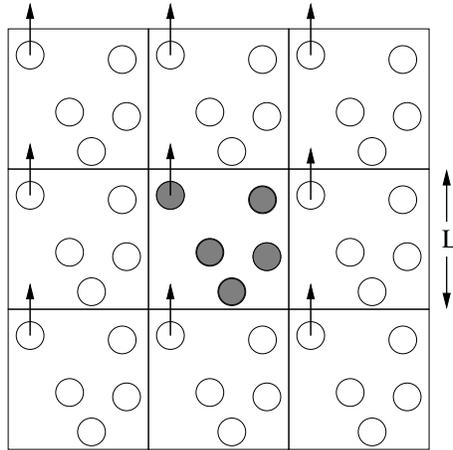


Figura 2.2: Esquema de funcionamiento de una simulación usando Condiciones Periódicas de Frontera.

individuales de las demás partículas sobre aquella que queremos describir) y la aceleración (que es una consecuencia inmediata de la fuerza). Podemos calcular en un instante t las aceleración sobre todas las partículas y usando las ecuaciones 2.12 y 2.13 calcular en base a ellas velocidades y posiciones al siguiente tiempo, esto partiendo de la premisa de que contamos previamente con velocidades y posiciones al tiempo t .

Aún así, antes de comenzar los cálculos, tomaremos en cuenta algunas consideraciones técnicas adicionales que son utilizadas comúnmente en este tipo de simulaciones con el fin de obtener propiedades termodinámicas semejantes a las de sistemas macroscópicos. Resulta evidente que la capacidad de cálculo de las computadoras actuales, a pesar de ser elevada, no permite todavía cálculos del orden de 10^{23} partículas. De esta manera las simulaciones hechas en este y en otros trabajos tienen que conformarse con utilizar cantidades de partículas mucho menores a las existentes en sistemas macroscópicos. En este sentido se vuelve necesario aplicar condiciones adicionales a nuestro sistema de simulación con el fin de que los resultados se correspondan con lo obtenido experimentalmente en sistemas macroscópicos. De estas condiciones nos ocuparemos en la siguiente sección.

2.4. Condiciones Periódicas de Frontera

Generalmente al efectuar una simulación numérica en un sistema de N cuerpos, se acostumbra establecer lo que llamaremos una “caja de simulación”. Dentro de los confines de esta caja de simulación se efectúan los cálculos de posiciones y demás variables pertinentes. Es similar a la idea de poner un gas de N partículas en el interior de una caja y calcular, usando esta restricción en el movimiento, las propiedades del gas atrapado. La complicación que viene de utilizar esta restricción es que las propiedades del gas encerrado en el interior de la caja reflejan fuertemente la geometría de la caja. Es decir, de acuerdo a la posición de las partículas son las interacciones que esta puede sentir, lo que deriva en una variabilidad en las propiedades del gas encerrado dependiendo de la posición. Esta característica se evidencia con claridad en una caja cúbica, una partícula en una esquina solo sentirá fuerzas provenientes de $\frac{1}{8}$ del espacio. En cambio las partículas del centro de la caja sentirán fuerzas en todas direcciones.

Con el fin de aminorar el efecto de la geometría de la caja en el comportamiento del sistema, al efectuar simulaciones numéricas se establece lo que conocemos como “Condiciones Periódicas de Frontera”. Para entender esto con claridad nos remitiremos a la figura 2.2 en donde se muestra una caja de simulación cuadrada de lado L que colinda con otras cajas de simulación en todas direcciones. En el ejemplo de la figura se está mostrando el comportamiento de un sistema bidimensional, sin embargo la misma idea es igualmente aplicable para cajas tridimensionales.

En un fluido macroscópico, la cantidad de partículas en todas direcciones alrededor de una de ellas es tan grande que prácticamente podemos decir que cada partícula ve una extensión infinita de partículas (esto considerando las dimensiones de una partícula). En este sentido una manera de simular una extensión infinita de partículas puede lograrse utilizando una caja de simulación rodeada en todas direcciones de copias idénticas de si misma. Usando una extensión infinita de copias de la caja original en todas direcciones se logra que la caja central se mantenga siempre sumergida en un mar de partículas, provocando a su vez que las diferencias en el potencial que perciben las partículas de la caja central prácticamente desaparezcan.

Un aspecto importante a esclarecer es la manera en que interactúan las partículas cuando se establecen estas condiciones. La idea de sumergir nuestra caja de simulación dentro de replicas exactas de si misma es completamente literal, se hacen interactuar las partículas dentro de la caja central con las partículas de todas las cajas que la rodean. Además, se les da a las partículas la libertad completa de abandonar la caja de simulación y entrar a otra de las cajas colindantes. Dicho en otras palabras, las paredes de la caja de simulación son solo aparentes porque las partículas no rebotan en ellas sino que las atraviesan sin alterar de manera alguna sus propiedades. Con el propósito de que la caja central no se vaya vaciando conforme pasa el tiempo, una de las condiciones que se impone al sistema es que la partícula que salga por un lado de la caja central debe volver a entrar por el lado opuesto de la caja. Esta característica (ilustrada en la figura 2.2) se repite a su vez en cada una de las cajas que rodean a la caja central pues son réplicas exactas de la misma. De esta forma el número de partículas se mantiene constante a través de toda la simulación con la ventaja de que se reducen al mínimo los efectos de las condiciones de frontera en los resultados finales de estos cálculos.

2.4.1. Radio de Corte

En la sección anterior se dijo que las partículas de la caja de simulación interactúan con todas las demás partículas de la caja, además de interactuar con las partículas de las demás cajas. Esto además de ser demasiado ambicioso, computacionalmente resulta imposible de lograr pues por grande que sea la potencia de cálculo de las computadoras usadas, es imposible que una simulación real considere un número infinito de cajas y sus consiguientes infinitas interacciones. Con el fin de poder sacar adelante la idea central de las Condiciones Periódicas de Frontera (que son las interacciones con partículas fuera de la caja), se acostumbra establecer dentro de las simulaciones un parámetro conocido como “Radio de Corte” que sirve para limitar el número de interacciones que consideran los programas que realizan las simulaciones.

Considerando que el potencial de Lennard-Jones al igual que la mayoría de los potenciales entre partículas es menos intenso conforme aumenta la distancia entre ellas, resulta aceptable decir que las partículas que se encuentren muy alejadas entre sí prácticamente no interactuarán entre ellas. En este sentido, una aproximación razonable para modelar la interacción es suponer que las partículas que se encuentran más allá de una cierta distancia (el Radio de Corte) no interactúan entre ellas. De esta manera la interacción entre partículas sólo engloba a los vecinos mas inmediatos, situación que mejora la rapidez con que se llevan a cabo las simulaciones sin afectar de manera importante las propiedades termodinámicas finales de los sistemas que se están modelando. Al aplicar este modelo al potencial de Lennard-Jones se obtiene el potencial dado por la ecuación

$$V(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) & \text{si } r \leq r_c \\ 0 & \text{si } r > r_c \end{cases} \quad (2.15)$$

en donde r_c es el radio de corte.

Ahora bien, existen algunos factores que deben considerarse a la hora de imponer esta condición al potencial con el fin de que el sistema preserve cierto grado de continuidad en sus propiedades.

La necesidad de hacer algunas adaptaciones se vuelve evidente al contemplar la figura 2.3, en donde se muestra el comportamiento del potencial tras efectuar la aproximación implícita por el radio de corte. Obviamente la figura es un poco exagerada pues la idea es elegir un radio de corte lo suficientemente lejano como para que el potencial entre partículas sea realmente despreciable, sin embargo la imagen sirve para ilustrar que a la distancia del radio de corte ocurre una fuerte

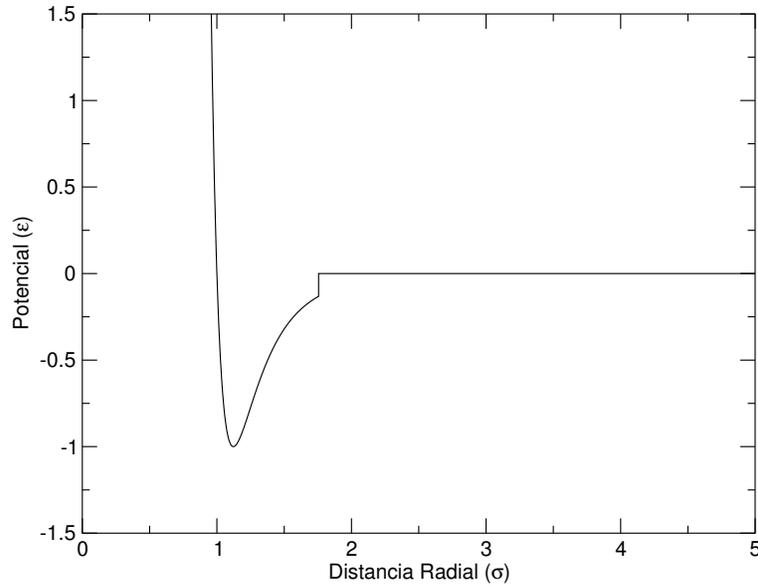


Figura 2.3: Ejemplo de Potencial de Lennard-Jones aplicando la condición del potencial de corte.

discontinuidad en el potencial. Recordando que la fuerza no es otra cosa que el gradiente del potencial, podemos vislumbrar que esta discontinuidad en el potencial se reflejará como una fuerza infinita sobre las partículas. Esta alteración es demasiado grave y debe solucionarse antes de dar marcha adelante a una simulación con esta condición. El método comúnmente empleado para evadir la complicación descrita consiste en sumar una constante al potencial de las partículas que se hallan mas cerca del radio de corte con el fin de igualar los potenciales dentro y fuera del radio de corte. La constante sumada recibe el nombre de “Potencial de corte” y corresponde al potencial de Lennard-Jones a la distancia del Radio de Corte. Debe advertirse que mientras el término sumado sea una constante, la fuerza producida por el potencial alterado no cambia (respecto al potencial no alterado) puesto que la derivada de una constante es cero. El potencial resultante obtenido por este método es conocido como el “Potencial truncado y desplazado”. Los resultados de usar este método para lograr la continuidad del potencial pueden apreciarse en la figura 2.4 en donde se muestra el potencial de Lennard-Jones de dos formas. En una, sólo se aplica la condición del potencial de corte y en la otra se hace continuo el potencial mediante el procedimiento mencionado. Nótese que pese haber logrado continuidad en el potencial y haber salvado el problema de la fuerza infinita, se ha perdido la continuidad en la derivada del potencial de manera que se espera una discontinuidad que lleve la fuerza a cero en esta distancia. En general la elección del radio de corte debe hacerse de una manera adecuada, con el propósito de que la diferencia entre el potencial original de Lennard-Jones y el utilizado en la simulación no sea muy grande, a manera de poder despreciar los efectos de la alteración del potencial en las propiedades termodinámicas finales del sistema. Se entiende que, en el mismo sentido, usando un radio de corte lo suficientemente grande la discontinuidad en la fuerza se reduce de manera considerable haciendo mas confiables los resultados finales. En consideración a que algunas de las propiedades de los sistemas termodinámicos dependen de las propiedades de largo alcance de los potenciales usados en algunos casos puede ser necesario aplicar correcciones a los resultados finales de las simulaciones, con el fin de validar los resultados obtenidos mediante potenciales cortados para propiedades que dependen de la parte mas externa del potencial. Este tipo de correcciones son conocidas como “Correcciones de largo alcance” y se aplican para corregir las variables E (energía), P (presión) y μ (potencial químico). Para el caso de nuestras simulaciones, el empleo de estas correcciones no será necesario puesto que solamente estaremos interesados en el movimiento (la difusión) de partículas de fluido y no en sus propiedades termodinámicas.

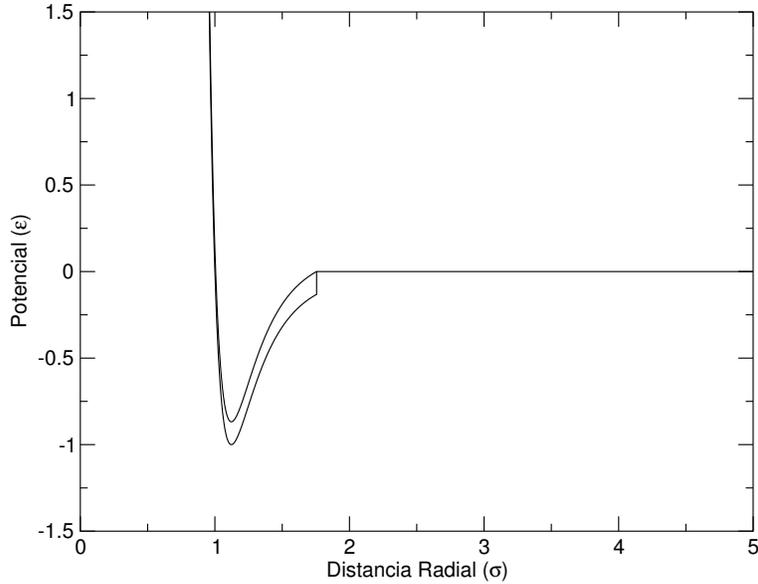


Figura 2.4: Método usado para hacer continuo el potencial.

2.5. Unidades reducidas

Para efectuar simulaciones numéricas en fluidos resulta muy inconveniente usar las unidades comunes de las magnitudes fundamentales. Ya que todos los parámetros relativos al comportamiento de partículas individuales suelen diferir en varios órdenes de magnitud de las unidades comunes de medida, los cálculos implican usar números tan grandes o tan pequeños que pueden llegar a sobrepasar la precisión con que trabajan las computadoras usadas. En estos casos y con el fin de facilitar los cálculos es conveniente utilizar unidades de medida adecuadas al sistema que va a ser simulado. Estas unidades adecuadas al sistema de simulación se conocen como unidades reducidas y son extensamente usadas en simulaciones de este tipo.

Algunas de las unidades reducidas que serán utilizadas en este trabajo se presentan a continuación.

$$\begin{aligned} \text{Energía: } \phi^* &= \frac{\phi}{\epsilon} \\ \text{Distancia: } r^* &= \frac{r}{\sigma} \\ \text{Temperatura: } T^* &= \frac{kT}{\epsilon} \\ \text{Densidad: } \rho^* &= \rho\sigma^3 \\ \text{Presión: } P^* &= \frac{P\sigma^3}{\epsilon} \\ \text{Tiempo: } t^* &= \sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma^2}} t \\ \text{Fuerza: } \mathbf{F}^* &= \mathbf{F} \frac{\sigma}{\epsilon} \\ \text{Volumen: } V^* &= \frac{V}{\sigma^3} \end{aligned}$$

En todos los casos las letras σ y ϵ se refieren a los parámetros de Lennard-Jones del fluido que va a ser simulado, mientras que la constante k se refiere a la constante de Boltzmann.

Para enfatizar la diferencia entre las unidades reducidas y las unidades comunes de medida, en esta sección se están usando asteriscos para señalar las unidades reducidas. En los siguientes capítulos todos los cálculos se realizarán siempre utilizando unidades reducidas, de tal forma que la distinción hecha en esta sección entre ambos tipos de unidades es innecesaria. En las siguientes secciones de este trabajo, se hablará de las variables anteriores sin utilizar los asteriscos, sobreentendiéndose que las variables que se están usando son siempre unidades reducidas.

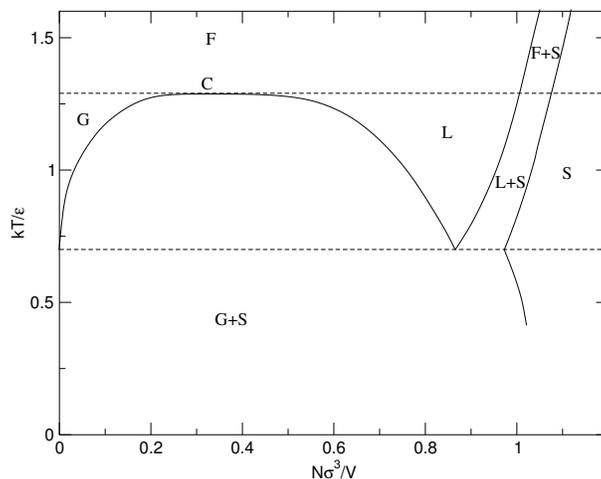


Figura 2.5: Diagrama de fases para el fluido de Lennard-Jones [29]. Se grafica la temperatura como función de la densidad. Nótese que de esta forma las variables N y V se expresan como una sola, haciendo posible entender el comportamiento del fluido sin la necesidad de recurrir a una imagen tridimensional. Las letras indican el comportamiento del fluido en cada región: S sólido, L líquido, G gaseoso, F fluido. La letra C indica la posición del punto crítico.

2.6. Comportamiento del Fluido de Lennard-Jones

Un fluido de Lennard-Jones es un fluido en donde las interacciones entre las partículas que lo conforman se encuentra regidas por potenciales del tipo Lennard-Jones. De este fluido, uno de los aspectos que más nos interesará para el desarrollo de este trabajo es su comportamiento respecto a la temperatura.

En la figura 2.5 se muestra un diagrama de fases en donde se ilustra el comportamiento que adquiere un fluido de Lennard-Jones en bulto [29]. Se esta suponiendo que el fluido al que corresponde esta figura no se encuentra sometido a influencias externas (como las placas atractivas de este trabajo). Las escalas de la figura se hallan reducidas de acuerdo a los parámetros del propio fluido, correspondiendo el eje horizontal a la densidad reducida del fluido mientras que el eje vertical a su temperatura (reducida). El diagrama mostrado representa en general el comportamiento de un fluido simple de Lennard-Jones y puede usarse para conocer el comportamiento de cualquier fluido simple de este tipo usando los parámetros adecuados a cada caso. El punto señalado en la figura 2.5 con una letra C se conoce como el punto crítico y es el punto mas alto del domo de coexistencia de la figura. Se indican con letras los comportamientos que adquiere el fluido en cada una de las zonas delimitadas por curvas de coexistencia o por líneas horizontales. La región que se encuentra debajo del domo entre las dos líneas horizontales es una zona prohibida, de tal forma que un fluido cuya densidad y temperatura lo colocan en el interior de dicho domo se dividirá en dos comportamientos para evitar introducirse en él, una fase líquida a la derecha del domo y una fase gaseosa a la izquierda del domo, conservando a pesar de la división la misma temperatura. Podemos pensar que una parte del fluido se mueve sobre una recta horizontal hacia la derecha mientras que el resto del fluido se mueve sobre la misma recta hacia la izquierda.

Nótese que justo en la parte superior del domo (el punto crítico), la zona de comportamiento líquido se une con la zona de comportamiento gaseoso. A esta temperatura (conocida como temperatura crítica y que aquí denotaremos con T_c) y para cualquier temperatura superior, la distinción entre fases líquidas y gaseosas desaparece completamente, obteniéndose así una sola fase con propiedades tanto de de líquido como de gas y al que simplemente denotaremos como fluido.

En general $T < T_c$ implica que al menos una parte de las partículas mantendrán cierto grado de unidad entre ellas (la fase líquida), en cambio $T > T_c$ implica la no existencia de fases y la dispersión de las partículas. Esta característica será de gran importancia para entender el comportamiento de los fluidos usados en las simulaciones.

Capítulo 3

Metodología y modelo

Ahora que hemos hablado de manera general de las técnicas a usar en las simulaciones, es oportuno mencionar las características del sistema que usaremos en dichas simulaciones. En general los cálculos se efectuarán tal y como se ha mencionado en secciones anteriores, la única diferencia notable se dará en relación a las condiciones periódicas de frontera, que no podrán establecerse en las tres direcciones espaciales debido a particularidades de nuestro sistema a modelar.

El sistema que estudiaremos consiste en un par de placas entre las cuales se halla un medio fluido. Este medio fluido estará compuesto por partículas que interactúan mediante fuerzas de Lennard-Jones. El sistema estará limitado en la dirección z por placas sólidas (figura 3.1) que a su vez habrán de interactuar con las partículas del fluido mediante fuerzas tipo Lennard-Jones. Ya que las placas se están considerando como sólidas, resultará necesario hacer una adaptación al potencial de Lennard-Jones para que contemple el caso de partículas que se hallen configuradas a manera de formar una placa.

Una manera natural de calcular el efecto de la placa sobre una partícula libre en las cercanías de dicha placa es definir la posición y parámetros de cada una de las partículas en la placa y hacer una sumatoria del efecto de cada una de estas posiciones sobre la partícula libre, sin embargo esta manera de operar consume demasiado tiempo de cálculo sin arrojar cambios muy trascendentes (respecto a métodos más simples) en las características del fluido simulado. La manera alternativa (que será usada en este trabajo) es suponer que en la placa se hallan distribuidas uniformemente un cierto número de partículas. Utilizando la densidad de partículas por unidad de volumen habremos de calcular el efecto total de la placa sobre una partícula libre mediante una integral que sume las contribuciones de Lennard-Jones de cada una de los elementos de volumen de la placa con el fin de obtener un potencial total (figura 3.2). Para facilitar el cálculo, se supondrá que la extensión de la placa es infinita en cuanto a largo y ancho (figura 3.3), así como en profundidad, de tal forma que

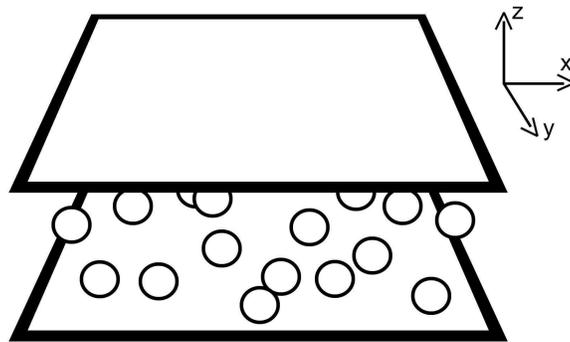


Figura 3.1: Sistema de partículas confinadas entre placas sólidas.

al evaluar la integral algunas partes de ella se eliminen. Esto simplificará los cálculos que deben hacerse para cada una de las partículas durante toda la simulación. En si la integral a realizar esta dada por

$$V^{Pared} = \int_{\Omega} V^{LJ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) dV$$

en donde V^{LJ} es el potencial de Lennard-Jones entre un elemento de pared en \mathbf{r} y una partícula en la posición \mathbf{r}_0 . Se ha usado la letra Ω con el propósito de simbolizar el volumen de integración, que en este caso corresponde al volumen de toda la placa infinita, volumen en que se hallan distribuidos los elementos diferenciales de placa que habrán de atraer a las partículas. Considerando que las placas son infinitas en las direcciones x y , se espera que el potencial generado por las placas sobre una partícula fuera de ellas solamente dependa de la distancia a las placa (coordenada z) y no de las coordenadas x y de la partícula. Así mismo, ya que el potencial es aditivo, solo necesitamos calcular el efecto de una sola de las placas sobre la partícula, el efecto de la segunda placa estará dado por una expresión similar al de la primera. Tomemos la placa inferior para hacer el cálculo. Ya que el potencial no dependerá de las coordenadas x y , todas las partículas colocadas a una distancia d de la placa sentirán el mismo potencial. En este sentido, para calcular dicho potencial podemos utilizar las coordenadas x y que sean más convenientes para el cálculo. En nuestro caso haremos el cálculo para una partícula que se encuentre a una distancia z_0 de la placa y supondremos que cualquier partícula a esta distancia siente el mismo potencial. Considerando los razonamientos anteriores, asignaremos coordenadas $x_0, y_0 = 0$ por simplicidad (sin afectar el resultado). En coordenadas cartesianas esta integración se expresaría como

$$V^{Pared} = \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} 4\epsilon\rho \left(\left(\frac{\sigma}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_0)^2}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_0)^2}} \right)^6 \right) dx dy dz \quad (3.1)$$

en donde se ha supuesto que la placa cubre toda la parte negativa del eje z . La letra ρ representa la densidad de partículas por unidad de volumen en la placa.

La elección hecha de la posición de la partícula permite cómodamente hacer un cambio de variable a coordenadas cilíndricas (como se sugiere en la figura 3.2) para realizar más fácilmente la integración. El resultado de este cálculo es finalmente el potencial de la placa sobre una partícula, cuyo valor esta dado por

$$V^{Pared} = 2\pi\sigma^3\rho\epsilon \left(\frac{2}{45} \left(\frac{\sigma}{z_0} \right)^9 - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{z_0} \right)^3 \right) \quad (3.2)$$

Por supuesto, en las ecuaciones 3.1 y 3.2 se esta considerando a ϵ y σ como los parámetros adecuados para la interacción entre el tipo de partículas en la pared y la partícula de prueba sobre la cual actúa la fuerza. En caso de que sean partículas de distinto tipo, ϵ y σ corresponderán a los parámetros obtenidos mediante las ecuaciones 2.4 y 2.5.

De esta forma, el potencial total de una partícula en la simulación estará dado por la suma del potencial V^{LJ} por parte de las demás partículas más el potencial V^{Pared} producido por ambas paredes. Así mismo, la fuerza que sienta una partícula estará dada por la suma de las fuerzas producidas por las demás partículas más la fuerza que produzcan las paredes sobre la partícula en cuestión.

Por simplicidad, cuando se utilicen los potenciales asociados a las paredes utilizaremos un parámetro adicional al que llamaremos ϵ' que representará el factor numérico $2\pi\sigma^3\rho\epsilon$ en la expresión del potencial de las paredes. De esta forma la expresión que usaremos para este potencial tendrá la forma.

$$V^{Pared} = \epsilon' \left(\frac{2}{45} \left(\frac{\sigma}{z_0} \right)^9 - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{z_0} \right)^3 \right) \quad (3.3)$$

La ventaja de usar este parámetro ϵ' es que se engloba en una sola variable la dependencia en ϵ y σ de la expresión original. Los valores tomados por este parámetro nos referirán directamente a

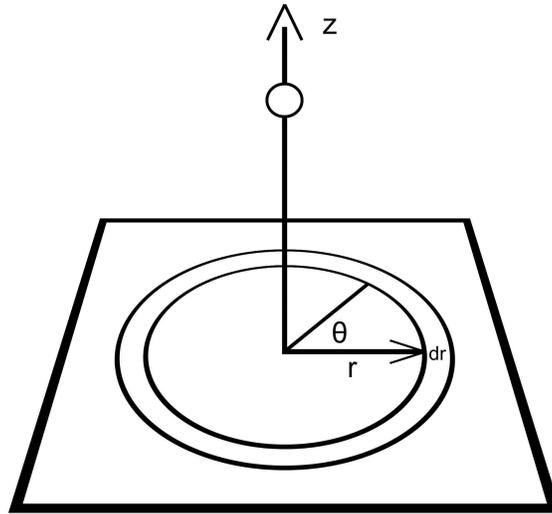


Figura 3.2: Cálculo de la atracción de una placa sobre una partícula. Este cálculo se facilita si se realiza en coordenadas cilíndricas.

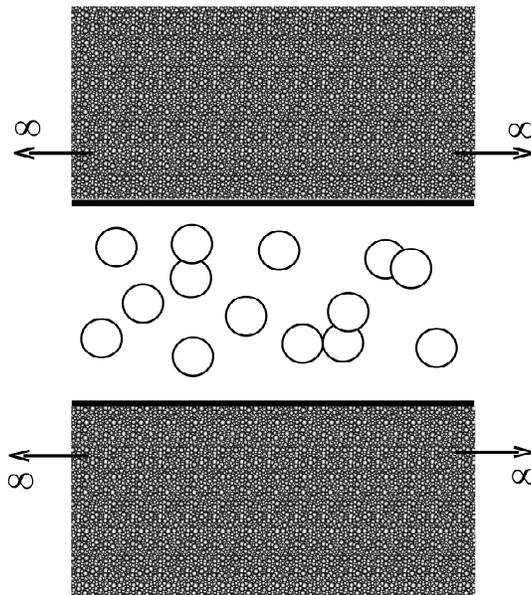


Figura 3.3: Las placas son infinitas en las direcciones x , y y tienen un ancho infinito en z .

la intensidad de la interacción, a diferencia de lo que ocurre cuando se utiliza el factor numérico $2\pi\sigma^3\rho\epsilon$, en donde la intensidad depende del valor tomado por ϵ y σ .

3.1. Construcción de las matrices

Para construir las matrices porosas inicialmente se colocan partículas de grafito (distribuidas espacialmente de manera aleatoria) en el interior de la caja de simulación limitada en la dirección z por las placas atractivas. A su vez, las placas que limitan la caja están hechas de grafito, de tal forma que las partículas que constituyen las placas tienen los mismos parámetros que las partículas en la caja. Durante todas las simulaciones se utilizaron los parámetros de Lennard-Jones del grafito para reducir las unidades de medida. Los parámetros de Lennard-Jones del grafito son $\sigma = 0.34nm$ y $\epsilon/k = 28K$ [30], en donde k es la constante de Boltzmann. De acuerdo a esto las dimensiones de las cajas de simulación fueron de 12.90994 unidades reducidas en las direcciones x y y , mientras que en la dirección z se utilizó una separación de placas de 10 unidades.

Cabe aclarar que al tratar al grafito desde la perspectiva de Lennard-Jones, se están suprimiendo características específicas de los átomos usados. Como átomos de carbono, las partículas de grafito cuentan con cuatro electrones desapareados en su capa de valencia, situación que les permite asociarse únicamente con cuatro átomos distintos. En nuestro caso al usar la perspectiva del potencial de Lennard-Jones, estamos considerando que el potencial de interacción del grafito con las demás partículas es esféricamente simétrico, de manera tal que las características particulares de las ligaduras del carbono no se están considerando en estas simulaciones.

Usando las partículas introducidas en la caja, se realizó una simulación con el fin de hacerlas llegar a una configuración de equilibrio para una temperatura constante dada. Puntualizando en este aspecto, el programa que hace esta simulación se halla condicionado (por su programación) a mantener constante la temperatura desde el inicio de la simulación hasta el final de la misma, realizando para esto constantes reescalamientos de las velocidades de las partículas del sistema. Todas las simulaciones hechas en este trabajo utilizaron un paso de tiempo reducido $\delta t = 0.005$ efectuando en total un número de 200,000 pasos de este tipo.

Ahora bien, desde las primeras simulaciones de prueba se hizo evidente que las configuraciones a las que llegaba la matriz porosa podían depender del tipo de pared utilizado en la simulación. En el espíritu de estudiar las distintas formas en que la pared puede afectar la configuración final se utilizaron tres distintas densidades de partículas en las placas. Las densidades usadas fueron $\rho^{Pared} = 0.2, 1.2$ y 1.8 (en unidades reducidas), de tal forma que las intensidades de las interacciones correspondientes a estas densidades fueron $\epsilon' = 1.26, 7.54$ y 11.31 respectivamente (para la interacción pared-partícula). Estas simulaciones se realizaron tanto a temperatura (reducida) $T = 0.8$ como a $T = 1.5$.

Para efectuar las simulaciones se emplearon cajas con 500 partículas, a manera de obtener una densidad de $\rho = 0.3$ partículas por unidad de volumen en toda la caja. Las condiciones periódicas de frontera se utilizaron solo en las direcciones x y y .

Después de efectuados los pasos necesarios para alcanzar el equilibrio, la configuración final de cada simulación fue tomada como la matriz porosa que se buscaba. El grupo de matrices obtenidas de acuerdo a estas condiciones será considerado el primer conjunto de matrices de este trabajo.

En el desarrollo experimental de sistemas porosos cuando se necesitan obtener características específicas para un medio suelen utilizarse técnicas que implican la presencia de dos tipos de sustancias [16, 31, 32]. Si se desea crear un medio de un tipo particular de sustancia, con poros que cumplan con ciertas características de tamaño o de forma, una manera muy efectiva de lograr dichas características consiste en colocar partículas adicionales (de un material distinto) que cumplan con las características de tamaño y forma que se desean. En este sentido, la introducción de partículas a la sustancia con la cual queremos construir nuestro medio poroso nos permite de manera artificial generar cavidades en la sustancia original, cavidades que de otra forma no se formarían. La eliminación de estas partículas añadidas una vez que se ha construido el medio poroso, deja tras de sí una estructura con cavidades acordes a lo que buscamos.

Cuando se introducen partículas en un sistema con el fin de moldear las cavidades de la manera descrita anteriormente, las partículas añadidas (o el medio añadido) reciben el nombre de sustrato.

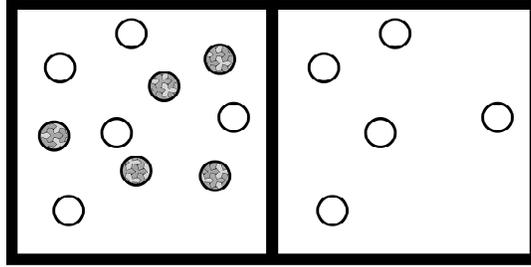


Figura 3.4: Las simulaciones se efectúan con dos conjuntos de partículas (cuadro izquierdo). Al llegar al equilibrio, uno de estos conjuntos se elimina (cuadro derecho). La matriz resultante esta formada por las partículas que no se eliminaron.

En este trabajo también se construyeron matrices que emulan este método de generación de poros, para ello se utilizaron las mismas condiciones iniciales usadas para el primer conjunto de matrices, con la diferencia de que aquí se añadieron nuevas partículas que corresponden a la presencia del sustrato. Como un caso sencillo, se supuso que las partículas del sustrato eran del mismo tipo que las partículas de la matriz porosa, de tal forma que todas las interacciones son del mismo tipo. El número de partículas de sustrato usadas fue de 500. Ya que las partículas de las matrices también fueron 500, se trató de simulaciones de 1000 partículas, con una densidad $\rho = 0.3$ partículas por unidad de volumen tanto de sustrato como de partículas de la matriz distribuidas en la caja de simulación. Todos los parámetros (pasos de tiempo, características de la caja, temperatura, etc.) en estas nuevas simulaciones fueron los mismos que en las simulaciones sin sustrato. Tras concluir estos cálculos, las partículas del sustrato se eliminaron, conservando únicamente las partículas de la matriz. La configuración obtenida en el último paso de simulación es nuevamente lo que consideramos como nuestra matriz porosa. Este nuevo grupo de matrices (con sustrato) será lo que consideraremos como el segundo conjunto de matrices porosas.

De tal forma, en total se obtuvieron dos conjuntos de matrices, en las primeras no se utilizaron sustratos mientras que en las segundas sí se emplearon. Ambos grupos de matrices son iguales en todos los sentidos exceptuando la presencia o ausencia del sustrato.

En resumen, el método de preparación de las matrices porosas consiste en poner un grupo de partículas en simulación durante el tiempo suficiente para que el sistema alcance el equilibrio termodinámico. Una vez alcanzado este estado, se congelan las posiciones de todas las partículas en la simulación. El grupo estático de partículas resultante es lo que utilizamos como matriz porosa.

3.2. Análisis de la matriz

Ya que el objetivo final del trabajo es entender las condiciones que facilitan o perjudican la difusión de un fluido en nuestras matrices es necesario tener una buena idea de las características de las configuraciones que hemos generado. Ya que la configuración de las matrices generadas es resultado de las interacciones en la caja de simulación no podemos prever las condiciones finales que habrán de obtenerse antes de realizar dicha simulación. Con esto se entiende que la única manera real de conocer las propiedades de las matrices es estudiar directamente la configuración obtenida. Para esto necesitamos de algún método que nos permita analizar las propiedades de las matrices con que se cuenta. En este trabajo se utilizarán dos técnicas para el análisis de la estructura de la matriz, técnicas a las que están dedicadas las siguientes secciones.

3.2.1. Tamaño de Cavidades

La primera de las técnicas a usar consiste en medir el tamaño de las cavidades que se forman en el espacio entre las partículas de la matriz. Para efectuar esto lo primero que hacemos es elegir una

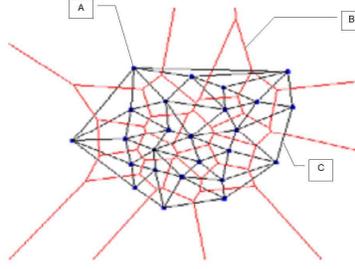


Figura 3.5: Diagrama de Voronoi en dos dimensiones (imagen tomada de [33]). A) Puntos iniciales (P_i), B) Polígonos de Voronoi, C) Red formada por la unión de los puntos iniciales. Las mediatrices de esta red son lo que conforma a los polígonos de Voronoi.

posición dentro de la matriz (un punto distinto de la posición de cualquiera de las partículas que conforman la matriz). Después se usa este punto como el centro de una pequeña esfera. El radio de esta esfera se hace crecer hasta que la superficie de la misma entra en contacto con una de las partículas de la matriz. El volumen de la esfera final (la esfera en contacto con una partícula) nos proporcionara una idea del tamaño de la cavidad en la que esta metida la esfera. Repitiendo este procedimiento a través de toda la matriz porosa obtendremos una buena referencia de los tamaños de las cavidades dentro de las matrices y con ello, del volumen disponible para el movimiento de un fluido inmerso en dichas matrices porosas.

El único elemento a aclarar de acuerdo a la descripción anterior es la manera en que se eligen las posiciones que se usarán como centros para las esferas medidoras del volumen. La manera en que se realiza esa elección se explicará con detalle en la siguiente sección.

Contando el número de cavidades de un volumen dado que son halladas en la matriz es posible generar una distribución que nos diga el número de esferas totales halladas para un determinado volumen. Esta distribución tendría la forma

$$D(V) = \frac{N_V}{N_T} \quad (3.4)$$

en donde N_V es el número de esferas halladas con un volumen V y N_T es el número total de esferas de prueba. Como se verá mas adelante, este último número corresponderá en cantidad con lo que llamaremos “Puntos de Voronoi”.

3.2.1.1. Polígonos de Voronoi

El método usado para elegir los centros de las esferas es conocido como el método de Voronoi-Delaunay y consiste en usar las posiciones de las partículas de la matriz como base para realizar una elección adecuada de las zonas vacías del sistema.

Para ilustrar el funcionamiento del método me remitiré a la figura 3.5, en la que se muestra cómo se construye un sistema de polígonos de Voronoi a partir de un conjunto de puntos iniciales. Supóngase que se tienen un conjunto de puntos distribuidos en un plano, tal y como se muestra en la figura. Los puntos están numerados y los denotamos por índices, de tal forma que el punto número i está representado por P_i . Consideremos ahora el segmento de recta $\overline{P_i P_j}$. Obteniendo la mediatriz de este segmento dividiremos el plano en dos partes. En una de estas partes, a la que llamaremos V_i , todos los puntos del plano son más cercanos a P_i que a P_j , mientras que en la otra parte (V_j) todos los puntos son más cercanos a P_j que a P_i . Ahora bien, si se consideran N puntos, podemos aplicar este último principio para dividir el plano a su vez en N zonas que cumplirán con la condición de que en la zona V_q , todos los puntos del plano son más cercanos a P_q que a cualquier otro punto.

Los polígonos que delimitan cada una de las zonas mencionadas son conocidos como polígonos de Voronoi, mientras que los vértices que delimitan los lados de los polígonos se conocen como “Puntos de Voronoi”. Este mismo procedimiento puede aplicarse a su vez para una distribución de

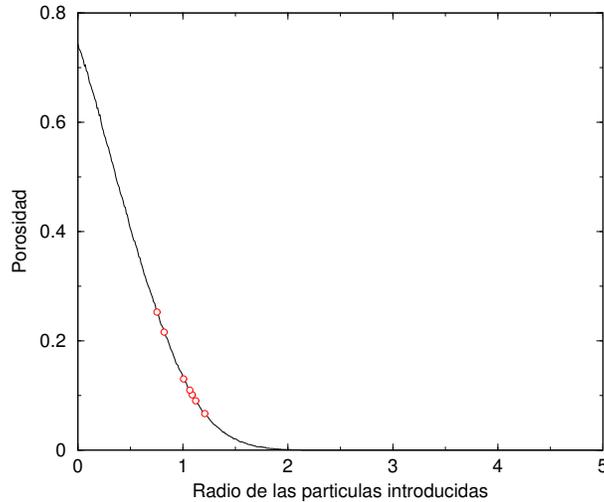


Figura 3.6: Comportamiento típico de la porosidad en función del tamaño de partícula. Los puntos marcados corresponden de izquierda a derecha a los radios de partículas de: He, Ne, Ar, N₂, Kr, Metano y Xe.

puntos en el espacio, sustituyendo la recta mediatriz por un plano mediatriz y los polígonos por superficies poliédricas. Para mayores referencias ver [34].

Los puntos de Voronoi son usados en nuestros estudios como los centros a partir de los cuales se hacen crecer las esferas que miden el tamaño de las cavidades. Se eligen así debido a la distribución uniforme de puntos que produce esta técnica, además de que esta forma de elegir los puntos (utilizando mediatrices) nos permite asegurarnos de que los centros de las esferas se hallan lo más lejanos posibles de una partícula de la matriz sin acercarse demasiado a las demás. De esta forma, el volumen final de las esferas cubre la mayor parte del volumen disponible, de tal forma que la estimación del tamaño de las cavidades es fiable.

3.2.2. Estudio de la Porosidad

La segunda técnica usada en este trabajo con el fin de caracterizar la estructura de la matriz consiste en medir su grado de porosidad. Para efectuar esta medición se utiliza una inserción aleatoria de partículas a través de toda la matriz. Considerando que las partículas insertadas cuentan con un cierto radio, en ocasiones la inserción se traslapará (o se encimará) con las partículas de la matriz, mientras que en otras ocasiones la inserción no entrará en contacto con ninguna partícula. En este sentido la porosidad se define de acuerdo a la regla 3.5, que nos dice que la porosidad está dada como el cociente del número de partículas N_L que entran libremente (sin traslaparse) a la estructura de la matriz, entre el número total N_T de partículas insertadas.

$$P(\sigma) = \frac{N_L}{N_T} \quad (3.5)$$

Es de notarse que el valor de la porosidad depende del tamaño de las partículas que son insertadas. Si se insertan partículas de un radio muy pequeño, una gran parte de ellas entrarán en la matriz sin traslaparse. En cambio partículas de radios grandes tendrán muchas dificultades para entrar en un espacio sin traslaparse. En este sentido podemos decir que la porosidad de la matriz porosa no sólo depende de las propiedades de la matriz sino que también depende de las propiedades de las partículas que se introducen. En otras palabras, la porosidad es relativa al fluido que se difunde en la matriz y no sólo a la configuración de la matriz. En la ecuación 3.5 se hace alusión a esta dependencia escribiendo a la porosidad como función de σ , siendo σ el diámetro de las partículas introducidas. En la figura 3.6 se puede apreciar la dependencia de la porosidad de una matriz en función del valor σ de las partículas insertadas. Típicamente, las curvas de porosidad

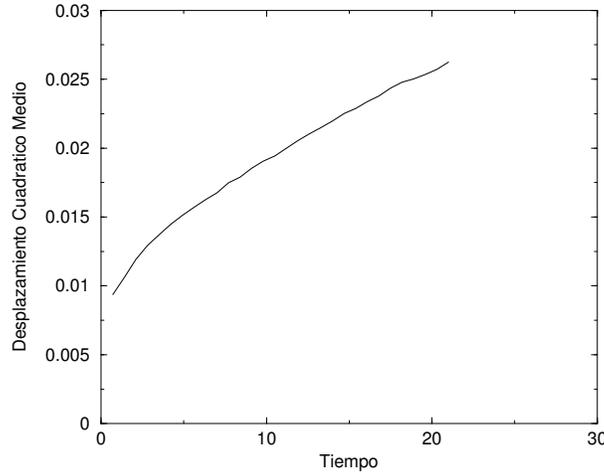


Figura 3.7: Forma típica de la relación entre el desplazamiento cuadrático medio y el tiempo.

tienen la forma de dicha figura. Las diferencias entre la estructura de las matrices provoca comportamientos ligeramente distintos entre la curva de una matriz y la de otra, pero en todos los casos estaremos hablando de funciones decrecientes al considerar su dependencia en σ .

3.3. Difusión de Fluidos en las Matrices

Ya tipificadas las matrices a utilizar, el siguiente paso en este estudio es introducir un fluido en ellas con el fin de estudiar la difusión en cada una de las matrices. Este estudio se basará en la ecuación de difusión de Einstein dada por la expresión 3.6

$$2tD = \frac{1}{3} \langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle \quad (3.6)$$

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

El significado de esta ecuación puede hacerse más explícito si se despeja el coeficiente de difusión de la siguiente forma $D = \frac{1}{6} \frac{\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle}{t}$, expresión en la que se tiene el desplazamiento cuadrático medio dividido entre el tiempo que le lleva a una partícula realizar dicho desplazamiento. En cierto sentido podemos ver al coeficiente de difusión como una velocidad de desplazamiento de las partículas a partir de una posición $\mathbf{r}(0)$ hasta una posición $\mathbf{r}(t)$, de tal forma que D nos dice directamente qué tan efectivo es el desplazamiento real dentro de las matrices. Al considerar a D como una constante, estamos suponiendo tácitamente que la relación entre el desplazamiento cuadrático medio y el tiempo es lineal, sin embargo si hacemos una gráfica del desplazamiento cuadrático medio contra el tiempo de desplazamiento, la gráfica resultante no es exactamente una recta, de hecho en algunos sistemas las gráficas presentan curvas bastante pronunciadas, sobre todo para tiempos cercanos a cero (véase figura 3.7). Esto nos hace ver que D no es exactamente una constante, i. e. la ecuación anterior solo tiene validez para un cierto rango de valores.

Ya que el comportamiento de las gráficas de difusión tiende a una recta conforme el tiempo se aleja de cero, utilizaremos las regiones de las gráficas en donde el comportamiento se asemeja a una recta para en esa región obtener el coeficiente de difusión de Einstein.

Para efectuar las difusiones se colocan un cierto número de partículas de fluido distribuidas aleatoriamente dentro de la caja de simulación. Las partículas se introducen en la caja procurando que no se traslapen con las partículas de la matriz ya presente. Con este propósito se utiliza un programa diseñado específicamente para introducir las partículas en la caja y hacer el chequeo de distancias con las partículas vecinas. En caso de que exista algún traslape, el programa retira la partícula e intenta introducirla en algún otro lugar (aleatorio) de la caja de simulación. Este

proceso se repite las veces que sea necesario hasta asegurar que la partícula de fluido introducida no se traslapa con las de la matriz. Una vez que se introducen de esta forma todas las partículas del fluido a estudiar, se realiza propiamente la simulación de difusión, en donde se mantienen congeladas las posiciones de las partículas de la matriz, pero se permite el movimiento libre (inducido por las velocidades y potenciales presentes) de las partículas del fluido.

El coeficiente de difusión se calcula midiendo el desplazamiento de cada partícula en un determinado tiempo. El promedio de las distancias recorridas por cada una de las partículas de fluido presentes en la simulación es el valor que se utiliza para calcular los coeficientes de difusión de Einstein.

Como es de esperar, durante los pasos de simulación iniciales, las propiedades de los sistemas simulados no representan el comportamiento del sistema en el equilibrio. Para evitar que los resultados de la simulación se vean influidos por estos pasos iniciales, el programa que efectúa las simulaciones está diseñado para considerar (en el cálculo de la difusión) únicamente los pasos finales de las simulaciones. El programa almacena en la memoria las últimas posiciones tomadas por cada una de las partículas en la simulación. Usando estas posiciones, se puede calcular el desplazamiento de cada partícula durante los pasos finales de la simulación. En nuestro caso, para construir las curvas de desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo, se emplearon las trayectorias seguidas por las partículas durante 21 unidades reducidas de tiempo. Como un ejemplo, en la curva de la figura 3.7, el tiempo total cubierto por la curva representa el tiempo de 21 unidades reducidas. Durante este tiempo (21 unidades) cada partícula de la simulación puede moverse a través de 30 posiciones, es decir, las 21 unidades reducidas de tiempo corresponden a 30 pasos de tiempo en la simulación. Almacenando suficientes posiciones para cada partícula se pueden considerar varios orígenes en el tiempo.

La forma explícita del procedimiento usado para calcular los coeficientes de difusión [35, 36] está dada por la expresión 3.7, que es una expresión que sirve para calcular el promedio del desplazamiento cuadrático medio en la dirección z para un tiempo t_k .

$$\langle \Delta z^2(t_k) \rangle = (NL)^{-1} \sum_{j=1}^L \sum_{i=1}^N ([z_i(t_j) - z_i(t_j + t_k)]^2) \quad (3.7)$$

La variable L representa el número de orígenes en el tiempo que se están considerando para cada partícula, t_j representa los orígenes en el tiempo seleccionados para hacer el cálculo, mientras que t_k representa el tiempo después del origen (t_j) para el cual se está midiendo el desplazamiento cuadrático medio. En este caso N simboliza el número de partículas. Para nuestras simulaciones en particular, haciendo que t_k recorra el rango de valores que va de 1 a 21 unidades reducidas, se obtienen los desplazamientos cuadráticos medios necesarios para construir gráficas como la de la figura 3.7.

El desplazamiento cuadrático medio total se obtiene sumando los desplazamientos cuadráticos de las partículas en las tres direcciones x , y , z y dividiéndolos entre 3. Los desplazamientos cuadráticos para las direcciones x , y se obtienen usando una expresión similar a la 3.7 sustituyendo z por x y y en donde sea necesario.

La forma en que se usó la expresión 3.7 (en nuestras simulaciones) para calcular los desplazamientos cuadráticos medios de una sola partícula fue la siguiente. Se almacenaron en memoria las últimas 230 posiciones de la partícula y se consideró la primera de estas posiciones como el origen en el tiempo, luego se midieron los desplazamientos de la partícula hacia las siguientes 30 posiciones. Redefiniendo el origen en el tiempo como la segunda posición almacenada, se miden nuevamente los desplazamientos a partir del nuevo origen hacia las 30 posiciones sucesivas. Este proceso de cambiar el origen y medir los desplazamientos se puede repetir hasta usar las primeras 200 posiciones como orígenes en el tiempo ($L = 200$). De esto se entiende que podemos construir 200 curvas como las de la figura 3.7 utilizando una sola partícula y luego, obtener una curva final que sea el promedio de estas 200 curvas.

Considerando que las simulaciones estaban formadas por un número N de partículas, y que cada una de estas partículas nos permite construir 200 curvas de desplazamiento cuadrático medio, la curva final obtenida por el programa para toda la simulación es el promedio de $200N$ curvas de desplazamiento cuadrático medio, en donde N es el número de partículas difundidas en la matriz.

Finalmente, para obtener el coeficiente de difusión, se grafican los desplazamientos cuadráticos medios obtenidos en la simulación y se aproxima la curva obtenida mediante una recta. La pendiente de la recta es, a grandes rasgos, el coeficiente de difusión de toda la simulación.

3.4. Perfiles de Densidad

El método que se pretende usar para construir las matrices y realizar las difusiones (usando placas atractivas que actúan sobre las partículas solo en la dirección z) es propenso a producir propiedades que no son uniformes para todo el sistema y que dependen activamente de la coordenada z en donde se miden dichas propiedades.

Debido a la atracción o repulsión que ejercen las paredes sobre las partículas se espera que una de las propiedades que dependerán de la posición en que se mide la propiedad es la densidad de partículas por unidad de volumen. Cuando se hable de simulaciones de difusión en matrices, la densidad de partículas de matriz por unidad de volumen será un factor importante a la hora de entender qué tan efectiva es una matriz para permitir que un fluido se difunda a través de ella. Una matriz muy densa puede dificultar la difusión mucho más de lo que lo hace una matriz poco densa. En este sentido será útil contar con alguna medida de la densidad media de una matriz o de un fluido dentro de la caja de simulación en función de la coordenada z en que se mida dicha densidad. Para esto se han implementado dentro del programa que realiza las simulaciones los comandos adecuados para obtener los valores de la densidad de partículas como función de la coordenada z .

Si pensamos en la coordenada z como la altura de la caja, los valores de la densidad en función de z se obtienen dividiendo la caja de simulación en capas. Cada capa representa solamente una porción de la altura total de la caja. Estas capas tienen las dimensiones originales de la caja en las direcciones x y y pero en la dirección z son sólo una pequeña fracción de la altura total. En este sentido podemos ver a la caja de simulación como una serie de capas apiladas una encima de otra. La unión de todas las capas constituye la caja de simulación original. Todas las capas tienen el mismo grosor, de tal forma que representan la misma fracción del volumen de la caja.

Contando el número de partículas presentes en una capa y dividiendo este valor entre el volumen de la capa estaremos obteniendo un valor numérico para la densidad de partículas en esa capa en particular. Repitiendo este proceso para cada una de las capas de la caja podremos ver las variaciones de la densidad de partículas de una zona a otra de la caja. Entre mayor sea el número de capas consideradas (o entre más delgadas sean las capas), mayor será la definición con que podremos determinar la dependencia de la densidad como función de z .

Los números de partículas en cada capa se calculan y acumulan durante cada uno de los pasos de las simulaciones (ya sean para construir la matriz o para realizar una difusión) a fin de obtener un promedio de la densidad de cada capa para toda la simulación. Esta densidad promediada es la que se usa para construir la densidad como función de z .

Típicamente fue suficiente considerar 100 capas para obtener una buena definición de las densidades de las matrices como función de z . Dentro de este trabajo las funciones de la densidad como función de z serán conocidos como “Perfiles de Densidad”.

El procedimiento explicado para obtener la densidad de cada capa puede resumirse en la siguiente expresión

$$\rho(z) = \frac{N_z}{A\Delta z} \quad (3.8)$$

en donde N_z representa el número de partículas cuya coordenada z se encuentra en un intervalo Δz . En este caso A representa el área de la superficie superior (o inferior) de cada capa y es igual al área de la caja de simulación en las direcciones x y y . Se entiende que Δz es el ancho de la capa.

3.5. Contribuciones al desarrollo de los Algoritmos

El trabajo desarrollado para la elaboración de este texto se realizó dentro de la línea de investigación de un grupo de trabajo dedicado a la investigación de materiales mediante técnicas de simulación por computadora. El estudio de difusión de fluidos dentro de matrices porosas ya había

sido desarrollado anteriormente para sistemas en donde las tres direcciones espaciales eran completamente equivalentes (cajas de simulación cúbicas y sin placas atractivas). El programa utilizado para hacer las simulaciones de este trabajo se trató de una versión modificada de un programa de Dinámica Molecular (escrito en FORTRAN) utilizado con anterioridad en las investigaciones del grupo de trabajo para calcular el coeficiente de difusión de fluidos inmersos en matrices porosas. Las principales características adicionales con que se dotó al programa a fin de adaptarlo a las necesidades de la presente investigación fueron: i) Modificación para aceptar cajas de simulación no cúbicas, ii) Inclusión de placas atractivas en sustitución de las paredes superior e inferior de la caja de simulación, así mismo, se eliminaron las condiciones periódicas de frontera en la dirección z de la caja. La introducción de las placas atractivas implicó a su vez la modificación de los algoritmos que calculan el potencial y la fuerza sobre las partículas, a fin de incluir el efecto de las placas. iii) Introducción del algoritmo para calcular la densidad del fluido como función de la coordenada z (perfiles de densidad).

Los estudios del tamaño de cavidades y la porosidad ya habían sido utilizados anteriormente para la caracterización de las matrices porosas dentro del grupo de trabajo, aunque los métodos usados en la presente investigación presentan algunas diferencias respecto a los métodos usados anteriormente.

Se utilizaron dos programas preexistentes para calcular los tamaños de cavidades dentro de las matrices, uno para calcular las posiciones de los puntos de Voronoi y otro para calcular el tamaño de las esferas dentro de las cavidades. A este último programa se le hicieron modificaciones para que calculara el volumen total ocupado por las cavidades halladas en función del radio de la cavidad.

Respecto al estudio de la porosidad, también se adaptó un programa preexistente para calcular las curvas de porosidad obtenidas en este trabajo. En particular, la versión anterior del programa solamente calculaba la porosidad de la matriz para un único tipo de partícula. La versión final desarrollada para este trabajo calcula la porosidad de la matriz para distintos diámetros de partícula, situación que permite dibujar una curva en donde se refleje el comportamiento de la porosidad como función del diámetro de partícula insertada.

Capítulo 4

Descripción de las Matrices

Una vez que se explicaron los métodos a usar en los análisis de las matrices podemos pasar a describir los resultados obtenidos.

4.1. Tamaño de Cavidades

En este ámbito realizamos algunas gráficas de la distribución obtenida usando los puntos de Voronoi. Con fines de claridad, hemos graficado adicionalmente algunas distribuciones que no son iguales a las descritas en la ecuación 3.4. En ellas hemos tomado el número de cavidades halladas para un cierto volumen y hemos multiplicado este número por el volumen de dichas cavidades. Estas gráficas nos proporcionan el volumen total ocupado por las cavidades descritas.

Hay que notar que al hacer un análisis de cavidades ordinario, puede obtenerse un número muy grande de cavidades de tamaño sumamente pequeño. Si estas cavidades son demasiado diminutas, a pesar de su elevado número su contribución en volumen será despreciable. A su vez, también puede darse el caso de encontrar una sola cavidad de tamaño muy grande, en ese caso esta cavidad prácticamente no aparecería en la distribución de cavidades y sin embargo el volumen total representado por dicha cavidad sería considerable.

Al considerar el producto del número de cavidades con el volumen de dichas cavidades, los picos obtenidos en la distribución nos hablarán de las cavidades más representativas en volumen y no sólo de las más representativas en número. Esta consideración es importante puesto que son los volúmenes libres los que afectan tanto la porosidad de las matrices como la difusión de fluidos en ellas. Dicho esto, sólo resta aclarar que las distribuciones adicionales a considerar tienen la forma

$$D(V) = VN_V$$

en donde V representa el volumen de la cavidad en cuestión y N_V es el número de cavidades halladas de volumen V .

Realizando la distribución de cavidades para todas las matrices obtenidas en simulaciones a temperatura $T = 0.8$, se obtienen las gráficas de la figura 4.1. Estas matrices fueron preparadas usando tres tipos distintos de interacción con la pared (señalados en las gráficas con ϵ'_m , el subíndice m indica que estos valores de ϵ' corresponden a la interacción de las placas con las partículas de la matriz) y comprenden los casos de matrices preparadas con y sin substrato.

La presencia o ausencia de substrato en estas matrices afectó de manera bastante notoria el tipo de cavidades que en ellas se formaron. Típicamente en matrices preparadas con substrato las cavidades halladas en mayor número fueron de tamaños mayores que las cavidades halladas en mayor número en matrices preparadas en ausencia de substrato (esto se ve por la posición de los picos en la figura 4.1). En este sentido la presencia del substrato parece haber favorecido la distribución de las partículas en las cajas de simulación haciendo que las cavidades aumentaran un poco su tamaño. Otro aspecto importante a señalar es que si bien, las matrices sin substrato concentran la mayoría de sus cavidades en forma de pequeños huecos, también presentan algunas cavidades grandes que se extienden hasta diámetros de alrededor de 6.5σ . En cambio las matrices

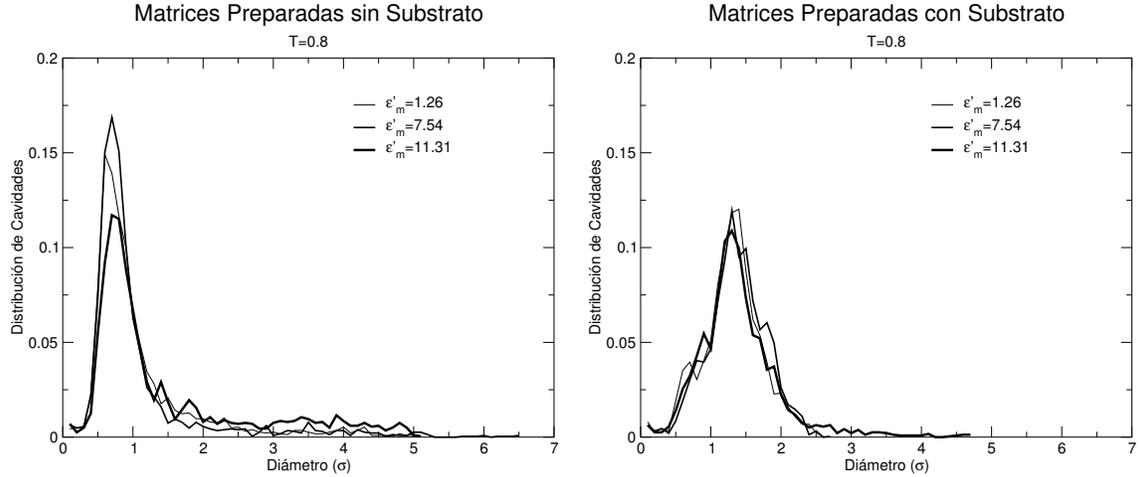


Figura 4.1: Cavidades en matrices preparadas a $T = 0.8$. Se usa el parámetro ϵ'_m para indicar la intensidad de la atracción de las paredes.

preparadas con substrato no presentan este tipo de cavidades grandes, de hecho para interacciones $\epsilon'_m = 1.26, 7.54$, sus gráficas terminan para diámetros de alrededor de 2.6σ . Solamente para la interacción $\epsilon'_m = 11.31$ se encuentran algunas cavidades de tamaños mayores, similares a las de las matrices obtenidas sin usar el substrato.

Las características de estas matrices y sus cavidades se observan mejor en la gráfica del volumen de cavidades (figura 4.2). En estas gráficas, el comportamiento de las matrices preparadas con substrato no se diferencia mucho del comportamiento ya visto en la distribución de cavidades, sin embargo las matrices preparadas sin substrato sí revelan características interesantes. Se aprecia que a pesar del gran número de cavidades pequeñas y del limitado número de cavidades grandes el volumen disponible en estas matrices se halla concentrado en su mayoría en las cavidades de elevado tamaño mientras que las cavidades pequeñas no representan realmente un volumen disponible importante.

Nótese que, si bien la matriz preparada a $\epsilon'_m = 11.31$ con substrato tiene un comportamiento similar a las otras dos matrices preparadas con substrato, existen volúmenes importantes para esta matriz pertenecientes a cavidades grandes, situación que permite que la gráfica de volúmenes de esta matriz (fig 4.2) se extienda más a la derecha que las gráficas de las otras dos matrices preparadas con substrato. Al parecer en esta matriz el efecto de la atracción de las paredes sobre las partículas provocó la aparición de cavidades importantes en la zona que se encuentra equidistante de ambas placas (a la mitad de la caja de simulación) y son estas cavidades las que hacen cambiar el comportamiento de las gráficas.

A diferencia de las matrices preparadas a $T = 0.8$, las matrices preparadas a $T = 1.5$ no presentaron la misma variedad de comportamientos (figura 4.3).

En general en todas las matrices preparadas a esta temperatura las cavidades predominantes consistieron en huecos de diámetros de alrededor de $r = 1.3$, esto se aprecia en la figura 4.3. De estas matrices se destaca aquella preparada sin substrato e interacción con la pared $\epsilon'_m = 11.31$. En ella se observa que el pico de cavidades (alrededor de $r = 1.3$) no es tan pronunciado como en las otras matrices. A su vez esta matriz presenta un mayor número de cavidades con diámetros entre 2.0 y 3.0 respecto a las otras matrices preparadas a $T = 1.5$.

En la gráfica del volumen libre para las mismas matrices (figura 4.4) se observa que la matriz preparada sin substrato e interacción con la pared $\epsilon'_m = 11.31$ (la misma que hicimos notar algunas líneas atrás) cuenta con un volumen apreciable distribuido en sus cavidades de diámetros 2.0 a 3.0 a pesar de comportarse de manera similar a las demás matrices para radios más pequeños.

Como detalle adicional (inspirado en la observación hecha en estas últimas matrices) cabe destacar que en la gráfica de cavidades para $T = 0.8$ (figura 4.1), al observar el comportamien-

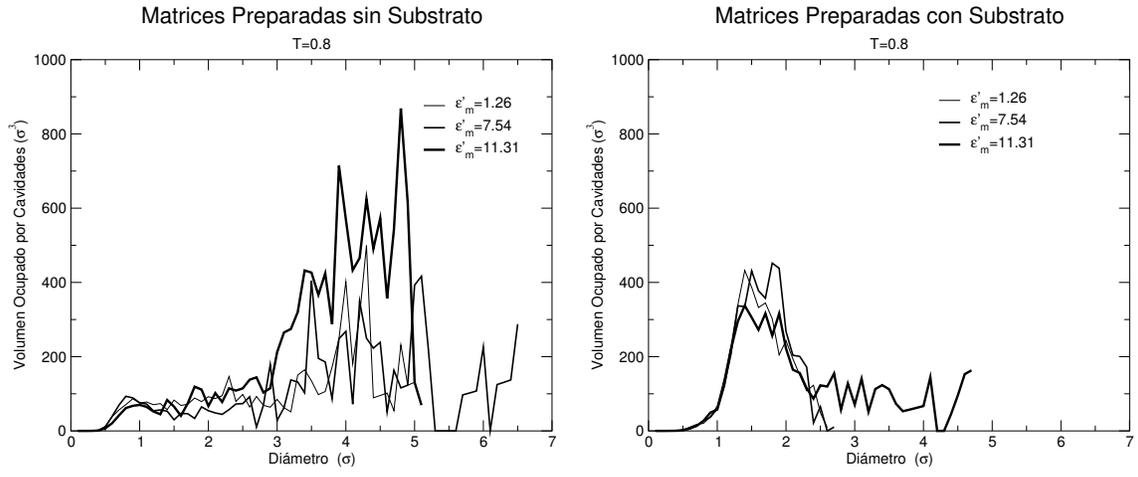


Figura 4.2: Volumen ocupado por las cavidades halladas en relación a su radio para matrices preparadas a temperatura $T = 0.8$.

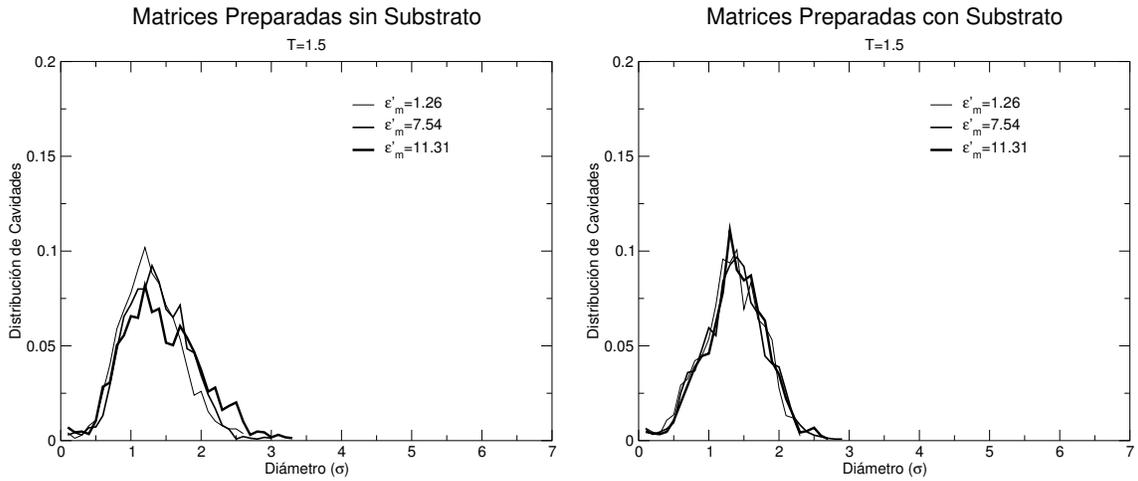


Figura 4.3: Cavidades en matrices preparadas a $T = 1.5$. Las líneas continuas corresponden a matrices preparadas sin sustrato (densidad=0.0), mientras que las discontinuas pertenecen a matrices preparadas con sustrato a (densidad=0.3).

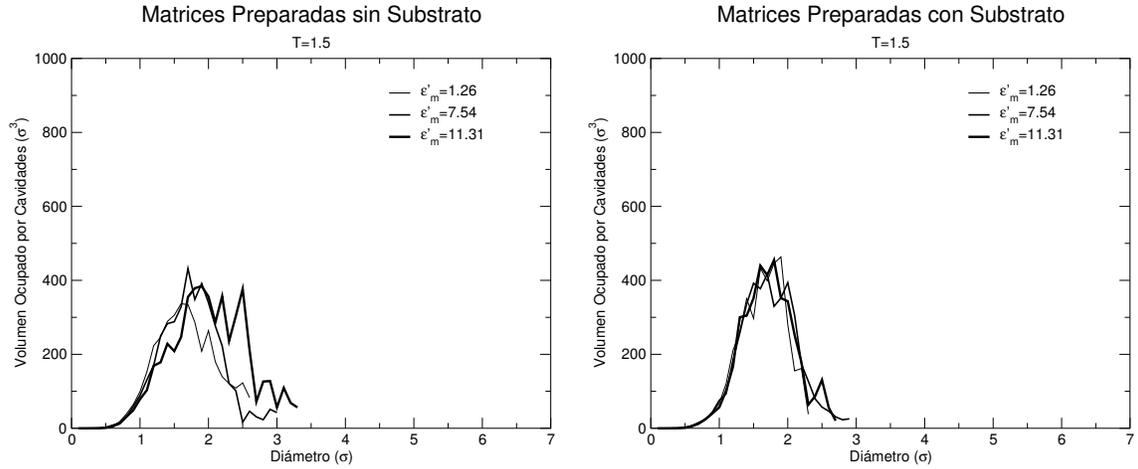


Figura 4.4: Volumen ocupado por las cavidades halladas en relación a su radio para matrices preparadas a $T = 1.5$.

to de la matriz preparada sin substrato e interacción con la pared $\epsilon'_m = 11.31$ se aprecia que el número de cavidades grandes en esta matriz es mayor que en cualquier otra matriz preparada a la misma temperatura ($T = 0.8$) sugiriendo que en ambos tipos de matrices (preparadas a $T = 0.8$ y 1.5) la condición de ausencia de substrato y una fuerte interacción con la pared ($\epsilon'_m = 11.31$) generan cavidades de mayor tamaño.

4.1.1. Comparación con Cavidades Observadas en Matrices Preparadas sin Placas

Con el propósito de obtener un punto de referencia respecto al cual poder comparar las observaciones hechas de los sistemas preparados usando placas atractivas, se construyeron algunas matrices en las que no se introdujeron las placas. En estas matrices se establecieron condiciones periódicas de frontera en las direcciones x y z y se utilizaron en general las mismas condiciones que fueron usadas para las matrices preparadas con placas atractivas (temperatura, densidad, tipo de partículas, etc.). En la figura 4.5 se observan los resultados obtenidos para el análisis de cavidades de dichas matrices. Al comparar estas gráficas con las obtenidas en las figuras 4.1 y 4.3 es notorio que, a grandes rasgos, el comportamiento en ambos tipos de matrices (preparadas con y sin placas) es bastante similar. Los picos de cavidades en ambos tipos de matrices se hallan en las mismas regiones, además de que numéricamente los valores alcanzados por las distribuciones son bastante similares. De hecho para las matrices preparadas usando una interacción con pared $\epsilon'_m = 1.26$, el comportamiento es casi idéntico al observado en matrices preparadas sin placas.

A continuación señalaremos algunas de las diferencias más importantes encontradas entre las matrices preparadas con placas y las preparadas sin placas.

Para matrices preparadas sin substrato utilizando una temperatura $T = 0.8$ (con placas y sin ellas) se observa que el pico de cavidades hallado en este tipo de matrices se vuelve más pequeño conforme aumenta la interacción con la pared. De hecho, es en la matriz preparada sin placas atractivas en donde este pico alcanza sus dimensiones más grandes. A su vez, la presencia de paredes cada vez más atractivas provoca un incremento en el número de cavidades de diámetros superiores a 3.0. En cambio, en la matriz preparada sin placas, las cavidades halladas con diámetros superiores a 3.0 son bastante escasas.

Las matrices preparadas con substrato usando una temperatura $T = 0.8$ no presentan diferencias graves entre ellas. El pico de cavidades y la altura de este pico son en esencia iguales tanto en las matrices preparadas con placas como en las preparadas sin ellas.

De las matrices preparadas con substrato a temperatura $T = 0.8$, aquellas en donde se emplearon placas presentan cierta dificultad para configurar cavidades grandes, solamente la matriz preparada

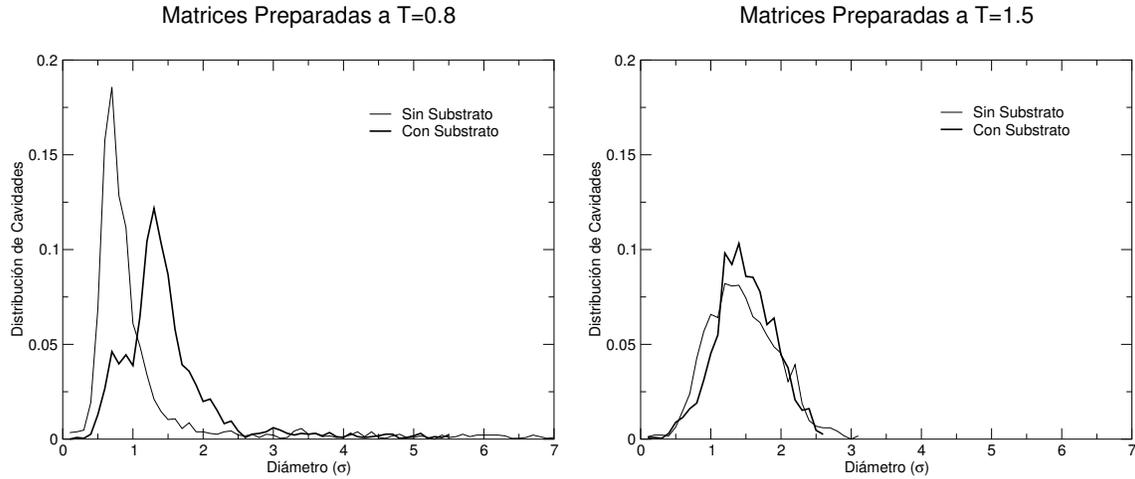


Figura 4.5: Distribución de cavidades para matrices preparadas sin la presencia de placas atractivas.

usando una interacción con la pared $\epsilon'_m = 11.31$ presenta algunas cavidades de diámetros mayores a 2.6. En cambio la matriz preparada sin la presencia de placas atractivas, pero por todo lo demás en las mismas condiciones, presentó de manera bastante natural algunas cavidades grandes de diámetros entre 2.6 y 5.5.

Todas las matrices preparadas a temperatura $T = 1.5$ presentan comportamientos bastante similares entre ellas, tanto si se prepararon con placas como sin ellas. Como se señaló en su momento, para esta temperatura la única matriz que presenta ligeras diferencias respecto al comportamiento de las demás es aquella preparada utilizando una interacción con las paredes dada por $\epsilon'_m = 11.31$. Esta matriz presenta una mayor cantidad de cavidades de diámetros entre 2.0 y 3.0 en comparación a las demás.

4.2. Porosidad

En relación a los efectos que los tamaños de cavidades tienen en la porosidad se observa que las porosidades aumentan cuando las cavidades formadas en las matrices son de gran tamaño. Aparentemente, una fuerza intensa por parte de las placas que confinan la matriz contribuye a aumentar el tamaño de las cavidades formadas incrementando con ello la porosidad de las matrices.

En la figura 4.6 se muestran dos gráficas de los valores de porosidad obtenidos para diferentes diámetros de partículas insertadas. Adviértase que se están incluyendo las porosidades observadas en las matrices preparadas sin placas atractivas. Ambas gráficas tienen las mismas escalas lo que permite comparar con facilidad los resultados en ellas.

Si bien, se está barriendo un conjunto muy amplio de valores de σ , las porosidades importantes para posteriores resultados en este trabajo son sólo aquellas alrededor de $\sigma = 1$, que son los diámetros de partícula usados tanto en la construcción de las matrices como en las simulaciones de difusión. En todo caso, obtener la curva completa de porosidad de las matrices nos permite estudiar algunas de las propiedades resultantes como consecuencia de las cavidades que en ellas se formaron. Cabe señalar que la mayoría de los puntos que aparecen en dichas gráficas no corresponden realmente a algún tipo de partícula hallado en la naturaleza (piénsese por ejemplo en los diámetros cercanos a cero). Sin embargo para estudios efectuados simulacionalmente siempre se puede suponer la existencia de dichos puntos a fin de obtener una curva continua.

A diferencia de los análisis de cavidades en donde no se encontraron diferencias sustanciales entre las matrices preparadas con placas y las preparadas sin ellas, el comportamiento de la porosidad sí muestra diferencias importantes entre ambos tipos de matrices (figuras 4.6 y 4.7). En términos generales, las matrices preparadas sin placas presentaron valores de porosidad más altos que los obtenidos en matrices preparadas con placas. Este comportamiento no es del todo inesperado si

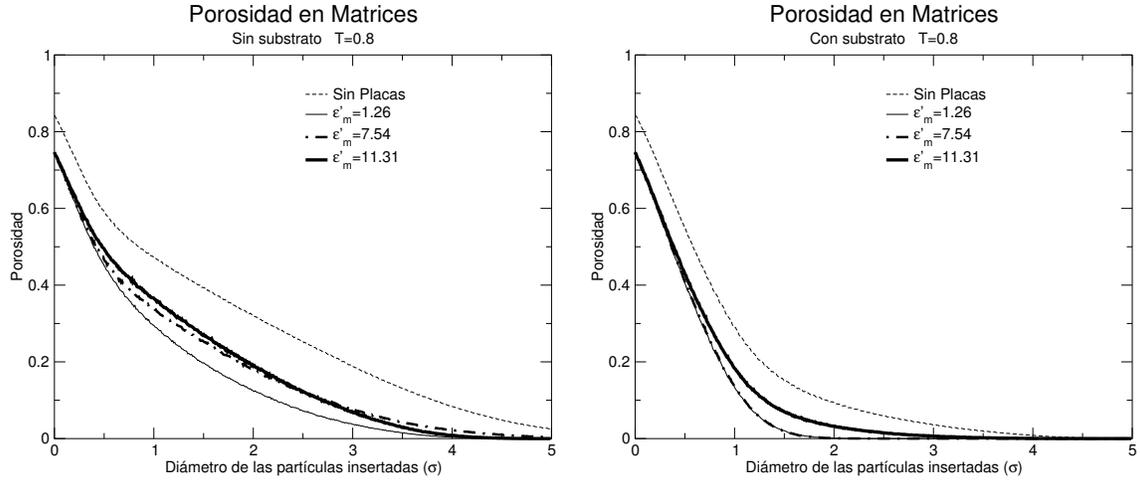


Figura 4.6: Curvas de porosidad. Utilizando un conjunto amplio de valores de σ se muestra la manera en que evoluciona la porosidad de las matrices en función del diámetro de las partículas insertadas.

se considera que las placas pueden actuar como una limitación para la inserción de partículas de prueba en las cercanías de las paredes superior e inferior de la caja de simulación (en donde se encuentran las placas). En cambio en una matriz sin placas no existe ninguna limitación para introducir partículas en las cercanías de las paredes superior e inferior de las cajas, permitiendo así que los valores de porosidad obtenidos sean un poco más altos.

Los dos gráficos de la figura 4.6 representan las porosidades obtenidas para las matrices preparadas a temperatura $T = 0.8$, difiriendo únicamente en la presencia o ausencia de substrato. Como ya se ha mencionado anteriormente, los sistemas con substrato están formados con 500 partículas de substrato y 500 partículas de la matriz. Las dimensiones de la caja de simulación hacen que estos números correspondan a una densidad de 0.3 partículas por unidad de volumen tanto de partículas de substrato como de partículas de la matriz.

La presencia de substrato durante las simulaciones generó cambios estructurales importantes en la configuración de las partículas en las matrices. En la figura 4.6 se observa una clara tendencia por parte de las matrices preparadas sin substrato para presentar porosidades mayores a las halladas en matrices preparadas con substrato. Cabe señalar que en ambos grupos de matrices (con substrato y sin substrato) los gráficos correspondientes a la interacción con la pared $\epsilon'_m = 11.31$ presentaron algunos de los valores más altos de porosidad respecto a las matrices preparadas usando otras interacciones con pared. Nótese adicionalmente que en las matrices preparadas con substrato (figura 4.6 derecha, ignórese por el momento la gráfica de la matriz construida sin placas), para las interacciones con pared $\epsilon'_m = 1.26$ y 7.54 , las curvas de porosidad son esencialmente idénticas (se superponen entre ellas) distinguiéndose únicamente la gráfica para la interacción $\epsilon'_m = 11.31$. El hecho de que se halla necesitado una interacción con la pared fuerte ($\epsilon'_m = 11.31$) para encontrar diferencias notables en el comportamiento de la porosidad respecto a las matrices construidas usando valores más pequeños del parámetro ϵ'_m es un indicador de que el efecto de las paredes sobre la configuración final de la matriz es menos intenso cuando se utiliza un substrato durante su proceso de formación.

Adviértase que todas las matrices construidas sin placas a temperatura $T = 0.8$ presentaron porosidades bastante mayores a las encontradas en las matrices construidas con placas. De hecho la diferencia en porosidades es bastante mayor a la encontrada en matrices preparadas a temperatura $T = 1.5$ (figura 4.7).

Haciendo alusión a los resultados obtenidos en el análisis de cavidades, la figura 4.6 esta relacionada con las figuras 4.1 y 4.2, en donde se analizan también las matrices preparadas a temperatura $T = 0.8$. Se observa que las matrices preparadas sin substrato a la vez que presentaron cavidades grandes, obtuvieron valores bastante altos en porosidad, indicando que la porosidad en las matrices

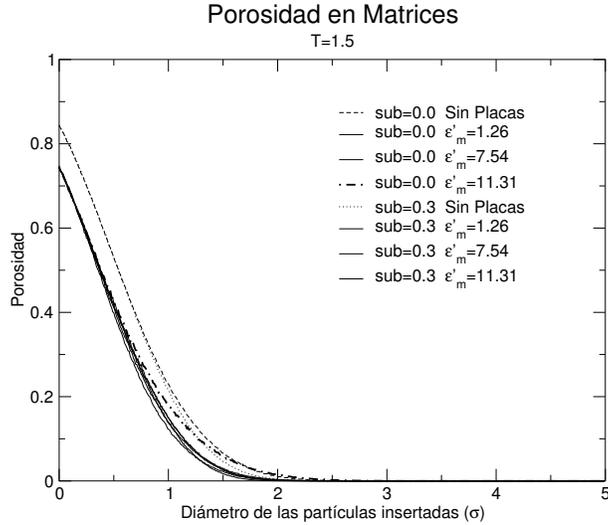


Figura 4.7: Curvas de porosidad para las matrices preparadas a $T = 1.5$ con substrato (sub=0.3) y sin substrato (sub=0.0).

depende fuertemente de la presencia de este tipo de cavidades. En cambio las matrices preparadas utilizando un substrato casi no presentaron cavidades grandes derivando esto en valores de porosidad menores a los obtenidos en matrices preparadas sin substrato. Nótese que de todas las matrices preparadas con substrato, la matriz preparada usando una interacción con pared $\epsilon'_m = 11.31$ fue la única que presentó algunas cavidades grandes (véanse figuras 4.1 y 4.2), reflejándose esto en un aumento en la porosidad respecto a las demás matrices. Como ya se ha mencionado anteriormente, la fuerte acción de unas placas tan atractivas sobre las partículas provoca la aparición de algunas cavidades grandes a la mitad de la caja de simulación de manera tal que el volumen total ocupado por estas cavidades es mayor que en otras matrices preparadas usando interacciones con la pared menores. Como consecuencia de su mayor volumen libre, las porosidades en este tipo de matrices son mayores a las de las matrices construidas empleando interacciones con la pared más bajas.

A diferencia de los resultados encontrados en las matrices preparadas a $T = 0.8$, las matrices preparadas a $T = 1.5$ no presentaron la misma variedad de comportamientos (figura 4.7). Deliberadamente se graficaron juntas y con el mismo tipo de línea las curvas de porosidad de la mayoría de las matrices a fin de hacer evidente que las condiciones impuestas a la simulación casi no afectaron el estado final (las curvas de porosidad en la mayoría de los casos son casi idénticas). Considerando únicamente a las matrices construidas con placas, prácticamente todas presentaron el mismo comportamiento en porosidad, exceptuando solamente la matriz preparada sin substrato usando una interacción con las paredes $\epsilon'_m = 11.31$, en la que se observa un ligero aumento en la porosidad. Adicionalmente la figura 4.7 muestra que las matrices preparadas sin placas presentaron comportamientos similares (en cuanto a la forma de la curva) a los de las matrices preparadas con placas. De hecho para la mayoría de los puntos en donde la porosidad es distinta de cero las curvas de porosidad de las matrices sin placas aparentan ser una versión desplazada hacia arriba de las porosidades obtenidas para matrices preparadas con placas, indicando que las propiedades de porosidad esencialmente no cambian entre ambos tipos de matrices. Probablemente la diferencia en la magnitud de la porosidad solamente se deba a la falta de espacio asociada a la presencia de las placas.

Los resultados anteriores son una indicación clara de la importancia de la temperatura en la configuración de las matrices. Podemos decir que a bajas temperaturas ($T = 0.8$) los factores impuestos en la simulación (substrato, densidad de paredes, etc.) juegan un papel importante en la configuración de la matriz, sin embargo temperaturas altas ($T = 1.5$) pueden hacer que estos factores no jueguen un papel importante en el proceso de formación. Dicho de otra forma, el papel de la temperatura en la configuración de la matriz puede predominar sobre otros factores al grado de

anular casi en su totalidad los efectos causados por las demás condiciones impuestas. En este sentido es necesario tratar la temperatura del sistema con cuidado pues su acción sobre la configuración de las matrices es particularmente importante.

Como observación adicional nótese que la matriz preparada a $T = 1.5$, sin substrato con $\epsilon'_m = 11.31$ (que difiere de las demás matrices preparadas con placas presentando una mayor porosidad), corresponde a la única matriz que mostró una diferencia importante a las otras en el análisis de cavidades (figuras 4.3 y 4.4), de hecho la diferencia entre esta y las otras matrices consistió en la aparición de cavidades de mayor tamaño respecto a las demás matrices preparadas a $T = 1.5$. Este hecho confirma la influencia del tamaño de cavidades sobre la porosidad, a la vez que hace patente el efecto que las paredes tienen sobre la formación de cavidades.

4.3. Observaciones acerca de la Configuración de las Matrices

Considerando las explicaciones previas acerca del comportamiento de fluidos respecto a su temperatura crítica, podemos obtener algunas conclusiones acerca del comportamiento de las matrices.

Puesto que en este caso se usaron los parámetros de Lennard-Jones del grafito para reducir las unidades, el punto crítico del grafito durante la creación de las matrices se encuentra (de acuerdo al diagrama de fases de la figura 2.5) a temperatura $T = 1.3$. Obviamente la presencia del potencial de las paredes afecta el diagrama de fases del fluido haciéndolo diferir de la figura 2.5, sin embargo se espera que mientras el potencial de las paredes no sea demasiado grande (y siempre y cuando la separación entre placas sea la suficiente) el comportamiento del fluido no se desplace demasiado de lo mostrado en dicha figura. De esto, para las matrices preparadas sin substrato a temperatura $T = 0.8$, se esperaría que durante las simulaciones en que se construyeron dichas matrices las partículas tendieran a formar fases líquidas, permitiendo así la formación de grandes espacios relativamente libres en la caja de simulación que corresponderían a fases gaseosas. Esta situación explicaría la aparición de cavidades muy grandes en ellas y el aumento de sus porosidades. En cambio en las matrices preparadas sin substrato a temperaturas $T = 1.5$, se esperaría que el fluido que las constituye, al estar por encima de su punto crítico, no presentara separación de fases, comportándose de una manera mucho más uniforme. La posición del punto crítico explica de manera satisfactoria la distribución mucho más libre de las partículas del fluido en todo el espacio de la caja de simulación al construir las matrices a $T = 1.5$. Esta dispersión uniforme de las partículas en la caja originó cavidades mucho más pequeñas que las obtenidas en matrices preparadas a $T = 0.8$.

Ahora bien, la presencia de un substrato en la caja de simulación (ocupando un cierto volumen de ella) fue una situación que, a su vez, obligó a las partículas de la matriz a distribuirse a través de toda la caja, de tal forma que, aún a pesar de que la temperatura fuese $T = 0.8$, se asegura una buena distribución de la matriz en toda la caja. Esto explica el hecho de que para las matrices preparadas a temperatura $T = 0.8$, las cavidades importantes hallan sido más pequeñas en las matrices preparadas con substrato que en las matrices preparadas sin substrato.

Para las matrices preparadas a temperatura $T = 1.5$, ya sea con substrato o sin substrato, se encontró que las cavidades formadas son en general bastante pequeñas. Considerando que la temperatura a la que se prepararon estas matrices es superior a su temperatura crítica, estas partículas siempre estuvieron desligadas unas de otras, condición que provocó que se dispersaran a través de toda la caja de simulación. En este caso la presencia o ausencia de un substrato fue casi irrelevante. A diferencia de matrices preparadas a baja temperatura ($T = 0.8$) en donde el substrato permitió una mayor distribución de las partículas, en este caso el sistema ya tenía (por su temperatura) una tendencia muy fuerte para distribuirse en toda la caja, de tal forma que el substrato, aunque seguramente ayudó a distribuir mejor a las partículas en las cajas de simulación, no alteró de manera cuantiosa las propiedades finales de los sistemas. En este sentido todas las matrices preparadas a $T = 1.5$ (con o sin substrato) tienen características similares.

Estas afirmaciones (además de los resultados del análisis de cavidades y porosidad) nos permiten decir que las matrices preparadas sin substrato a temperatura $T = 0.8$, presentan características estructurales muy distintas (partículas ligadas) de las que se presentan en todas las demás matrices

generadas (partículas dispersas), de tal forma que las propiedades de difusión en ambos tipos de matrices se espera que sean esencialmente distintas.

Capítulo 5

Simulaciones de Difusión

En este capítulo se describirá el comportamiento del fluido durante las simulaciones de difusión. Usando la caracterización previa de las matrices porosas construidas, asociaremos el tipo de difusión observado con las propiedades de las matrices.

5.1. Comportamiento del fluido en las matrices

Para todas las simulaciones de difusión se utilizaron partículas de Argón para modelar el fluido. Los parámetros de Lennard-Jones del Argón en unidades comunes son $\sigma_{Ar} = 0.342\text{nm}$, $\epsilon_{Ar}/k = 124.07\text{K}$ [30]. Reduciendo sus unidades de acuerdo a los parámetros de las paredes (hechas de grafito), se obtienen para el Argón los parámetros $\sigma_{Ar} = 1.0588$, $\epsilon_{Ar} = 4.4310$. Considerando que la interacción del fluido con las paredes implica partículas de distintos tipos, usamos las reglas de Lorentz-Berthelot dadas por las ecuaciones 2.4 y 2.5 para obtener los parámetros de la interacción pared-fluido $\sigma_{Ar-C} = 1.0029$, $\epsilon_{Ar-C} = 2.1050$.

Dado que las partículas de la matriz están siendo modeladas con los parámetros de Lennard-Jones del grafito, los parámetros para la interacción de la matriz con el fluido son iguales a los parámetros para la interacción del fluido con las paredes (que también están hechas de grafito). Como hicimos antes, resulta más cómodo referirnos a una intensidad de interacción con la pared. Para el presente caso en que paredes y fluido están hechos de partículas de distinto tipo, los valores del parámetro ϵ'_f (el subíndice f indica que el valor de ϵ' corresponde a la interacción pared-fluido) toma los valores $\epsilon'_f = 2.668$, 16.012 y 24.018 que corresponden a las densidades de pared $\rho^{Pared} = 0.2$, 1.2 y 1.8 respectivamente.

Adviértase que la temperatura crítica del Argón es bastante superior a la temperatura crítica del grafito. De hecho, si en el diagrama de coexistencia de fases del grafito (idéntico al de la figura 2.5) ubicamos la posición del punto crítico de un gas de Lennard-Jones de Argón, este se encontrará a una temperatura $T_c(Ar) = 5.76$. En este sentido las temperaturas $T = 0.8$ y 1.5 que para el grafito mostraban comportamientos bastante distintos dado que se hallaban por debajo o por encima del punto crítico, para el Argón no presentan cambios muy importantes puesto que en ambos casos estamos hablando de un fluido por debajo del punto crítico. En cierto sentido podemos pensar que para el Argón, ambas temperaturas son muy bajas. Por esta causa es de esperar que a cualquiera de las temperaturas usadas en este trabajo, las partículas de Argón tiendan a separarse en fases líquidas y gaseosas. En particular, la formación de fases líquidas significará la asociación de las partículas entre sí para formar conjuntos de partículas.

Ya que la movilidad del fluido puede cambiar dependiendo de la concentración de las partículas, es necesario hacer algunas observaciones a este respecto. En la mayoría de los casos se insertaron en las matrices fluidos a las densidades reducidas $\rho = 0.1$, 0.2 , 0.3 , 0.4 y 0.5 partículas por unidad de volumen. En algunos casos, dada la alta concentración de partículas en las cajas de simulación, resultó imposible simular densidades de fluido $\rho = 0.5$ a causa de traslapes (superposiciones) de partículas durante la simulación. En estos casos el sistema sufría dramáticas y repentinas elevaciones en el potencial total, provocando errores en los programas usados para efectuar la simulación. Para

evitar este problema, los sistemas que presentaron este fenómeno solo se simularon a densidades $\rho = 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . Esto se podrá ver más claramente en las figuras 5.1 y 5.2, en donde a algunas gráficas les falta el punto correspondiente a la densidad $\rho = 0.5$.

Podemos adelantar que, a grandes rasgos, en todas las matrices se observan descensos en los valores alcanzados por los coeficientes de difusión cuando se aumenta la densidad del fluido dentro de la matriz. Esto puede entenderse como un entorpecimiento del desplazamiento de las partículas del fluido a causa de que los espacios disponibles para el movimiento se encuentran ocupados por otras partículas del mismo fluido. Este comportamiento, aunque es una tendencia general en todos los sistemas, no se refleja de manera absoluta para cada uno de los puntos de las curvas de difusión, dándose el caso de variaciones en los coeficientes obtenidos respecto a la tendencia general decreciente de los valores de difusión (figuras 5.1 y 5.2).

Describiremos a continuación las características encontradas en cada uno de los sistemas simulados, a fin de explicar de la mejor manera posible las difusiones observadas en cada una de las matrices. Con fines de claridad las difusiones realizadas a las dos temperaturas contempladas ($T = 0.8$ y 1.5) se presentan en secciones separadas.

5.1.1. Difusiones realizadas a $T = 0.8$

Es oportuno señalar que cada uno de los puntos en las figuras 5.1 y 5.2, representa un simulación distinta. Esta situación dificultó la obtención de curvas mas continuas (que ayudarían a entender mejor el comportamiento) debido al elevado número de simulaciones y al tiempo requerido para efectuar cada una de ellas.

Del conjunto de matrices en que se difundió el fluido a temperatura $T = 0.8$, aquellas preparadas a temperatura $T = 1.5$ alcanzaron valores de difusión mayores a los encontrados en las matrices preparadas a $T = 0.8$ para valores bajos de densidad ($\rho = 0.1, 0.2$). Cuando la densidad del fluido difundido aumenta, las difusiones en ambos tipos de matrices parece tender a los mismos valores, de hecho para la densidad $\rho = 0.5$, los valores encontrados en matrices preparadas a ambas temperaturas son esencialmente los mismos.

Nótese en la figura 5.1 que las matrices preparadas sin substrato a temperatura $T = 0.8$ presentan algunos de los valores de difusión más bajos en comparación de las demás simulaciones de difusión realizadas a temperatura $T = 0.8$ (o sea, en la figura 5.1, la gráfica superior izquierda toma los valores de difusión mas bajos). Considerando que este tipo de matrices presentó los valores mas altos de porosidad y las cavidades mas grandes, todo parece indicar que en este caso las cavidades grandes están dificultando la difusión. Esta situación puede explicarse considerando que la temperatura a la que se efectúa la difusión es mucho más pequeña que la temperatura crítica del Argón. Eso significa que a estas temperaturas el Argón fácilmente coexistirá en las fases líquida y gaseosa. En particular, si el fluido se comporta como líquido, las partículas mantendrán cierta unidad entre ellas fomentando la integración de las partículas en grupos y creando con ello zonas en donde la densidad del fluido será considerable.

Consideremos una matriz con cavidades muy grandes. Ya que las fuerzas entre las partículas del fluido son muy intensas (casi el doble de la fuerza entre fluido y matriz) y la temperatura de difusión es baja, estas partículas intentarán unirse entre ellas formando una sola estructura. Ya que las cavidades de la matriz considerada son bastante amplias, los espacios libres permitirán que el fluido forme conglomerados de partículas en el interior de estas cavidades. Si este es el caso, la fuerza que ejerce uno de estos conglomerados sobre cada partícula del grupo es muy grande, situación que impedirá que las partículas escapen del conjunto y viajen a través de la matriz. En este sentido la aparición de estos conglomerados de partículas estará provocando que el movimiento de una partícula esté limitado al interior de la cavidad en donde se halla la aglomeración de partículas. Consecuentemente la distancia que puede viajar una partícula es pequeña, haciendo que los coeficientes de difusión de esa matriz sean pequeños.

Por el contrario, en una matriz en donde las cavidades sean pequeñas, los espacios no serán lo suficientemente amplios como para que las partículas del fluido se asocien entre sí en grupos de partículas. En este sentido, una matriz de este tipo evita que las partículas del fluido se asocien entre sí, es decir, la matriz evita la formación de conglomerados de partículas. Al no haber conglomerados que aten al fluido a posiciones específicas, las partículas podrán moverse sin demasiada oposición a

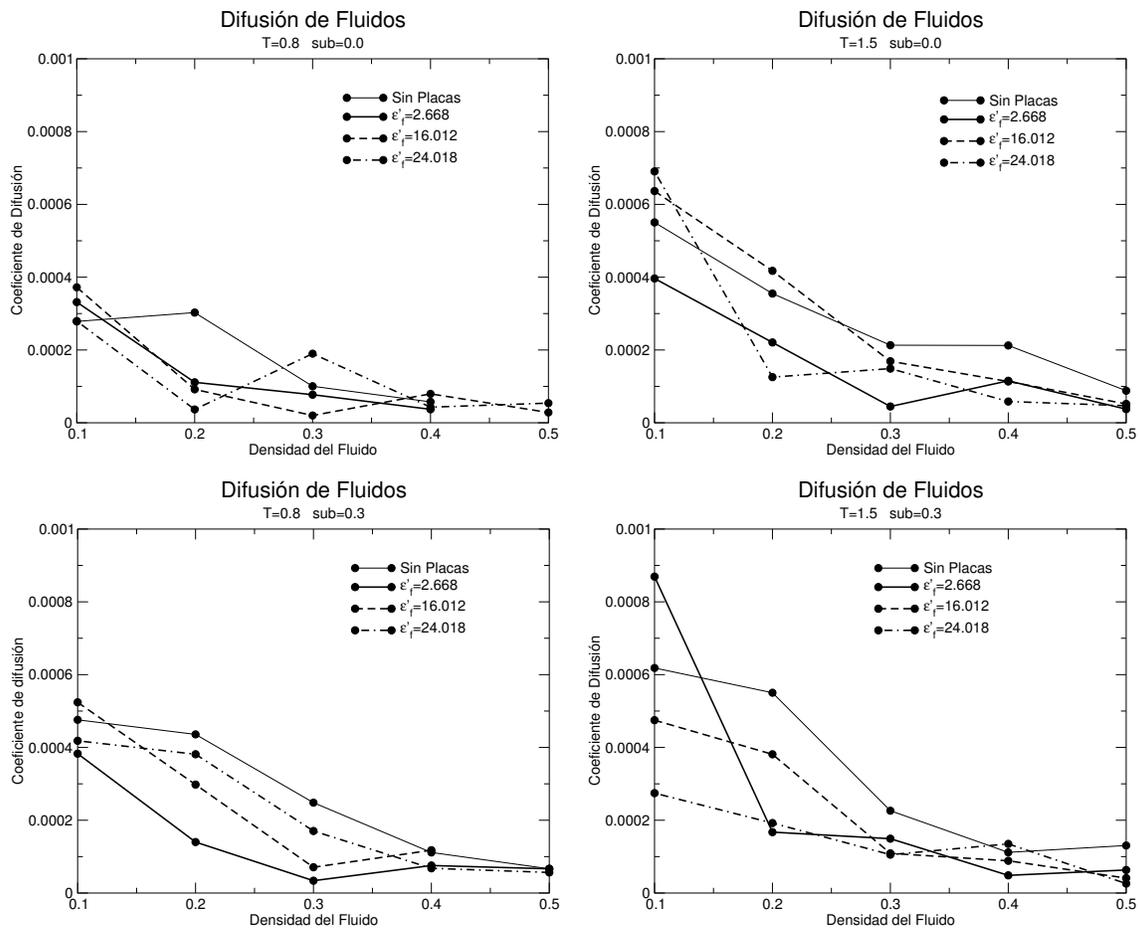


Figura 5.1: Difusiones realizadas a temperatura $T = 0.8$. Las indicaciones de temperatura y de sustrato en la parte superior de cada gráfica se refieren a las condiciones en que fue preparada la matriz en que se efectúa la difusión. Con ϵ'_f se está indicando la interacción con las paredes. Se incluye como punto de comparación la difusión observada en matrices preparadas sin placas.

través de los huecos de la matriz, promoviéndose así la difusión.

De tal forma, los coeficientes de difusión de una matriz con cavidades pequeñas, y con una buena distribución de sus partículas a través de toda la caja de simulación (distribución que impida que se reúnan muchas partículas del fluido), alcanzarán valores más altos que los alcanzados por matrices con cavidades muy grandes en donde pueden formarse conglomerados importantes de partículas del fluido.

Algunas de las gráficas de los sistemas estudiados presentan unos comportamiento un poco peculiares e inesperados. Como un ejemplo, la gráfica para la difusión en la matriz preparada sin substrato a temperatura $T = 0.8$ usando una interacción con pared $\epsilon'_f = 24.018$ presenta un pico bastante pronunciado para una densidad de fluido $\rho = 0.3$. De hecho este fenómeno se repite (aunque en una escala mucho menor) para la matriz preparada en las mismas condiciones pero a temperatura $T = 1.5$.

En la figura 5.1 también se incluyen los resultados para la difusión en matrices sin placas atractivas. Estos resultados permiten deducir el efecto neto de la presencia de las placas sobre el sistema. Obsérvese que en todas las gráficas de la figura, los valores de difusión encontrados en las matrices preparadas sin placas son, o más altos que los de las matrices preparadas con placas o del mismo orden que los valores de difusión hallados en otras matrices preparadas (en los aspectos no relacionados con las placas) en las mismas condiciones, situación que permite señalar que en general, la presencia de placas atractivas actuó como un factor limitante para la difusión de fluidos cuando se encontraban presentes. Nótese también que los comportamientos de las curvas de difusión para las matrices preparadas sin placas suelen seguir una tendencia decreciente estable, a diferencia de lo observado en las matrices preparadas con placas en donde se presentaron algunas tendencias crecientes en las curvas de difusión. Esto parece señalar que las tendencias crecientes de algunas de estas curvas se encuentran asociadas directamente con la presencia de las placas.

5.1.2. Difusiones realizadas a $T = 1.5$

La diferencia más evidente entre las simulaciones hechas a temperatura $T = 1.5$ y las realizadas a $T = 0.8$ es la magnitud de los valores alcanzados por los coeficientes de difusión. Como se demuestra en las gráficas 5.1 y 5.2, las difusiones realizadas a $T = 0.8$ se encuentran en general por debajo de 0.001 (unidades reducidas), mientras que la mayoría de los valores de difusión para $T = 1.5$ se encuentran por encima de este valor. En este sentido ambos tipos de difusión difieren al menos en un orden de magnitud.

Para la temperatura $T = 1.5$, los coeficientes de difusión mas grandes se encontraron en las matrices con cavidades de mayor tamaño, que fueron las preparadas a temperatura $T = 0.8$ sin substrato. Esto se aprecia en la figura 5.2, en donde la gráfica superior izquierda presenta los coeficientes de difusión mas grandes respecto a las otras tres gráficas.

Adviértase que esta situación es precisamente inversa a lo ocurrido durante las simulaciones de difusión efectuadas a temperatura $T = 0.8$, es decir, a temperaturas bajas ($T = 0.8$), la difusión es promovida en las matrices de cavidades pequeñas. En cambio, a temperaturas un poco más altas ($T = 1.5$) la difusión se promueve en las matrices de cavidades grandes (nótese que en todos los casos estamos hablando de temperaturas bajas respecto al fluido, Argón, que tiene una temperatura crítica de alrededor de $T = 5.76$ en las unidades reducidas usadas).

Respecto a la presencia de picos en las gráficas de difusión, este tipo de cambios de comportamiento son mucho menos pronunciados para las difusiones realizadas a esta temperatura si se comparan con las gráficas obtenidas a $T = 0.8$. El cambio de comportamiento mas evidente ocurre en la matriz preparada sin substrato a temperatura $T = 1.5$, en donde se presenta un pico al utilizar la interacción con pared $\epsilon'_f = 24.018$ (figura 5.2, gráfica superior derecha). Como un caso menos dramático, la matriz preparada sin substrato a temperatura $T = 0.8$ también presenta un pequeño pico para la misma interacción con pared ($\epsilon'_f = 24.018$).

En esta temperatura de difusión también se observa un comportamiento distinto a los picos descritos que consiste en una tendencia por parte de la difusión a mantener un valor constante durante un rango de densidades del fluido. En la figura 5.2, las gráficas superior e inferior izquierdas presentan un estancamiento de los coeficientes de difusión entre las densidades de fluido 0.2 y 0.4, para las interacciones con pared $\epsilon'_f = 16.012$ y 2.668 respectivamente.

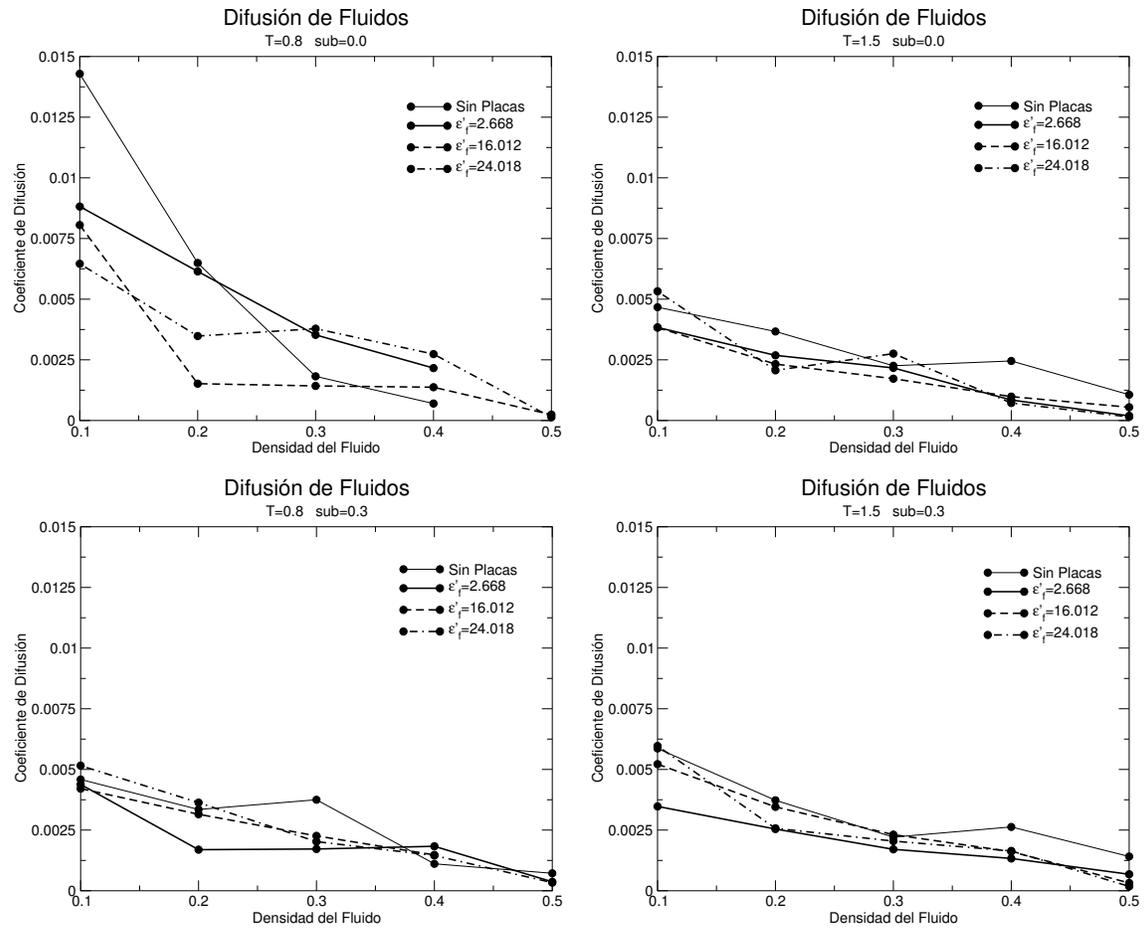


Figura 5.2: Difusiones realizadas a temperatura $T = 1.5$. Las indicaciones de temperatura y de sustrato en la parte superior de cada gráfica se refieren a las condiciones en que fue preparada la matriz en que se efectúa la difusión. Con ϵ'_f se está indicando la intensidad de la interacción con las paredes.

Como dato adicional, si bien los comportamientos atípicos que se presentan en las difusiones a temperatura $T = 1.5$, son menos frecuentes que los vistos a temperatura $T = 0.8$, cuando se presentan suelen encontrarse centrados precisamente a una densidad de fluido de 0.3, tal y como sucedió en las difusiones realizadas a $T = 0.8$.

Obsérvese que los coeficientes de difusión para las matrices preparadas sin placas suelen tomar valores o del mismo orden que los observados en matrices preparadas con placas o superiores. Este comportamiento sobre todo se observa en las matrices preparadas con substrato y en las matrices preparadas sin substrato a $T = 1.5$. En cambio, las matrices preparadas a $T = 0.8$ sin substrato no presentan la misma tendencia para mantener coeficientes de difusión superiores en sus matrices preparadas sin placas. Nótese que en este último caso, la matriz preparada sin placas presenta difusiones bastante altas cuando la densidad del fluido es baja ($\rho = 0.1$), en cambio para densidades del fluido más altas ($\rho = 0.4$) la difusión se reduce incluso a niveles más pequeños que los observados en matrices preparadas con placas. Es notable que para la densidad de fluido $\rho = 0.1$, el coeficiente de difusión disminuye conforme se aumenta la interacción con las paredes. Así la matriz preparada sin placas tiene el coeficiente más alto (para esta densidad de fluido), en cambio para la matriz en donde se usa la interacción con paredes mas fuerte ($\epsilon'_f = 24.018$) el coeficiente de difusión para esta densidad es el más bajo.

5.2. Comentarios adicionales acerca de los resultados obtenidos

Todos los potenciales a los que se hallan sometidas las partículas del fluido durante las simulaciones se presentan en la figura 5.3. Nótese que la intensidad de los potenciales para la interacción con las paredes llega a ser bastante mayor que la intensidad de los potenciales entre las partículas.

De acuerdo a las unidades reducidas usadas, la temperatura y la energía cinética del sistema se relacionan mediante la expresión $T = \frac{2}{3}E_p$ en donde E_p es la energía cinética por partícula del sistema. Utilizando esta ecuación se puede ver que las temperaturas usadas en las simulaciones $T = 0.8$ y 1.5 corresponden a las energías $E_p = 1.2$ y 2.25 respectivamente.

Considerando las paredes con interacción $\epsilon'_f = 16.012$ y colocando una partícula de fluido en el mínimo del potencial de la pared, una cierta temperatura solo le permitirá a esta partícula acceder a zonas del potencial para las cuales tenga una energía cinética suficiente. Si la energía del fluido está referida respecto al mínimo del potencial pared-partícula y tenemos una temperatura $T = 1.5$, la partícula sólo podrá acceder a posiciones en donde el potencial sea superior al mínimo por 2.25 unidades reducidas, pero no más arriba. En la figura 5.3 se ha colocado una línea horizontal a una altura 2.25 unidades arriba del mínimo del potencial $\epsilon'_f = 16.012$ (en -3.376 de acuerdo a la escala del potencial). Esta línea nos muestra las zonas del potencial de las paredes a las cuales la partícula tiene acceso. Todos los puntos por debajo de esta línea y por encima del potencial $\epsilon'_f = 16.012$ están permitidos para esta partícula. Decimos que la temperatura se encuentra referida respecto a los mínimos del potencial porque si bajáramos la temperatura a $T = 0$, las partículas del fluido se colocarían precisamente en el mínimo del potencial. Al aumentar la temperatura, las posiciones máximas de las partículas (dentro del pozo de potencial) van aumentando. Así para $T = 1.5$, el máximo potencial alcanzado por una partícula con la energía promedio estará 2.25 unidades por encima del mínimo.

Nótese que cuando usamos paredes que interactúan con una intensidad $\epsilon'_f = 24.018$, la energía cinética asociada a una temperatura $T = 1.5$ ($E_p = 2.25$) es insuficiente para que las partículas salgan del potencial de la pared. De hecho su energía se queda bastante por debajo del mínimo de energía del potencial entre partículas de Argón. En cambio cuando usamos paredes con intensidad de interacción $\epsilon'_f = 16.012$, la energía media de las partículas a esta temperatura es suficiente para superar por un poco el mínimo del potencial entre partículas de Argón. En la figura esto se visualiza con la recta en -3.376 que corta a los potenciales $\epsilon'_f = 16.012$ y Ar-Ar. Esta observación es relevante puesto que significa que las partículas que están dentro del pozo de potencial de las paredes de intensidad $\epsilon'_f = 16.012$ son capaces de salir de dicho pozo y entrar en los pozos de potencial pertenecientes a las demás partículas de Argón. Cuando una de las partículas se mueve de la zona cercana a las paredes hacia una zona en donde solo exista interacción con otras partículas del fluido, observaremos que una buena parte de la energía cinética de la partícula se gasta simplemente en

Potenciales presentes en la Difusión

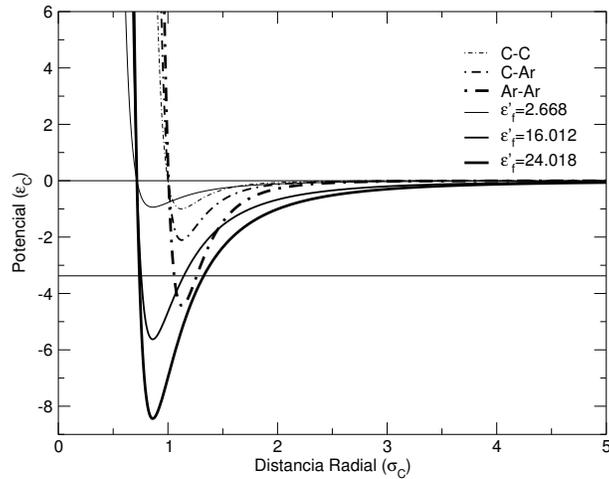


Figura 5.3: Potenciales presentes durante las simulaciones de difusión. Los potenciales asociados a las paredes se trazan con líneas continuas. Los potenciales para la interacción partícula-partícula se trazan mediante puntos y líneas.

salir del potencial de la pared. Como resultado, esperaríamos que el fluido lejos de las paredes adquiriese un comportamiento similar al de un fluido a una temperatura inferior a su verdadera temperatura. Este fluido sólo podría moverse en la zona delimitada por la recta horizontal en -3.376 y el potencial Ar-Ar de la figura 5.3. Evidentemente la zona de movimiento permitido para el fluido lejos de las placas es bastante pequeña.

De estas observaciones se entiende que el potencial de las placas afecta el comportamiento del fluido haciendo que los mínimos del sistema se reduzcan (respecto a un fluido sin la influencia de las placas). Esta reducción del mínimo absoluto del potencial provoca que los movimientos del fluido en zonas lejanas a las placas estén más limitados y tiendan a suceder únicamente en las cercanías de los mínimos del potencial entre partículas. Este comportamiento es similar al de un fluido (libre de placas atractivas) a temperaturas mas bajas.

Adviértase que en caso de que las condiciones de la simulación lo permitan, este comportamiento puede ocasionar que el fluido adquiera una estructura ordenada, debido precisamente a que la energía de las partículas sólo les permite moverse en las cercanías de los mínimos del potencial.

En esa explicación no se está incluyendo la influencia del potencial de la matriz sobre el movimiento del fluido puesto que las partículas no cuentan con la suficiente energía como para entrar en los mínimos del potencial C-Ar, sin embargo, para que el comportamiento descrito sea del todo observable se requerirá de la presencia de cavidades muy amplias en las matrices, en donde las partículas del fluido solo puedan ver a otras partículas de fluido y donde el potencial C-Ar prácticamente no tenga ningún efecto.

Ya se ha mencionado antes que a bajas temperaturas (y siempre y cuando halla cavidades grandes disponibles) las partículas del fluido se reúnen formando grupos de partículas. Dichos grupos impiden el movimiento del fluido, entorpeciendo así la difusión. Sin embargo la manera en que estas aglomeraciones afectan la difusión depende de la temperatura del fluido usado. Los resultados de las figuras 5.1 y 5.2 muestran que el comportamiento de la difusión a temperatura $T = 1.5$ es muy distinto del observado a $T = 0.8$. Para explicar esta situación usaremos las ideas que parten de observar la figura 5.3 a fin de dar algunos detalles acerca de la forma en que las aglomeraciones de partículas afectan el movimiento del fluido.

En una matriz bien distribuida (es decir, sin cavidades grandes), las partículas del fluido no pueden interactuar directamente entre ellas debido a la presencia de las partículas de la matriz, de

tal forma que casi todas las asociaciones de las partículas del fluido tienen como intermediario a una partícula de la matriz. Como consecuencia, casi todas las interacciones del fluido ocurren por medio del potencial fluido-matriz (de profundidad ≈ 2). En cambio en una matriz con grandes cavidades, las partículas del fluido formarían cúmulos entre ellas usando estas cavidades, de tal forma que la interacción regente será la interacción fluido-fluido (de profundidad ≈ 4 , bastante mayor a la del potencial fluido-matriz). Esta visión de los potenciales hace evidente que es mucho más sencillo para una partícula moverse a través del potencial fluido-matriz que a través del potencial fluido-fluido, en consecuencia se espera que la difusión aumente en las matrices de distribución uniforme y que disminuya en matrices con cavidades grandes.

Ahora bien, una matriz uniformemente distribuida solo puede promover la difusión cuando la energía cinética de las partículas es lo suficientemente pequeña como para que el potencial fluido-matriz controle los movimientos, evitando que el fluido reúna a sus partículas. En caso contrario el fluido podrá ignorar parcialmente al potencial de la matriz y moverse en una zona mucho mayor. Si es así, las partículas del fluido (con un potencial de interacción mucho más intenso) encontrarán la suficiente libertad para reunirse entre ellas (formando conglomerados de partículas) aún a pesar de la presencia de obstáculos impuestos por las partículas de la matriz. En consecuencia, la aglomeración de las partículas del fluido dificultará los movimientos de las mismas y provocará el descenso de los coeficientes de difusión. Considerando la energía por partícula de las dos temperaturas usadas ($T = 0.8$ y 1.5 que corresponden a $E_p = 1.2$ y 2.25 respectivamente) resulta evidente que sólo en el caso de la difusión a temperatura $T = 0.8$ se puede considerar a la matriz como un agente que induce una mejor difusión. Para $T = 1.5$ la energía cinética promedio de las partículas es superior al pozo de potencial fluido-matriz (de profundidad ≈ 2), situación que libera al fluido de la acción de la matriz y permite la aglomeración de sus partículas, con la consecuente disminución de los coeficientes de difusión. Esta característica de los potenciales usados explica el cambio tan notorio en el comportamiento de la difusión al aumentar la temperatura de $T = 0.8$ a $T = 1.5$ en nuestras simulaciones de difusión.

Adviértase que aún cuando la temperatura sea $T = 1.5$, el fluido no puede reunir completamente a sus partículas a causa de la presencia de la matriz, de tal forma que los conglomerados formados (a esta temperatura) están integrados parcialmente por las propias partículas de la matriz. La formación de grupos de partículas en el interior de la estructura de la matriz resulta ser aún más nociva para la difusión que la formación de estos grupos dentro de las cavidades. Cuando el fluido se aglomera en una cavidad, las partículas del grupo formado pueden moverse sin demasiados problemas en el interior de la cavidad (intercambiando sus posiciones), lo que no pueden hacer es abandonar al grupo de partículas. En cambio cuando el conglomerado integra en su estructura a la matriz, las partículas de fluido ven afectados sus movimientos por la rigidez de las partículas de matriz. En consecuencia, los movimientos del fluido en un conglomerado de este tipo se encuentran bastante limitados.

En varios de los sistemas simulados se observó la formación de aglomeraciones de partículas con bastante claridad, haciendo evidente que el aumento de temperatura disminuye notablemente la acción de la matriz sobre el fluido, permitiéndole así organizarse por sí mismo. En la figura 5.4 se muestra una de estas aglomeraciones dentro de la matriz. La figura corresponde al resultado de difundir un fluido a densidad 0.1 dentro de la matriz preparada con substrato bajo las condiciones $T = 0.8$, $\epsilon'_m = 7.54$. Como se ha podido ver de los análisis de tamaños de cavidades y porosidad, esta matriz (al igual que muchas otras) presenta una buena distribución de sus partículas en toda la caja de simulación, situación que provoca que sus cavidades no sean demasiado grandes. Esta condición (según lo que hemos discutido) es lo que permite que se formen conglomerados de partículas dentro de la estructura de dicha matriz.

La figura 5.4 muestra que durante las difusiones realizadas a temperatura $T = 0.8$ el fluido (aunque se organizó un poco) no logra conseguir unificarse en una sola nube, manteniéndose disperso a través de toda la matriz. En cambio en la difusión realizada a $T = 1.5$, todo el fluido se unifica en una sola nube, dificultándose así los movimientos del fluido en zonas externas a la nube de partículas.

De estos análisis podemos concluir que los coeficientes de difusión en general son afectados negativamente por la formación de conglomerados de partículas de fluido. Si se diferencia entre los conglomerados formados en cavidades grandes y los formados dentro de la estructura de de

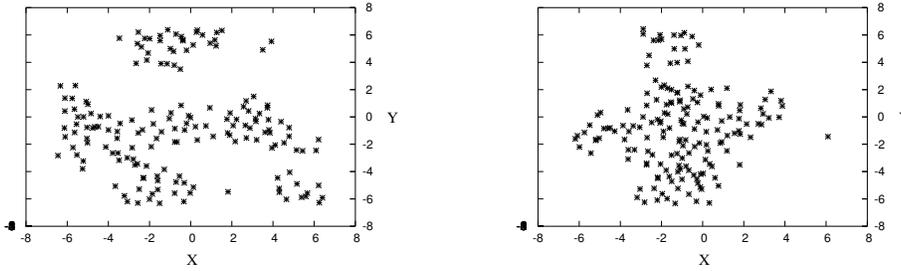


Figura 5.4: Vista superior de las posiciones finales del fluido tras la simulación de difusión (por simplicidad se omiten las posiciones de la matriz). Las imagen izquierda y derecha corresponden a las temperaturas $T = 0.8$ y 1.5 respectivamente. Adviértase que esta última temperatura favorece la libertad de movimiento del fluido y su unificación en una sola estructura, no así el otro caso, en donde el fluido se extiende en racimos por toda la caja de simulación.

la matriz, las simulaciones han dejado bastante claro que estos últimos llegan a ser mucho más rígidos que los formados en cavidades. En base a estos resultados podemos señalar lo siguiente, para un fluido a temperatura $T = 0.8$ la difusión es más efectiva en las matrices con cavidades pequeñas porque estas limitan la formación de grupos de partículas de fluido y porque el potencial fluido-matriz es lo suficientemente fuerte como para regir el comportamiento del fluido sin afectar demasiado su movilidad (no se forman conglomerados dentro de la estructura de la matriz), en cambio a temperatura $T = 1.5$ la difusión es promovida en matrices de cavidades grandes porque los grupos de partículas que se forman en estas cavidades tienen mayor movilidad que los grupos que se forman dentro de la estructura de matrices distribuidas uniformemente. Estos últimos se forman porque la influencia del potencial fluido-fluido es más intensa que la influencia del potencial matriz-fluido a esta temperatura.

Adviértase que si se confiere libertad de movimiento tanto a la matriz como al fluido en una simulación, el potencial entre las partículas del fluido dominará las interacciones a cualquier temperatura que se use. Esto significa que las partículas de fluido, ya que interactúan más fuertemente entre ellas que con la matriz, se darán preferencia para unirse entre ellas. Esto originará una separación parcial de las dos especies de partículas usadas en la simulación. En nuestro caso, como las posiciones de la matriz están fijas durante toda la simulación, resulta difícil para las partículas del fluido darse preferencia para interactuar entre ellas pues no pueden retirar de su camino a las partículas de la matriz. Ya que la interacción directa de las partículas del fluido se halla bastante limitada por los obstáculos que impone la matriz, la única forma en que el fluido puede reunir a sus partículas es saltando los obstáculos, evento que ocurre cuando aumentamos la temperatura. En este trabajo, $T = 1.5$ es un ejemplo de una temperatura para la cual el fluido puede salvar los obstáculos. Así pues, podemos ver el cambio del comportamiento de la difusión entre $T = 0.8$ y 1.5 como una consecuencia de la presencia de la matriz.

Nótese aquí que las condiciones iniciales del sistema también juegan un papel fundamental. En las simulaciones, las partículas del fluido se colocan inicialmente distribuidas a todo lo largo y ancho de la matriz porosa. De tal forma que desde un principio se hallan bastante separadas unas de otras. Ya que la matriz porosa se encuentra distribuida por toda la caja, cada partícula de fluido tiene dificultades para encontrarse con las demás a causa de los obstáculos que impone la matriz. Sin embargo, nótese aquí que podríamos rediseñar las condiciones iniciales del sistema a manera de reunir previamente a las partículas del fluido en una región de la caja antes de iniciar la simulación, es decir, en lugar de distribuir al fluido inicialmente por toda la caja, colocarlo todo en una región particular de la caja. En este caso las partículas ya no tendrían que vencer ningún

potencial para reunirse entre ellas porque ya estarían juntas, de tal forma que dominaría el potencial fluido-fluido aún cuando la simulación se efectuase a temperatura $T = 0.8$. En este sentido, otra de las causas que evita la aglomeración de partículas en matrices porosas uniformemente distribuidas es la distribución uniforme del fluido al principio de las simulaciones.

Una aclaración importante al respecto es que estos comentarios solamente son válidos para fluidos a baja densidad (fluidos que no saturan la matriz). Si introducimos un fluido a altas densidades en el interior de una matriz, las posibilidades de que una partícula del fluido se encuentre con las demás son mucho más altas que en un fluido a baja densidad. En este sentido, en los fluidos a alta densidad, la difusión siempre se dificulta puesto que son mucho más propensos a formar conglomerados de partículas. Esta situación es bastante evidente si se analizan las gráficas de difusión (figuras 5.1 y 5.2), en donde se aprecia que independientemente de las características que tenga la matriz porosa, la difusión tiende a disminuir cuando aumentamos la densidad del fluido. Nótese a su vez lo siguiente, si se tienen dos conjuntos de partículas del mismo tamaño, pero uno de ellos tiene el doble de partículas que el otro, en este último los movimientos de las partículas serán muy deficientes debido a que en este caso las propias partículas del fluido estarán estorbándose para realizar sus movimientos. En este sentido, el entorpecimiento no está causado por el número de partículas sino por la densidad del fluido. Así, en un fluido denso el entorpecimiento es más grande que en un fluido a baja densidad.

La influencia del volumen ocupado por un cierto número de partículas sobre la difusión observada permite hacer una distinción entre dos tipos de conglomerados, aquellos en los que sus dimensiones están dadas solo por el acomodamiento de sus partículas debido a los potenciales que actúan para mantenerlos unidos (conglomerados poco densos) y aquellos con limitaciones de espacio en los que las dimensiones del grupo de partículas están restringidas por el tamaño de la caja de simulación (conglomerados muy densos). Es de esperarse que cuando las partículas del fluido comiencen a saturar los espacios disponibles la difusión descienda notablemente. En este sentido un grupo de partículas cuyas dimensiones se hallan restringidas por el espacio disponible presentará coeficientes de difusión sensiblemente inferiores.

Otro de los comportamientos importantes que se observaron en las gráficas de difusión fue la aparición de picos a densidades de fluido 0.3 en varias de las gráficas. En un intento por explicar la presencia de estos picos, se han observado con detenimiento las configuraciones finales de los sistemas a la densidad de fluido 0.3.

Para los fluidos a densidades 0.1 y 0.2, el número de partículas no es suficiente como para que se saturen los espacios disponibles de las matrices permitiendo esta situación que se mantenga el movimiento del fluido. De hecho la densidad de estos sistemas es lo suficientemente ligera como para que el fluido desocupe algunas de las regiones de la caja de simulación. Como un ejemplo véase de nuevo la figura 5.4, en donde se tiene un fluido a densidad 0.1 moviéndose en el interior de la matriz. Nótese que en ambas imágenes existen partes de la caja de simulación que se encuentran libres de fluido. De aquí que podamos decir que en estos casos el fluido no satura la caja de simulación, de tal forma que el movimiento de las partículas es relativamente libre en estos casos.

En cambio, fluidos con densidades 0.4 y 0.5 tienen las suficientes partículas como para llenar todos (o al menos la mayor parte) los espacios disponibles en las cajas de simulación, dificultando con ello el flujo de partículas a través de la matriz.

La densidad 0.3 es especial puesto que en ella, las partículas del fluido comienzan a llenar una buena parte de los espacios de las cajas de simulación, aunque no las llenan en su totalidad. Para visualizar esto usaremos algunos ejemplos obtenidos de las posiciones finales de las partículas del fluido tras las simulaciones. Nótese que en la figura 5.2, la gráfica superior derecha correspondiente a las matrices preparadas sin substrato a temperatura $T = 1.5$, presenta el pico de difusión más importante observado en las difusiones realizadas a $T = 1.5$. Este pico sólo se presenta para la interacción con pared $\epsilon'_f = 24.018$, las otras intensidades de interacción presentan comportamientos menos peculiares. Siendo así, usaremos las posiciones de las partículas de fluido de este sistema (con pico) para comparar lo sucedido cuando aparece el pico y cuando no aparece el pico. Para ello consideraremos también las posiciones del fluido obtenidas en la matriz de la misma figura (gráfica superior derecha) para la cual la interacción con pared durante la difusión fue $\epsilon'_f = 16.012$.

En las figuras 5.5 y 5.6 se muestran imágenes de las posiciones en ambos tipos de sistemas. Para entender la diferencia entre las densidades bajas y altas (intentando explicar que cambio sucede en

0.3), las imágenes mostradas corresponden a tres densidades de fluido distintas que son 0.2, 0.3 y 0.4 partículas por unidad de volumen. Así, estas imágenes pueden darnos información de las diferencias entre la difusión de fluidos a baja densidad y a alta densidad. Cada una de las figuras (a pesar de estar compuestas de varias imágenes) representa el comportamiento de una sola matriz.

Una diferencia interesante entre las dos figuras es que en la matriz en la que se usa $\epsilon'_f = 16.012$, las vistas laterales de las posiciones de las partículas muestran una mejor distribución en la dirección z (la altura en las imágenes) que las encontradas en la matriz en donde $\epsilon'_f = 24.018$.

Ya se ha discutido anteriormente que este último parámetro ($\epsilon'_f = 24.018$) genera un potencial muy intenso si se compara con los demás potenciales (figura 5.3), situación que provoca que las matrices preparadas en estas condiciones sean mucho más propensas a presentar cavidades de gran tamaño en la parte intermedia de las placas. En la figura 5.7 se presentan imágenes de las matrices en que se efectuaron las difusiones de las figuras 5.5 y 5.6, en esta figura (5.7) las placas atractivas se encuentran en la posición de las paredes superior e inferior de ambas cajas. Nótese que la matriz de la derecha, generada usando $\epsilon'_m = 11.31$ (para difusión, su interacción con el Argón es $\epsilon'_f = 24.018$) parece presentar espacios relativamente grandes en la parte intermedia de ambas placas, mientras que la de la izquierda, generada usando $\epsilon'_m = 7.54$ (para difusión, su interacción con el Argón es $\epsilon'_f = 16.012$) presenta una distribución de partículas mucho más uniforme.

Esta característica puede hacerse más evidente si se utilizan las densidades obtenidas como función de la coordenada z , que se calcularon y promediaron en la misma simulación en que se construyeron cada una de las matrices. Para los sistemas de la figura 5.7, los perfiles de densidad obtenidos se muestran en la figura 5.8. Las placas atractivas de las simulaciones (para la figura 5.8) se encuentran en las posiciones 0 y 10 del dominio de cada gráfica (recuérdese que las cajas de simulación tenían una altura exacta de $10 \sigma_C$). Los valores de densidad mostrados corresponden al número promedio de partículas por unidad de volumen encontrados a lo largo de toda la simulación para una cierta coordenada z . Nótese que en la gráfica de la derecha ($\epsilon'_m = 11.31$), las placas lograron adherir a un buen número de partículas de matriz en sus proximidades (esto se manifiesta con los picos muy pronunciados alrededor de 1 y 9 unidades). La otra matriz también adhirió partículas en sus proximidades, pero no en la misma cantidad. Nótese también que la gráfica de la matriz preparada usando una interacción con la pared $\epsilon'_m = 11.31$ presenta una pequeña depresión en su parte central, en cambio la matriz preparada con la interacción $\epsilon'_m = 7.54$ presenta una densidad casi constante en la parte central de la caja.

Los espacios en la parte intermedia de la caja que aparecen en la matriz preparada usando $\epsilon'_m = 11.31$ inducen al fluido a acomodarse en dicha zona de la caja de simulación, provocando que este prefiera extenderse a todo lo ancho de la caja (en el plano $x y$) sin adentrarse demasiado a ocupar los espacios libres en la dirección z . En cambio, las matrices preparadas usando $\epsilon'_m = 7.54$ al no presentar cavidades de mayor tamaño en la parte media de la caja, permiten que el fluido se distribuya con mas uniformidad en todos los espacios disponibles. Esto explica porque en las vistas laterales de las figuras 5.5 y 5.6, la distribución del fluido en la dirección z es más uniforme en la matriz preparada usando $\epsilon'_m = 7.54$.

Las vistas superiores de las figuras 5.5 y 5.6 permiten sacar algunas conclusiones acerca de porqué aparece el pico de difusión en 0.3. Para una densidad de fluido de 0.2, en ambas figuras (recuérdese que corresponden a dos matrices distintas) es evidente la formación de grupos de partículas de fluido en diversas partes de la caja de simulación, sin embargo estos grupos no tienen las suficientes partículas como para llenar todo el espacio disponible en la caja, por tanto el entorpecimiento del movimiento del fluido ocasionado por la ocupación del espacio disponible es bastante bajo. En cambio a una densidad de 0.4, el fluido ha llenado la totalidad de la caja de simulación, circunstancia que provoca que las propias partículas del fluido entorpezcan el movimiento de las demás, limitando la distancia total que pueden viajar en un determinado tiempo y por tanto frenando la difusión.

La densidad 0.3 resulta ser especial porque es un estado intermedio entre los dos estados anteriores. Las partículas del fluido llenan una buena parte de la caja de simulación lo que significa que aparece cierto grado de entorpecimiento (por falta de espacio), sin embargo aún no la llenan en su totalidad, lo que les permite aún un margen relativamente libre de movimiento. En este sentido parece que esta densidad representa una transición entre los grupos de partículas con un tamaño definido por el potencial que los mantiene unidos, y los grupos cuyo tamaño depende del

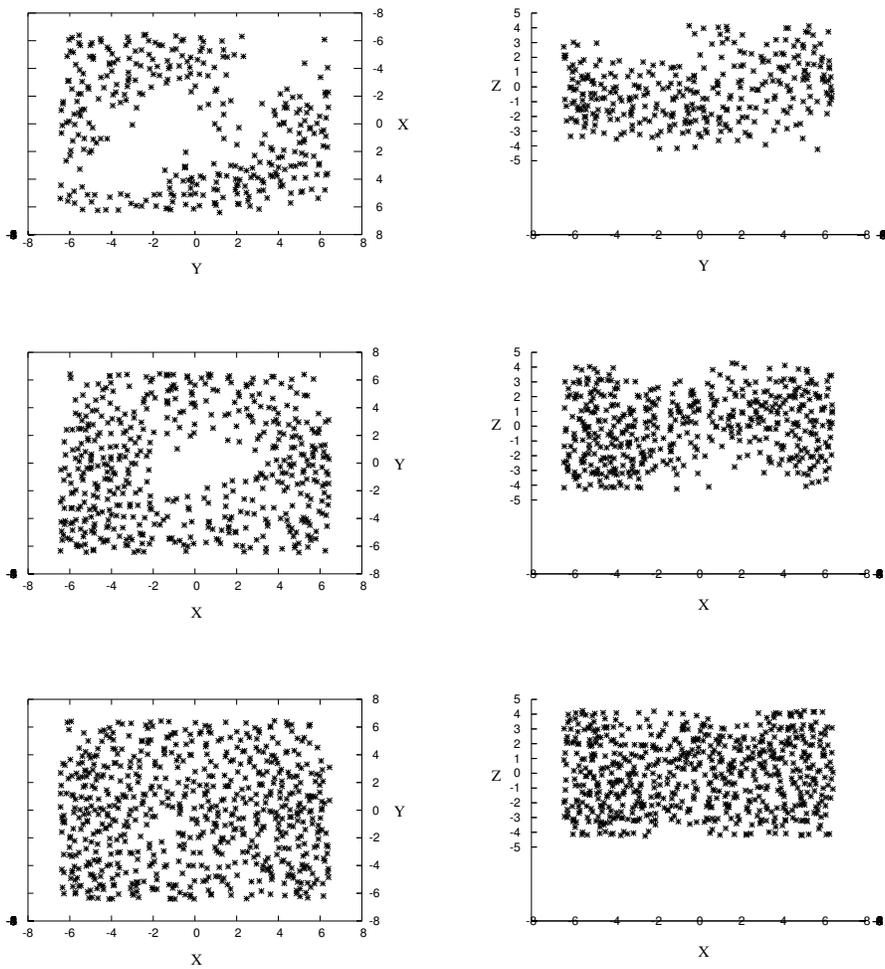


Figura 5.5: Posiciones finales de las partículas difundidas a temperatura $T = 1.5$ con un parámetro $\epsilon'_f = 16.012$, en la matriz preparada en las condiciones: sin sustrato, $T = 1.5$, $\epsilon'_m = 7.54$. Se utilizaron las densidades de fluido 0.2, 0.3, 0.4 que corresponden a las imágenes de arriba, en medio y abajo respectivamente. Se incluye una vista superior (izquierda) y una lateral (derecha) para cada densidad de fluido. Por simplicidad se omiten las posiciones de la matriz.

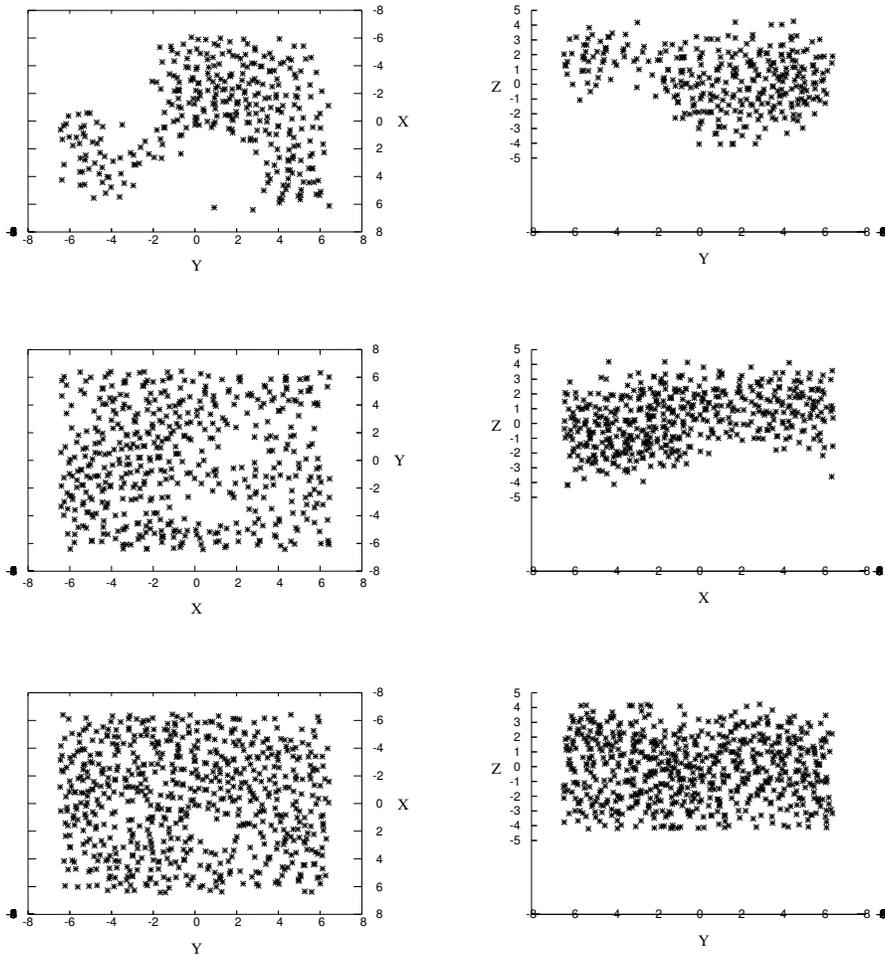


Figura 5.6: Posiciones finales de las partículas difundidas a temperatura $T = 1.5$ con un parámetro $\epsilon'_f = 24.018$, en la matriz preparada en las condiciones: sin sustrato, $T = 1.5$, $\epsilon'_m = 11.31$. Se utilizaron las densidades de fluido 0.2, 0.3, 0.4 que corresponden a las imágenes de arriba, en medio y abajo respectivamente. Se incluye una vista superior (izquierda) y una lateral (derecha) para cada densidad de fluido. Por simplicidad se omiten las posiciones de la matriz.

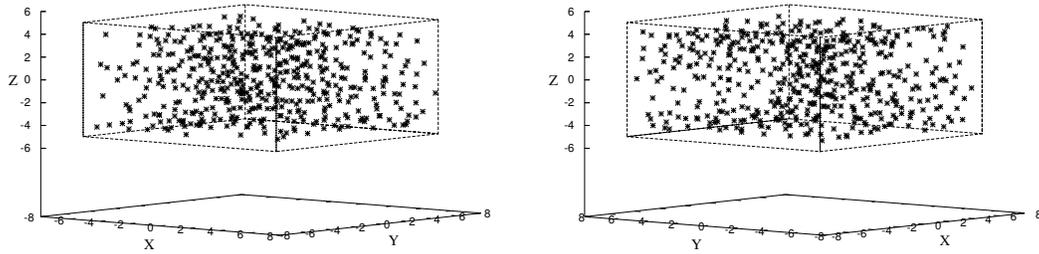


Figura 5.7: Matrices preparadas sin substrato a temperatura $T = 1.5$. La de la izquierda fue generada usando una interacción con pared $\epsilon'_m = 7.54$, mientras que en la de la derecha se uso $\epsilon'_m = 11.31$. Los vértices de las cajas de simulación están unidos con líneas para hacer evidentes sus límites.

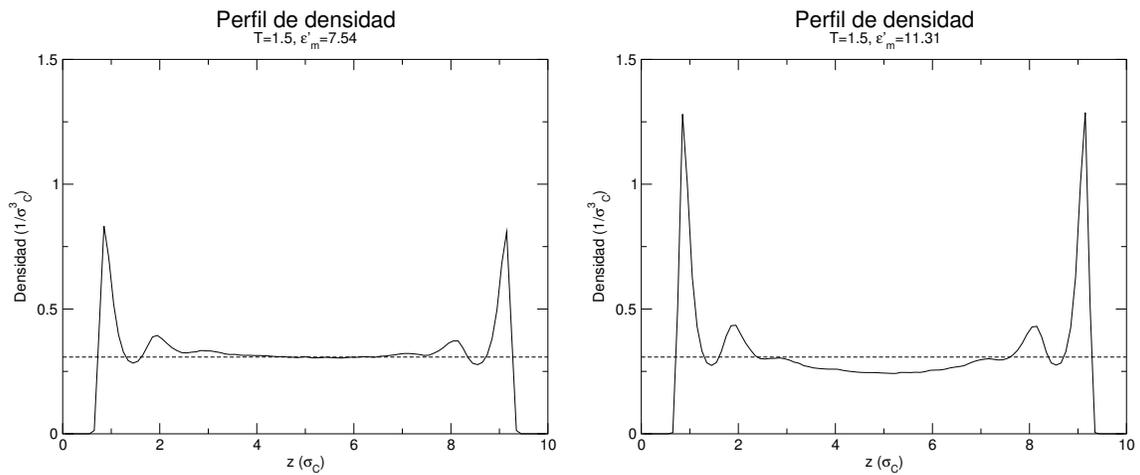


Figura 5.8: Perfiles de densidad para dos matrices preparadas sin substrato. En la parte superior de cada gráfica se señalan las características usadas para preparar la matriz. Se añade una línea horizontal para facilitar la comparación de las densidades en la zona central de la caja.

espacio disponible de la caja de simulación (podemos verlos como conglomerados cuyo volumen se mantiene por la presión externa), de tal forma que es de esperarse que el comportamiento de la difusión cambie en esta transición entre los dos tipos de conjuntos de partículas.

La característica que hace interesante a la matriz preparada usando $\epsilon'_m = 11.31$, es que la preferencia de las partículas de fluido para tomar posición en la parte intermedia de la caja hace que la distribución del fluido tienda a extenderse en las direcciones x y de la caja de simulación (para la figura 5.6, imágenes de la izquierda, esto significa que se extienden en el plano de la página), esto para intentar llenar primero toda esta zona en donde se les permite a las partículas del fluido reunirse entre ellas, antes de ocupar otras zonas en donde el fluido difícilmente se puede reunir entre sí. Podemos pensar que esta matriz, al ir aumentando la densidad del fluido, se va llenando de la zona intermedia entre las placas hacia afuera (hacia las placas, arriba y abajo).

Precisamente en la densidad 0.3, el fluido alcanza un número de partículas suficiente como para llenar casi en su totalidad la zona intermedia de la caja de simulación. Dado que estamos utilizando condiciones periódicas de frontera en las direcciones x y (plano de la página), esto significa a su vez, que los grupos de partículas en la parte media de nuestras cajas de simulación entran en contacto con los grupos de las cajas adyacentes, de tal forma que ya no podemos hablar de muchos conglomerados, sino de un solo medio con características de conglomerado pero que se extiende a través de todas las cajas de simulación. Recuérdese que la caja no está sobresaturada, de tal forma que las partículas tienen una buena libertad de movimiento (por esto y porque en la zona intermedia de la caja, las partículas de la matriz son más escasas, permitiéndole al fluido movimientos más libres), a su vez, las partículas adquieren la capacidad de moverse grandes distancias puesto que ya no están limitadas por las dimensiones de sus grupos de partículas, ahora el conglomerado se extiende a través de todas las cajas de simulación, de tal forma que las partículas pueden recorrer grandes distancias en la parte intermedia de las placas en las direcciones x y y a través de varias de las cajas de simulación adyacentes. Dicho de otra manera, en esta densidad de fluido (0.3) desaparece la limitación de movimiento que imponen los conglomerados al impedir que las partículas escapen de ellos (ahora pueden moverse por toda la caja sin tener que escapar del conjunto de partículas del que forman parte), a su vez esta densidad es aún lo suficientemente ligera como para que los espacios libres en la matriz no se saturen, permitiendo un movimiento suficientemente libre de las partículas.

En estos términos, el pico de difusión que se observa a esta densidad del fluido está relacionado con la fusión de los conglomerados de cajas adyacentes, terminando así con las limitaciones de movimiento que imponen las pequeñas dimensiones que suelen tener los grupos de partículas. Se entiende que la fusión debe producirse a una densidad de fluido menor a la necesaria para saturar los espacios libres de la matriz, de lo contrario dicha saturación limitará el movimiento del fluido. De hecho, el surgimiento del pico es el resultado de que desaparezca uno de los mecanismos que limita la difusión (en este caso, las restricciones que imponen las dimensiones de los conglomerados de partículas). A pesar de que los demás mecanismos que obstruyen la difusión sigan actuando, la desaparición de uno de ellos permite que la difusión aumente.

Las figuras 5.5 y 5.6 son un buen ejemplo de lo que sucede cuando los grupos de partículas llegan a fusionarse (o de cuando no lo hacen). La diferencia entre la difusión observada en ambas matrices está relacionada con la manera en que se forman los conglomerados en cada una de ellas. Mientras que en 5.6 los conjuntos de partículas se forman en el centro de la caja (equidistantes a las placas), en 5.5 no tenemos una ubicación preferente para su formación, de tal forma que se extienden en cualquier zona de la caja. Considerando que los conjuntos formados también se extienden en la dirección z , la extensión de dichos conjuntos en las direcciones x y se ve un poco disminuida. Advértase que los grupos de partículas en una caja solo interactúan en las direcciones x y con los grupos de las demás cajas puesto que solo en ellas hay condiciones periódicas de frontera, de tal forma que si se obstruye la extensión de los conglomerados en estas direcciones se obstruye también el contacto directo de estos conjuntos con los de las cajas adyacentes, de tal forma que no es posible conformar un solo medio continuo que permita el libre tránsito del fluido a través de todas las cajas de simulación. Esto puede observarse en las figuras 5.5 y 5.6. Aquí se aprecia que para la densidad 0.3, la matriz que distribuye mejor a sus partículas en las direcciones x y es la matriz preparada a $\epsilon'_m = 11.31$ (para difusión $\epsilon'_f = 24.018$). La vista lateral muestra que a pesar de su extensión, el fluido realmente no satura la matriz puesto que aún tiene espacio para moverse en la dirección z .

Este espacio disponible queda de manifiesto al observar la distribución del fluido a una densidad 0.4 en la misma matriz (figura 5.6, densidad de fluido 0.4, vista lateral).

En cambio, en la matriz preparada usando $\epsilon'_m = 7.54$ (para fluido $\epsilon'_f = 16.012$), se observa que el fluido a densidad 0.3 (vista superior, figura 5.5) se distribuye menos en las direcciones x y, aunque su distribución en z es mayor a la observada en la matriz preparada usando $\epsilon'_m = 11.31$ (fig 5.6). De hecho en la matriz preparada usando $\epsilon'_m = 7.54$ (fluido $\epsilon'_f = 16.012$), al utilizar una densidad de fluido 0.3, en la parte media de las imágenes (figura 5.5, las dos imágenes para densidad 0.3, parte media considerando el ancho de la hoja) se observa que la densidad es menor a las de los extremos izquierdo y derecho de las imágenes. Esto es una indicación de que en esta matriz el fluido no ha podido comportarse como una unidad y sigue comportándose como conglomerados, separados a la mitad de las cajas de simulación, o en este caso, a la mitad de las imágenes. Este comportamiento, sumado a una matriz más densa que la observada al usar $\epsilon'_m = 11.31$ ¹ (para fluido $\epsilon'_f = 24.018$) dificulta el libre tránsito del fluido a través de las cajas de simulación. Nótese también que en la matriz preparada usando una interacción con pared $\epsilon'_m = 7.54$ (fluido $\epsilon'_f = 16.012$), la saturación de los espacios disponibles aumenta de manera uniforme conforme aumenta la densidad del fluido. En cambio en la matriz preparada usando $\epsilon'_m = 11.31$ (fluido $\epsilon'_f = 24.018$), primero se ocupa la zona intermedia de la caja y luego se comienzan a saturar los demás espacios disponibles. Esto se puede entender como una capacidad de la matriz preparada con $\epsilon'_m = 11.31$, para retardar la saturación de sus cavidades ante un aumento en la densidad del fluido.

Hemos de notar que la mayoría de las matrices bien distribuidas no presentan picos en sus gráficas de difusión, de tal forma que cuando dichos picos aparecen, están relacionados con la falta de uniformidad de las matrices porosas (en el caso discutido la falta de uniformidad estuvo relacionada con la dependencia en z de la densidad de la matriz). Cabe aclarar que esta falta de uniformidad es mayor cuando las placas usadas para construir la matriz son muy atractivas. Nótese que en las figuras 5.1 y 5.2, los picos prácticamente se limitan a aparecer en las matrices preparadas con interacción $\epsilon'_m = 11.31$ (fluido $\epsilon'_f = 24.018$), en donde el efecto de las paredes es mayor y las alteraciones en la distribución de las partículas en la matriz son más intensas.

Fuera de los picos, otro de los comportamientos que escapan a una explicación simple, fue la presencia de regiones en donde la difusión observada se mantuvo constante a pesar de estar aumentando la densidad del fluido en la matriz. Cabe destacar que estos comportamientos sólo se presentaron durante las simulaciones de difusión realizadas a $T = 1.5$ en matrices preparadas a temperatura $T = 0.8$ (figura 5.2, imágenes de la izquierda), lo que hace pensar que ese comportamiento fuese exclusivo de ese tipo de matrices. Sin embargo, hay que destacar que el comportamiento descrito se presentó en dos valores distintos de interacción con la pared. Para la matriz preparada sin substrato se presentó al usar la interacción $\epsilon'_m = 7.54$ (fluido $\epsilon'_f = 16.012$), en cambio en la matriz preparada con substrato el comportamiento aparece cuando se utiliza $\epsilon'_m = 1.26$ (fluido $\epsilon'_f = 2.668$). Esto pone en duda la existencia de una relación entre el comportamiento de ambas matrices.

Se analizaron los perfiles de densidad de las dos matrices que presentaron éstas mesetas (zonas de difusión constante) en un intento por establecer si en ambas el fluido se comportaba de manera similar, es decir, se intentó establecer una relación o una causa común para ambas matrices. Sin embargo los perfiles de densidad obtenidos en una y en otra no parecen estar relacionados (al menos no de una manera evidente), de tal forma que, presumiblemente, la causa que provocó ese comportamiento estable para la difusión es distinto para cada una de las dos matrices.

En la figura 5.9 se muestran los perfiles de densidad obtenidos en las matrices descritas. Estos perfiles representan únicamente a las partículas del fluido presentes en la caja de simulación, las partículas de la matriz se ignoran a la hora de construir estas gráficas.

Nótese que en la gráfica de la izquierda se presentan picos sumamente definidos, mientras que en la gráfica de la derecha estos picos solo están definidos en la proximidad de las paredes, dándose el caso de que en la zona intermedia de la caja no se aprecian comportamientos muy específicos.

Algo que debe notarse es que en las dos matrices que estamos tratando, los valores de difusión que se presentan en la meseta (zona de difusión constante) son valores bastante bajos. Con esto quiero decir que en los dos casos la difusión disminuyó drásticamente entre la densidad 0.1 y la

¹La matriz preparada a $\epsilon'_m = 11.31$ es menos densa en la parte media de la caja que es precisamente la zona en donde se mueven las partículas. En este sentido, la matriz el general se comporta como si fuese poco densa puesto que los movimientos del fluido se dan en esta zona y no en la parte de alta densidad cercana a las placas atractivas.

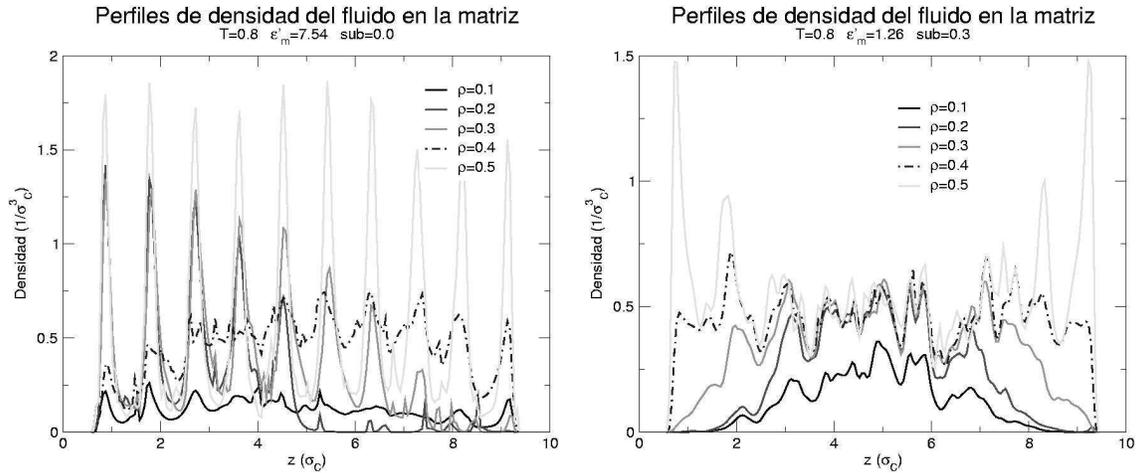


Figura 5.9: Perfiles de densidad (del fluido) para las matrices en que se presentaron zonas de difusión constante. Las indicaciones en la parte superior de cada gráfica se refieren a las condiciones en que fue preparada la matriz.

densidad 0.2, manteniendo el mismo valor bajo de difusión en toda la meseta.

En la primera de las gráficas (figura 5.9, izquierda) se aprecia la aparición de picos muy pronunciados para la configuración de las partículas del fluido en las matrices. En términos de esto, parece que para esta matriz la difusión tomó valores bajos a causa de que las partículas del fluido se organizaron dentro de la matriz, creando una configuración altamente ordenada. El propio orden alcanzado por el fluido dificultó sus movimientos y disminuyó sus valores de difusión.

Para la otra matriz (figura 5.9, derecha) esta misma explicación no es factible puesto que en ella no se observaron el mismo tipo de picos en el perfil de densidad, de tal forma que no se alcanzó una estructura ordenada como en el primer caso. Sin embargo una observación interesante para esta última es que en la zona central de la caja de simulación, el comportamiento del fluido es casi el mismo para todas las densidades (0.2, 0.3, 0.4 y 0.5) y solamente para la densidad 0.1 el comportamiento es distinto.

El aspecto común de ambas gráficas es que en las dos encontramos una propiedad que se conserva a través de este rango de densidades, aunque no sea la misma propiedad en ambos casos. En la matriz preparada sin substrato parece que el alto grado de ordenamiento alcanzado por las partículas en las densidades de la meseta es lo que provoca que las posiciones de las partículas casi no cambien en las simulaciones, situación que produce que la difusión en todas estas densidades mantenga un valor bastante bajo. En cambio en la matriz preparada con substrato, la similitud de densidades del fluido que se mantiene en la parte intermedia de la caja, parece ser el factor que provoca la difusión constante en las gráficas de difusión. A su vez, los perfiles de densidad hallados para esta matriz parecen indicar que la difusión se efectuaba en la parte central de la caja de simulación equidistante a ambas placas, y ya que la densidad de partículas en esa zona era esencialmente la misma para varias de las densidades de partículas consideradas, esto ocasionó que el grado de difusión observado en esas matrices se mantuviera constante.

Ya se ha señalado antes que en una simulación a $T = 1.5$ en donde se emplee una interacción con la pared $\epsilon'_f = 16.012$ (matriz $\epsilon'_m = 7.54$), la pared actuará como un factor que disminuye el mínimo del potencial del sistema, ocasionando que el fluido se comporte de manera similar a un fluido a bajas temperaturas (adquiriendo una estructura ordenada). A este respecto, el comportamiento del fluido en la figura 5.9 (izquierda) parece ajustarse a lo que esperábamos hallar en estas circunstancias, aunque no es posible asegurar que sea exactamente esta situación la que está ocurriendo en el sistema.

En cuanto a la otra matriz, la causa específica de que la densidad del fluido en la zona central de la caja se halla mantenido constante no es clara, sin embargo, analizando los perfiles de densidad de la matriz al menos es posible vislumbrar la causa de que el fluido halla tendido a colocarse en esa zona de la caja.

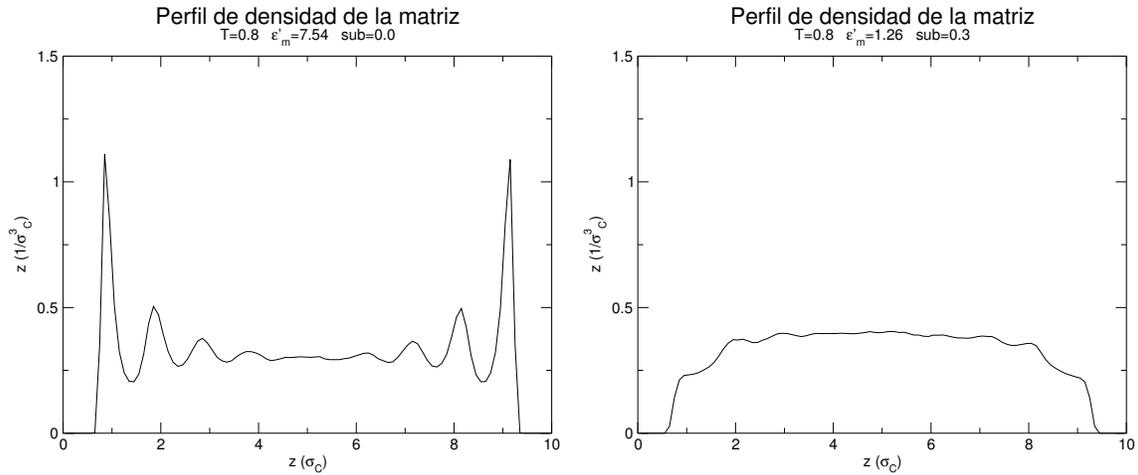


Figura 5.10: Perfiles de densidad de las matrices en donde se presentaron zonas de densidad constante.

La figura 5.10 muestra los perfiles de densidad de las matrices usadas (de las partículas que forman las matrices) para efectuar las simulaciones de difusión en donde se observaron zonas de difusión constante. Nótese que en la gráfica derecha, la interacción con las paredes es tan baja ($\epsilon'_m = 1.26$) que las partículas de la matriz al configurarse, prefirieron ignorar a las paredes y unirse entre ellas. Dado que el potencial que asocia a las partículas es más fuerte que el potencial de las paredes, la gran mayoría de las partículas prefiere mantenerse en la zona media de la caja de simulación, en contacto cercano con las partículas restantes. De la misma forma, un fluido con un potencial entre partículas mucho más fuerte tendrá una tendencia aún más acentuada para colocarse en la zona central de la caja de simulación. Con esto es de esperar que el fluido usado para las simulaciones de difusión intente colocarse en la zona central de la caja (equidistante a las placas atractivas). La densidad del fluido se encontró (presumiblemente) limitada por la concentración de la matriz en esa zona, de tal forma que la densidad de fluido no se modificó mucho a pesar de aumentar el número de partículas en la caja. Esta similitud de condiciones indujo la conservación de las propiedades del fluido (entre ellas la difusión) a pesar del aumento de la densidad general del fluido en la caja.

Capítulo 6

Conclusiones

La presencia de un sustrato en la caja de simulación en donde se construyeron las matrices contribuyó a generar una estructura mucho más uniforme para las posiciones finales de la matriz porosa.

La temperatura influyó fuertemente en la estructuración de las matrices. De manera similar a la acción del sustrato, un aumento de temperatura puede inducir una distribución uniforme de la matriz en la caja de simulación. En este sentido se observó que para matrices construidas a temperaturas inferiores a T_c (en unidades reducidas de acuerdo a los parámetros de la matriz), el potencial es lo suficientemente fuerte como para inducir la aglomeración de las partículas. En cambio para temperaturas superiores a T_c , las partículas de la matriz escapan de la atracción de sus potenciales distribuyéndose de manera más uniforme en la caja de simulación.

Respecto a las paredes, se observó que la atracción de sus potenciales asociados puede cambiar la configuración de las matrices que se construyen dentro de ellas. En general las placas actúan sobre las partículas de las matrices atrayéndolas hacia ellas produciendo un aumento de la densidad de partículas en zonas cercanas a la pared; simultáneamente, la zona equidistante a las placas a la mitad de la caja de simulación disminuye su densidad de partículas de matriz. Este efecto se presenta en mayor o menor medida dependiendo de las condiciones de sustrato y temperatura en que se preparó la matriz, pero en general la ausencia de sustrato y las bajas temperaturas ($T < T_c$) permiten que el efecto de las placas sea mucho más intenso que en los casos en que se tiene sustrato y se usan temperaturas más altas ($T > T_c$).

En cuanto a la difusión de fluidos, se observó que el comportamiento de nuestras matrices dependió fuertemente de la formación de conglomerados de partículas del fluido. Estos conglomerados (para el fluido que se estudió) presentaron características que dificultaron en todos los casos la difusión de fluidos dentro de las matrices. Dependiendo de las propiedades de cada matriz, la configuración de estas aglomeraciones cambió (adecuándose al medio en que se hallaba), haciendo que las propiedades de difusión de cada matriz sufriesen alteraciones notables.

Se observaron tres tipos de comportamientos para estas formaciones: conglomerado dentro de cavidades (formados únicamente por partículas de fluido), conglomerado dentro de matrices (integrados tanto por partículas de fluido como por partículas matriz) y conglomerados fusionados (conectados entre sí a través de las cajas de simulación).

En difusiones realizadas a temperatura $T = 0.8$ (unidades reducidas en términos de la matriz), la presencia de conglomerados en matrices de cavidades grandes limitaba la difusión. En esta caso las matrices de cavidades pequeñas fueron más efectivas para difundir el fluido que las matrices con cavidades grandes.

En difusiones realizadas a temperatura $T = 1.5$, las cavidades grandes fueron más efectivas para la difusión del fluido que las cavidades pequeñas, de hecho fue en esta temperatura donde se observó la presencia de conglomerados de fluido en donde se integraban las partículas de la matriz con las del propio fluido. Estos cúmulos de partículas fueron los causantes de que la difusión en matrices de cavidades pequeñas fuera mucho más limitada que en matrices de cavidades grandes (a $T = 1.5$).

La presencia de algunos picos en las gráficas de difusión se explicó aludiendo a las inhomogenei-

dades en la distribución de las partículas de las matrices. Esta falta de homogeneidad logró hacer que se formaran lo que llamamos anteriormente como conglomerados fusionados. Estas aglomeraciones se extienden por todas las cajas de simulación, permitiendo a las partículas en ellos transportarse a través de todas las cajas sin salir de la aglomeración de la que forman parte. El pico en sí quedó explicado por la desaparición de las restricciones de movimiento que imponía la presencia de conglomerados separados. Al unirse los conjuntos de partículas existentes, todos ellos forman un solo conjunto en el que las restricciones de movimiento son mucho menores que en conjuntos separados. También se encontró que el factor determinante para que este tipo de conglomerado aumente la difusión, consiste en que las partículas de los conglomerados se fusionen en uno solo, a una densidad de fluido menor que la necesaria para saturar los espacios libres de la matriz en donde se efectúa la difusión. Las simulaciones mostraron que las matrices más propensas a presentar este comportamiento (fusión de los conglomerados) son las que se prepararon sin substrato y usando la intensidad más grande de interacción con placas ($\epsilon'_m = 11.31$, a cualquier temperatura) a causa de las cavidades que se presentan en la zona intermedia entre ambas placas.

De la observación de los sistemas en donde la difusión se mantuvo constante para un rango de densidades de fluido, no fue posible establecer una causa común entre las diversas matrices en que ocurrieron estos fenómenos. Lo único que fue posible decir para estos casos es que si la matriz o las paredes afectan al fluido de tal forma que permiten que este conserve sus propiedades para un cierto rango de densidades, entonces la difusión casi no se verá afectada por el cambio del número de partículas de fluido en la caja de simulación. A su vez, los resultados de las simulaciones mostraron que la tendencia a mantener un valor constante en la difusión es consecuencia de que el fluido encuentre limitaciones en su movimiento. En los dos casos analizados, ya sea por un ordenamiento del fluido o por una configuración de la matriz que no permite la entrada de un mayor número de partículas, la difusión se conservó porque los movimientos del fluido estuvieron muy limitados, situación que orilló al fluido a mantener valores bajos de difusión.

Como resultado final podemos señalar lo siguiente: si se desea construir un medio que maximice la difusión necesitamos conocer previamente la temperatura a la cual se encontrará el fluido a difundir. Para fluidos a temperaturas muy pequeñas (con una energía cinética por partícula bastante menor al pozo de potencial entre la matriz y el fluido) conviene construir las matrices empleando un substrato y utilizando temperaturas mayores a la del punto crítico del medio poroso (en este trabajo la simulación se efectuó usando $T = 1.5$). Cuando el fluido difundido se encuentre a altas temperaturas (energía cinética por partícula bastante mayor al pozo de potencial matriz-fluido), resultará conveniente construir las matrices sin substrato y empleando temperaturas menores a la del punto crítico del medio poroso (en este trabajo se empleó $T = 0.8$). La mayoría de los resultados indican que las placas afectan negativamente a la difusión, de manera tal que lo más propicio para el movimiento del fluido es que dichas placas sean eliminadas. En caso de ser necesario el uso de placas, debe conocerse previamente la densidad del fluido que se desea introducir en el medio, a fin de seleccionar una intensidad de interacción de las placas que sea adecuada para mejorar la difusión. El efecto de la intensidad del potencial de las placas no sigue una tendencia clara, en algunas condiciones la difusión se amplifica usando placas poco atractivas, mientras que en otras la difusión mejora usando un potencial de placas muy intenso. Siendo específicos, para una misma matriz porosa y un mismo tipo de fluido, la difusión puede cambiar en función de la densidad del fluido. De hecho en algunas de las simulaciones se observa que a bajas densidades del fluido la difusión es mayor cuando el potencial de las placas es débil, en cambio a una mayor densidad de fluido, la difusión se ve beneficiada por un potencial de las placas intenso. Esto significa que en ocasiones las gráficas de coeficientes de difusión construidas usando distintas densidades de pared se cruzan entre sí. En este sentido, si se utilizan las placas y se desea aumentar la difusión, será necesario referirse a los diagramas de coeficientes de difusión que se presentan en este trabajo para seleccionar una intensidad de interacción de pared adecuada a nuestro caso particular.

Bibliografía

- [1] Hernández, M. A., González A. I., Rojas, F., Asomoza, M., Solis, S., Lara, V. H., Salgado, M. A., Portillo, R., Petranovskii, V., Adsorción de Hidrocarburos Clorados en Sustratos con Microporos: Clinoptilolitas Desaluminizadas y SiO₂, *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 21 (4) (2005) 183-191.
- [2] M. W. Ackley, S. U. Rege, H. Saxena, Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61 (2003) 25-42.
- [3] R. Maurelia, R. Zamora, M. Guevara, M. Rojas, L. Rojas, Caracterización y separación de una estilbita originaria de la región de Atacama, Chile, *Bol. Soc. Chil. Quim*, 45 (4) (2000) 569-575.
- [4] S. Dean Abadzic and Joseph N. Ryan, Particle Release and Permeability Reduction in a Natural Zeolite (Clinoptilolite) and Sand Porous Medium, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001) 4502-4508.
- [5] J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175-188.
- [6] M. E. Davis, Zeolite-based catalysts for chemical synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 21 (1998) 173-182.
- [7] T. F. Degnan, Jr., Applications of zeolites in petroleum refining, *Topics in Catalysis*, 13 (2000) 349-356.
- [8] José Manuel Domínguez Esquivel, La ingeniería molecular de los nuevos materiales catalíticos microporosos, *Ciencia*, 46 (1995) 442-457.
- [9] M. S. Celik, B. Özdemir, M. Turan, I. Koyuncu, G. Atesok and H. Z. Sarikaya, Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidised bed column reactors, *Water Science and Technology: Water Supply*, 1 (1) (2001) 81-88.
- [10] F.A. Mumpton, La roca mágica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96 (1999) 3463-3470.
- [11] A. Huwig, S. Freidmund, O. Käppeli, H. Dutler, Mycotoxin detoxication of animal feed by different adsorbents, *Toxicology Letters* 122 (2001) 179-188.
- [12] I. M. Dwairi, Evaluation of Jordanian zeolite tuff as a controlled slow-release fertilizer for NH₄⁺, *Environmental Geology* 34 (1) (1998) 1-4.
- [13] Torii, K., "Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use", eds. Sand, L. B. & Mumpton, F. A., (Pergamon, Elmsford, NY, 1978) 441-450.
- [14] Petrovic, A. M., *Golf Course Manage*, 58(11) (1990) 92-93.
- [15] Petrovic, A. M., in *Program & Abstracts: Zeolite '93: 4th International Conference on Occurrence, Properties & Utilization of Natural Zeolites*, Boise, Idaho (Int. Comm. Nat. Zeolites, Brockport, NY, 1993) 162-164.
- [16] N. K. Raman, M. T. Anderson and C. J. Brinker, Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1682-1701.

- [17] P. R. Van Tassel, Theoretical model of adsorption in a templated porous material, *Physical Review E*, 60 (1) (1999) 25-28.
- [18] J. Kärger and S. Vasenkoy; Diffusion in zeolites, Chapter 12 in “Handbook of Zeolite Catalysts and Microporous Materials”; Editors S. M. Auerbach, K. A. Carrado and P. K. Dutta; (Marcel Dekker, New York, 2003).
- [19] F. Stallmach and J. Kärger, *Adsorption*, 5 (2) (1999) 117-133.
- [20] Brinker, C. Jeffrey, *SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (Academic Press, New York, 1990).
- [21] J. Gonzalez-Hernandez, J. F. Perez-Robles, Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión, *Superficies y vacío*, 11 (2000), 1-16.
- [22] Raman, N. K.; Ward, T. L.; Brinker, C. J.; Sehgal, R.; Smith, D. M.; Duan, Z.; Hampden-Smith, M.; Bailey, J. K.; Headley, T. *Appl. Cat.*, 96 (1) (1993) 65-82.
- [23] Raman, N. K.; Brinker, C. J. *J. Membr. Sci.*, 105 (3) (1995) 273-279.
- [24] J. Alejandre, D. Tildesley and G. A. Chapela, Fluid phase equilibria using molecular dynamics: the surface tension of chlorine and hexane, *Molecular Physics*, 85 (3) (1995) 651-663.
- [25] S. Cheng and P R. Van Tassel, Theory and simulation of the available volume for adsorption in a chain molecule templated porous material, *Journal of Chemical Physics*, 114 (11) (2001) 4974-4981.
- [26] M.P. Allen and D. Tildesley, “Computer Simulation of Liquids”, (Clarendon Press Oxford, 1987).
- [27] R. K. Pathria, “Statistical Mechanics”, (Pergamon Press, Oxford, 1972), pp 264-269.
- [28] L. E. Reichl, “A Modern Course in Statistical Physics”, (John Wiley & Sons, New York, 1998), pp 502-505.
- [29] David M. Heyes, *The Liquid State*, (John Wiley & Sons, Chichester, 1997), pp 212-213.
- [30] D. M. Ackerman, A. I. Skoulidas, D. S. Sholl and J. K. Johnson, Diffusivities of Ar and Ne in Carbon Nanotubes, *Molecular Simulation*, 29 (2003) 677-684.
- [31] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth and S. E. Schramm, Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1816-1821.
- [32] B. Sellergren, Molecular Recognition in Macroporous Polymers Prepared by a Substrate Analogue Imprinting Strategy, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 3381-3383.
- [33] Introducción al Diagrama de Voronoi, Copyright © 2002-2003 Universidad de Alicante, Curso de Razonamiento Geométrico.
- [34] R. Martinez, Generación automática de una malla triangular, *Rev. Int. de Ciencias de la Tierra*, 66 (2000) 20-23.
- [35] M. Schoen, J. H. Cushman, D. J. Diestler and C. L. Rhykerd, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 1394-1406.
- [36] C. Hoheisel, M. Schoen and R. Vogelsang, Vectorized computation of correlation functions from phase space trajectories generated by molecular dynamics calculations, 34 (1984) 9-13.