



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ABSORCIÓN DE GASES SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

LIC. OMAR LÓPEZ ESTRADA

TUTOR

DR. HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. LUIS A. VICENTE HINESTROZA
FACULTAD DE QUÍMICA
DRA. ANGÉLICA E. RAMOS PEÑA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO D.F.

JULIO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Héctor Domínguez Cástro todo mi reconocimiento por su guía, dirección y motivación constante para concluir esta tesis, así como por haberme inspirado para adentrarme en los métodos de simulación computacional. Al Dr Luis A. Vicente Hines-troza por sus observaciones y valiosa ayuda. A la Dra. Angélica E. Ramos Peña por haberme dado sus correcciones acertadas y de gran valor. A cada uno de los miembros del jurado por sus valiosas aportaciones y observaciones, así como el tiempo empleado en la discusión que ayudó para la versión final de la presente tesis. A mi familia por su cariño y apoyo constante. A todos mis amigos que compartieron su tiempo en esta etapa de mi vida.

Al CONACyT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Esta tesis se realizó en el departamento de Reología y Mecánica de Materiales, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Omar López Estrada
México D.F. julio 2013

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
I MARCO TEÓRICO	3
2. MECÁNICA CLÁSICA	4
2.1. Leyes de Newton	4
2.2. Espacio fase: Visualizando el movimiento clásico	5
2.3. Formulación Lagrangiana de la Mecánica Clásica	6
2.4. Formulación Hamiltoniana de la mecánica clásica	7
3. MECÁNICA ESTADÍSTICA	9
3.1. El concepto de ensamble	10
3.2. Ensamble Microcanónico	11
3.3. Ensamble Canónico	12
3.4. Teorema del virial	13
3.5. Potencial intermolecular	13
3.5.1. Cálculo de la Energía Potencial	14
3.5.2. Fluido de Lennard-Jones	14
4. MÉTODOS DE MONTE CARLO	15
4.1. La importancia del muestreo	15
4.1.1. Balance detallado	17
4.2. Método de Metropolis	17
4.3. Condiciones periódicas de frontera	19
4.4. Potencial truncado	20
4.5. Monte Carlo Reactivo	22
4.5.1. Derivación de Monte Carlo Reactivo (RxMC)	22
4.5.2. Principio de Le Chatelier en equilibrio químico	25
II MODELO Y APLICACIÓN	27
5. MODELO	28
5.1. Descripción del modelo	28
5.2. Caja de simulación	28
5.2.1. Aproximaciones en el modelo	29
5.2.2. Algoritmo empleado	30
6. APLICACIÓN DEL MODELO	31

Índice general

6.1.	Potencial de Lennard-Jones	31
6.2.	Estructura del sólido Li_2O .	36
6.3.	Unidades reducidas	37
6.3.1.	Parámetros σ y ϵ reducidos.	38
7.	RESULTADOS	41
7.1.	Sistema 1 (S1)	41
7.1.1.	Curvas de Absorción de Li_2CO_3 (S1)	42
7.1.2.	Curvas de CO_2 restante (S1)	45
7.2.	Sistema 2 (S2)	46
7.2.1.	Curvas de Absorción de Li_2CO_3 (S2)	46
7.2.2.	Curvas de CO_2 restante (S2)	48
7.3.	Comparación de estados finales	49
7.4.	Sólido final del sistema	53
7.5.	Perfiles de densidad local	56
7.5.1.	Densidad promedio de bulo	59
7.5.2.	Densidad experimental	62
7.6.	Presión	64
7.6.1.	Presión sistema 1	64
7.6.2.	Presión sistema 2	66
7.6.3.	Diagrama de fase	67
8.	CONCLUSIONES	68

ÍNDICE DE FIGURAS

4.3.1.	Un sistema periódico bidimensional. Las moléculas pueden entrar y abandonar la caja a través de cada uno de los cuatro lados. En un sistema tridimensional, las moléculas son libres de cruzar a través de cualquiera de las seis caras del cubo.	19
4.4.1.	Convención de mínima imagen en un sistema bidimensional.	21
5.2.1.	Configuración inicial de la caja de simulación.	29
6.1.1.	Potenciales de Lennard-Jones	32
6.1.2.	Potenciales de Lennard-Jones	33
6.1.3.	Potencial de Li_2O	34
6.1.4.	Potencial de Li_2CO_3	35
6.2.1.	Estructura cúbica centrada en el cuerpo.	37
7.1.1.	Porcentaje de Li_2CO_3 dentro del sólido para distintos valores de Γ	44
7.1.2.	Porcentaje de CO_2 dentro del sólido para distintos valores de Γ	45
7.2.1.	Porcentaje de Li_2CO_3 dentro del sólido para distintos valores de Γ	47
7.2.2.	Porcentaje de CO_2 dentro del sólido para distintos valores de Γ	48
7.3.1.	Comparación de estados finales	49
7.3.2.	Comparación de estados finales	51
7.3.3.	(a) Curva de TGA (Análisis Termo-Gravimétrico) de Li_2O en un flujo de CO_2 [1]. (b) Dinámica comparativa de análisis de TGA de Li_2O , Li_2CuO_2 y Li_2ZrO_3 en un flujo de CO_2 [9]. Comparativo de la curva reportada en [9] con el sistema 1 (c) para $\Gamma = 20, 50, 100$ y (d) para $\Gamma = 1000, 2000, 4000$.	52
7.4.1.	Estado final del sistema.	53
7.4.2.	Sistemas con restricción.	54
7.4.3.	Micrografías de MEB de Li_2O . (a) Antes de tratamiento. (b) Después de un tratamiento de calor a $600^\circ C$ por dos horas en un flujo de CO_2 [1].	55
7.5.1.	Perfiles de densidad para $\Gamma = 4000$	57

Índice de figuras

7.5.2.	Perfiles de densidad para $\Gamma = 2000$	58
7.5.3.	Densidad promedio.	60
7.5.4.	Densidad promedio.	61
7.5.5.	Comparativo de las densidades obtenidas en la simulación con las reportadas en Tablas para el sistema 1.	62
7.5.6.	Comparativo de las densidades obtenidas en la simulación con las reportadas en Tablas para el sistema 2.	63
7.6.1.	Presión en el eje z.	65
7.6.2.	Presión en el eje z.	66
7.6.3.	Diagrama de fase obtenido S1 y S2	67
7.6.4.	Diagrama de fase experimental	67

ÍNDICE DE CUADROS

4.5.1.	Principio de Le Chatelier	26
6.1.1.	Parámetros de especies iguales [6], [2], [13], [8].	31
6.1.2.	Parámetros calculados mediante suma de potenciales	35
6.1.3.	Parámetros de especies distintas	36
6.3.1.	Masas moleculares y masas reducidas	38
6.3.2.	Parámetros reducidos	39
7.1.1.	Porcentajes de Li_2CO_3	42
7.2.1.	Porcentajes de Li_2CO_3	46
7.4.1.	Número de capas dentro del sólido	54

INTRODUCCIÓN

Las simulaciones por computadora han sido un puente entre las nuevas teorías y los experimentos que se desarrollan para comprobar dichas teorías. Esto se debe a su utilidad para ofrecer datos a partir de condiciones iniciales que en la práctica son difíciles de alcanzar (altas temperaturas o presiones muy elevadas), o para proponer nuevos caminos hacia donde dirigir los experimentos y hacer predicciones sobre ellos.

Los métodos de Monte Carlo propuestos a mediados del siglo pasado [17], son un ejemplo de técnicas de simulación que han crecido en popularidad debido a las distintas aplicaciones que se desarrollan en las áreas del conocimiento. El progreso de las computadoras, cada vez más rápidas, que puedan calcular mayor cantidad de operaciones en un menor tiempo, va ligado al incremento en el uso de los métodos computacionales para dirigir el camino de la ciencia. Las simulaciones de reacciones químicas por computadora son un ejemplo, pues se pueden conocer distintos parámetros termodinámicos que ayuden a mejorar la eficiencia en una reacción, o simplemente sirven para corroborar las teorías químicas [4].

La absorción química de gases sobre superficies sólidas es una reacción química que ha sido poco estudiada mediante métodos simulacionales [10], pues anteriormente se había analizado únicamente cerca de la superficie [14], en contraste existen experimentos que arrojan un estudio detallado de la reacción. Como ejemplo se puede mencionar la absorción de dióxido de carbono sobre superficies de óxido de litio [1], [9], cuya importancia radica en que el dióxido de carbono (CO_2) es un gas de efecto invernadero que contribuye significativamente al calentamiento global y al cambio climático. Alrededor del 86 % de la energía primaria que actualmente se usa a lo largo del mundo está basada en combustibles fósiles, carbón, petróleo y gas natural [15]. Las concentraciones de CO_2 en la atmósfera asociadas con el uso de energía se han incrementado en niveles que van de 280 ppm a 385 ppm [15], [26]. El impacto de estas emisiones puede ser notado en el cambio de la temperatura global, el derretimiento de los casquetes polares y un cambio en el pH del océano entre otros, pero lo que más importa es el impacto potencial de las

INTRODUCCIÓN

emisiones futuras, que se incrementarán substancialmente en el presente siglo debido a la ausencia de cambios significativos en los sistemas de energías.

Es por esto que la captura y almacenamiento han atraído el interés mundial de las comunidades de investigación tanto teóricas como experimentales [23]. Los óxidos a base de metales alcalinos, óxidos binarios y compuestos similares son absorbentes prometedores para la captura de CO_2 debido a su capacidad de absorción relativamente alta, su bajo costo y amplia disponibilidad [23].

Además se ha comprobado experimentalmente que las superficies de Li_2O son un buen absorbente y se vislumbra que puedan servir como una alternativa para eliminar dicho gas de efecto invernadero [1]. El conocer propiedades de dicho sistema mediante métodos computacionales puede dirigir el desarrollo de materiales novedosos que se empleen en un futuro inmediato como absorbentes de gases contaminantes.

En la presente tesis se emplea un método de Monte Carlo desarrollado para simular reacciones químicas [25] [11]. Este método se puede acoplar a cualquiera de los ensambles de la mecánica estadística, en particular se emplea el ensamble gran canónico para desarrollar el modelo.

En el segundo y tercer capítulo se expone el marco teórico que explica la mecánica clásica y estadística de un ensamble termodinámico.

En el cuarto capítulo se dan los fundamentos teóricos de las técnicas de Monte Carlo y se desarrolla el método que se emplea en la aplicación del modelo que da motivo a la presente tesis.

En el quinto y sexto capítulo se construye el modelo y se aplica para el sistema de interés, que es la absorción química del dióxido de carbono en superficies de óxido de litio.

En el séptimo capítulo se exponen los resultados de las simulaciones y se realiza la discusión de dichos resultados.

Parte I

MARCO TEÓRICO

MECÁNICA CLÁSICA

2.1 LEYES DE NEWTON

En 1687 el físico y matemático inglés Sir Isaac Newton publicó su *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, donde fueron dadas tres leyes simples y elegantes que gobiernan el movimiento de objetos interactuando. Estas pueden ser dichas brevemente como sigue:

1. En la ausencia de fuerzas externas, un cuerpo puede permanecer en su estado de reposo o de movimiento a lo largo de una línea recta con velocidad constante \mathbf{v} .
2. La acción de una fuerza externa \mathbf{F} en un cuerpo produce una aceleración \mathbf{a} igual a la fuerza dividida por la *masa* del cuerpo:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{F}}{m}, \quad \mathbf{F} = m\mathbf{a}. \quad (1)$$

3. Si un cuerpo A ejerce una fuerza en un cuerpo B, entonces el cuerpo B ejerce una fuerza igual y opuesta en el cuerpo A. Entonces si \mathbf{F}_{AB} es la fuerza que ejerce el cuerpo A sobre el cuerpo B, entonces la fuerza \mathbf{F}_{BA} ejercida por el cuerpo B sobre el cuerpo A satisface

$$\mathbf{F}_{BA} = -\mathbf{F}_{AB}. \quad (2)$$

En general dos cuerpos pueden ejercer fuerzas atractivas o repulsivas en cada uno de ellos, dependiendo de su localización espacial relativa y la dependencia de la fuerza de sus posiciones espaciales relativas esta especificada por una *ley de fuerzas* particular¹.

¹ Las cantidades vectoriales las denotamos con negritas. Entonces en un espacio tridimensional un vector \mathbf{u} tiene tres componentes u_x, u_y, u_z y representaremos al vector como la terna ordenada $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$. La magnitud del vector la denotaremos de la siguiente manera $u = |\mathbf{u}| = \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}$

2.2 ESPACIO FASE: VISUALIZANDO EL MOVIMIENTO CLÁSICO

El movimiento de un objeto puede ser descrito cuantitativamente especificando las posiciones cartesianas del vector $\mathbf{r}(t)$ del objeto en el espacio en cualquier instante t . Esto es especificar tres funciones del tiempo, las tres componentes del vector $\mathbf{r}(t)$,

$$\mathbf{r}(t) = (x(t), y(t), z(t)). \quad (3)$$

Reconociendo que la velocidad $\mathbf{v}(t)$ del objeto es la primer derivada de la posición, $\mathbf{v}(t) = d\mathbf{r}/dt$ y que la aceleración $\mathbf{a}(t)$ es la primer derivada de la velocidad, $\mathbf{a}(t) = d\mathbf{v}/dt$, se puede ver que la aceleración es la segunda derivada de la posición con respecto al tiempo $\mathbf{a}(t) = d^2\mathbf{r}/dt^2$ y la segunda ley de Newton (1) puede ser expresada como una ecuación diferencial de segundo orden

$$m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}. \quad (4)$$

2.2 ESPACIO FASE: VISUALIZANDO EL MOVIMIENTO CLÁSICO

Las ecuaciones de Newton especifican un conjunto completo de posiciones de partículas $\{\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)\}$. Derivando con respecto al tiempo dicho conjunto, obtenemos las velocidades de las partículas $\{\mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t)\}$ para cualquier instante de tiempo t .

A veces es preferible trabajar con los momentos de las partículas $\{\mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)\}$ que en coordenadas cartesianas se escriben como,

$$\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i. \quad (5)$$

Por lo tanto la dinámica clásica de un sistema de N -partículas puede ser expresada especificando el conjunto completo de $6N$ funciones $\{\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)\}$. De manera equivalente para cualquier instante de tiempo t , la información del sistema está especificada por $6N$ números. Estos $6N$ números constituyen el estado microscópico del sistema para cualquier tiempo t .

Supongamos que para algún instante de tiempo las posiciones y los momentos del sistema son $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$, estos $6N$ números pueden ser considerados como una $6N$ -tupla ó un punto único en un espacio $6N$ -dimensional llamado *espacio fase*. Denotaremos un punto en el espacio fase como,

$$\mathbf{x} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N), \quad (6)$$

2.3 FORMULACIÓN LAGRANGIANA DE LA MECÁNICA CLÁSICA

también conocido como el *vector del espacio fase*. Los espacios fase juegan un papel importante dentro de la mecánica estadística.

2.3 FORMULACIÓN LAGRANGIANA DE LA MECÁNICA CLÁSICA

La tarea de la mecánica estadística clásica trata de caracterizar el número de estados microscópicos disponibles para un sistema y por lo tanto requiere una formulación de la mecánica clásica que se encuentre más estrechamente conectada con la descripción del espacio fase que con la formulación Newtoniana. Debido a que el espacio fase provee de una descripción geométrica del sistema en términos de las posiciones y los momentos, es conveniente buscar una descripción algebraica de dicho sistema en términos de estas variables.

La estructura formal que se busca está encarnada en las formulaciones *lagrangiana* y *hamiltoniana* de la mecánica clásica. La introducción de tal formalismo requiere ciertas restricciones en la forma de las leyes de fuerzas. Específicamente requiere que sean conservativas. Las fuerzas conservativas están definidas como aquellas cantidades vectoriales que son derivables de una función escalar $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, conocida como función de *energía potencial* mediante

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (7)$$

donde $\nabla_i = \partial/\partial\mathbf{r}_i$. Considere el trabajo realizado por la fuerza \mathbf{F}_i al desplazar la partícula del punto A al punto B a lo largo de un camino en particular. Esto es,

$$W_{AB} = \int_A^B \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{l}. \quad (8)$$

Como la fuerza se conserva, la integral de línea simplemente se vuelve la diferencia de energía potencial entre los dos puntos extremos del camino, $W_{AB} = U_A - U_B$, independientemente del camino elegido. Debido a que el trabajo es independiente de la trayectoria, se sigue que a lo largo de una trayectoria cerrada tenemos

$$\oint \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{l} = 0. \quad (9)$$

2.4 FORMULACIÓN HAMILTONIANA DE LA MECÁNICA CLÁSICA

Dadas las N velocidades de las partículas, la energía cinética del sistema está dada por

$$K(\dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2. \quad (10)$$

El *Lagrangiano* \mathcal{L} de un sistema está definido como la diferencia entre la energía cinética y la potencial expresado como función de las posiciones y las velocidades:

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N) = K(\dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N) - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (11)$$

El Lagrangiano sirve como un generador de las ecuaciones de movimiento via la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_i} = 0. \quad (12)$$

Sustituyendo (11) en (12) obtenemos,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} &= m_i \dot{\mathbf{r}}_i \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \right) &= m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_i} &= -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_i} &= m_i \ddot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{F}_i = 0, \end{aligned} \quad (13)$$

que es justamente la segunda ley de Newton.

2.4 FORMULACIÓN HAMILTONIANA DE LA MECÁNICA CLÁSICA

Ahora se deriva una nueva formulación de la mecánica clásica en términos de las posiciones y los momentos mas que en términos de las posiciones y las velocidades. De la ecuación (5) tenemos que el momento de una partícula \mathbf{p}_i es $\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i$, veamos que el momento lo podemos obtener como la derivada del Lagrangiano con respecto a $\dot{\mathbf{r}}_i$:

$$\mathbf{p}_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = \frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] = m_i \dot{\mathbf{r}}_i. \quad (14)$$

Buscamos derivar una nueva función de las posiciones y los momentos como una transformación de Legendre del Lagrangiano con respecto a las velocidades. Notemos que de

(14), las velocidades pueden ser fácilmente expresadas como funciones de los momentos, $\dot{\mathbf{r}}_i = \dot{\mathbf{r}}_i(\mathbf{p}_i) = \mathbf{p}_i/m_i$. Entonces utilizando esta transformación el nuevo Lagrangiano denotado por $\tilde{\mathcal{L}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$, está dado por

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{L}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) &= \mathcal{L}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N) - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i(\mathbf{p}_i) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \right]^2 - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ &= - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \end{aligned} \quad (15)$$

La función $-\tilde{\mathcal{L}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ es conocida como el *Hamiltoniano* \mathcal{H} :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (16)$$

El Hamiltoniano es simplemente la energía total del sistema expresada como función de la posición y de los momentos.

Dado el Hamiltoniano uno puede obtener las ecuaciones de movimiento para el sistema utilizando

$$\dot{q}_\alpha = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha}, \quad \dot{p}_\alpha = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha}. \quad (17)$$

Las ecuaciones (17) son conocidas como las *ecuaciones de Hamilton de movimiento*. Las ecuaciones de Hamilton constituyen un conjunto de $6N$ ecuaciones diferenciales de primer orden.

MECÁNICA ESTADÍSTICA

La termodinámica es una teoría completamente fenomenológica, tanto elegante como autoconsistente que nunca hace referencia a los constituyentes microscópicos de la materia. Sin embargo la mecánica estadística es una teoría microscópica de la materia que conduce a las leyes de la termodinámica basándose en leyes microscópicas de la materia.

Para poder llegar a estas bases de la termodinámica debemos aplicar las leyes microscópicas del movimiento a los sistemas macroscópicos. Esta idea nos lleva inmediatamente a dos dificultades. La primera es que los sistemas macroscópicos poseen un número enorme de grados de libertad (1 mol consiste de 6.022×10^{23} partículas); la segunda es que los sistemas reales están caracterizados por interacciones no triviales.

La reconciliación de la termodinámica macroscópica con las leyes microscópicas de movimiento requieren el desarrollo de un campo llamado *mecánica estadística*. La mecánica estadística se inicio con las ideas de Clausius y James C. Maxwell, pero creció principalmente debido al trabajo de Ludwig Boltzmann y de Josiah W. Gibbs. Las inovaciones más tempranas de la mecánica estadística se derivaron al notar que las propiedades observables macroscópicas de un sistema no dependían fuertemente del movimiento detallado de cada partícula en dicho sistema macroscópico, pero sí en los promedios estadísticos que se llevan facilmente los detalles microscópicos. Entonces aplicando las leyes de la mecánica estadística se puede encontrar una conexión entre las teorías microscópicas y macroscópicas de la materia. Esto no solo nos lleva a proveer de una base racional para la termodinámica sino que también nos conduce a calcular otras observables macroscópicas.

El principal progreso conceptual en el cual está basada la mecánica estadística es el concepto de *ensamble*, que se describirá en la siguiente sección. Los promedios realizados sobre los ensambles nos llevan al campo de las cantidades termodinámicas de un sistema así como a otras propiedades dinámicas y de equilibrio.

3.1 EL CONCEPTO DE ENSAMBLE

Sin una base microscópica la termodinámica debe ser entendida como una teoría fenomenológica. Si resolviéramos las ecuaciones de movimiento para un sistema de 10^{23} partículas con su respectiva complejidad y sus interacciones no lineales que gobiernan el comportamiento de los sistemas reales, la cantidad de información microscópica no sería del todo suficiente para predecir cualquier observable macroscópico. Esto es debido a que existen distintas configuraciones del sistema que nos llevan a las mismas propiedades macroscópicas. Como ejemplo podemos mencionar que si conectamos a la temperatura de un sistema con el promedio de la energía cinética individual de cada una de las partículas que componen al sistema, tendríamos distintos caminos consistentes para asignar las velocidades que nos den la misma energía cinética y por lo tanto la misma temperatura. Sin embargo, las distintas asignaciones de velocidades y posiciones corresponden a puntos distintos en el espacio fase.

La idea de que las observables macroscópicas de un sistema no perciben detalles microscópicos específicos es la base del concepto de *ensamble* que fue introducido originalmente por Gibbs. Formalmente un *ensamble* es simplemente una colección de un gran número \mathcal{N} de sistemas, cada uno construido como réplica a un nivel termodinámico (macroscópico) del sistema cuyas propiedades son de interés. Por ejemplo, suponiendo que el sistema de interés tiene volumen V , contiene N moléculas de un solo componente y está inmerso en un baño de calor a temperatura T . Los valores asignados de N , V y T son suficientes para determinar el estado termodinámico del sistema. En este caso el ensamble consistirá de \mathcal{N} sistemas, los cuales son construidos de tal manera que repliquen el estado termodinámico (N, V, T) y el ambiente (baño de calor) del sistema original. Aunque todos los sistemas en el ensamble son idénticos desde un punto de vista termodinámico, no lo son a nivel molecular. Cada uno de los sistemas evoluciona bajo las leyes microscópicas de movimiento con condiciones iniciales distintas tales que en cualquier punto en el tiempo cada sistema tiene un único estado microscópico. Una vez que el ensamble se define, las observables macroscópicas se calculan mediante promedios sobre los sistemas en el ensamble.

Los ensambles son útiles para determinar propiedades estáticas tales como temperatura, presión, energía libre, promedios en la estructura, etc. El hecho de que los ensambles evolucionen en el tiempo no afecta dichas propiedades, entonces podemos detener el sistema en equilibrio en un instante de tiempo y calcular el promedio sobre el ensamble en dicho instante. En general si A denota un observable macroscópico en equilibrio y $a(x)$

3.2 ENSAMBLE MICROCANÓNICO

denota una función microscópica del espacio fase que puede ser usada para calcular A . De acuerdo al concepto de ensamble, si el ensamble tiene \mathcal{Z} número de miembros, la conexión entre A y $a(\mathbf{x})$ está dada mediante el cálculo de los promedios que se puede escribir como

$$A = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\lambda=1}^{\mathcal{Z}} a(\mathbf{x}_\lambda). \quad (18)$$

Esta definición no debe tomarse literal pues la suma puede ser tanto una suma discreta como una integral.

3.2 ENSAMBLE MICROCANÓNICO

Considerando un sistema de N partículas idénticas en una caja de volumen V con energía interna fija E , estas cantidades simplemente caracterizan al ensamble y determinan otras propiedades termodinámicas del sistema. Diferentes elecciones de las variables llevan a diferentes propiedades del sistema. Para describir la termodinámica de un ensamble de sistemas con valores dados de N , V , E , se busca una única función de estado para estas variables.

La función de estado que determina la relación entre estas tres variables y una función que determina el número de microestados accesibles para el sistema, es la relación propuesta por Ludwig Boltzmann en 1877, aunque fue Max Planck quien actualmente formalizó la conexión [7],

$$S(N, V, E) = k_B \ln \Omega(N, V, E), \quad (19)$$

donde $S(N, V, E)$ es la entropía del sistema y $k_B = 1.3806505 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ es la constante de Boltzmann. A la función $\Omega(N, V, E)$ se le conoce como la función de partición microcanónica expresada como,

$$\Omega(N, V, E) = \frac{E_0}{h^{3N}} \int d\mathbf{x} \delta(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E), \quad (20)$$

donde E_0 es el espesor de la superficie de energía para la cual se cumple que el sistema, obedeciendo las ecuaciones de Hamilton, conserva la energía total, es decir,

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}) = E, \quad (21)$$

3.3 ENSAMBLE CANÓNICO

donde E es la energía total del sistema. La función delta de Dirac $\delta(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E)$, restringe al sistema únicamente a aquellos microestados donde la ecuación (21) se cumple.

Un problema a sortear es darse cuenta que las partículas son idénticas, de tal manera que si se intercambian dos partículas no se llega a un microestado distinto. Para evitar el problema de contar dos o más veces un mismo microestado, es necesario incluir un factor de $1/N!$ para el número de posibles intercambios de partículas. De esta manera el factor que multiplica a la integral (20) se escribe,

$$M_N = \frac{E_0}{N!h^{3N}}, \quad (22)$$

La constante de normalización E_0 ayuda a que la función de partición (20) no tenga unidades para poderla sustituir directamente en (19).

3.3 ENSAMBLE CANÓNICO

Una de las principales desventajas del ensamble microcanónico es que las condiciones para que se tenga una energía total constante no son aquellas bajo las cuales se desarrollan los experimentos. Es por esto que es importante desarrollar ensambles que tengan distintos conjuntos de variables. El ensamble canónico es un ejemplo, donde sus variables de control son el número de partículas N , el volumen V y la temperatura T .

En este caso debido a que el sistema no conserva la energía $\mathcal{H}(\mathbf{x})$, obedece una distribución de Boltzmann $\exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x})]$, donde $\beta = 1/k_B T$. La distribución del espacio fase para el ensamble canónico es,

$$f(\mathbf{x}) = \frac{C_N e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x})}}{Q(N, V, T)}, \quad (23)$$

donde $Q(N, V, T)$, escrita como:

$$Q(N, V, T) = C_N \int d\mathbf{x} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x})}, \quad (24)$$

se le conoce como la función de partición del ensamble canónico y de la misma manera que en el ensamble microcanónico, es una medida del número total de estados microscópicos accesibles para el sistema. El factor C_N está dado por,

$$C_N = \frac{1}{N!h^{3N}}, \quad (25)$$

3.4 TEOREMA DEL VIRIAL

y para un sistema multicomponente con N_A partículas del tipo A , N_B partículas del tipo B , ..., y N partículas totales, C_N es remplazado por $C_{\{N\}} = 1/[h^{3N}(N_A!N_B!\dots)]$.

3.4 TEOREMA DEL VIRIAL

Sean x_i y x_j dos componentes específicas del vector del espacio fase \mathbf{x} . El teorema clásico del virial establece que

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij}, \quad (26)$$

donde el promedio se toma con respecto a un ensamble. Una prueba detallada de este teorema se puede encontrar en [7].

Como un ejemplo del teorema del virial elijamos una componente del momento $x_i = p_i$, y $i = j$. Si $\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, entonces de acuerdo al teorema del virial tenemos

$$\begin{aligned} \left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle &= k_B T \\ \left\langle \frac{p_i^2}{m_i} \right\rangle &= k_B T \\ \left\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle &= \frac{1}{2} k_B T. \end{aligned} \quad (27)$$

Entonces en el equilibrio la energía cinética de cada partícula debe ser $k_B T/2$. Sumando de ambos lados de (27) sobre las $3N$ componentes del momento obtenemos un resultado familiar:

$$\sum_{i=1}^{3N} \left\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle = \sum_{i=1}^{3N} \left\langle \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (28)$$

3.5 POTENCIAL INTERMOLECULAR

Se ha visto que el cálculo del promedio de cualquier propiedad termodinámica requiere que se determine la energía cinética y potencial del sistema. En cada simulación de Monte Carlo la energía potencial del sistema se calcula comunmente a partir de que el potencial intermolecular tiene la propiedad de ser aditivo por pares.

3.5 POTENCIAL INTERMOLECULAR

3.5.1 Cálculo de la Energía Potencial

El cálculo de la energía potencial derivado de las interacciones moleculares es el paso más crucial y el más demandante en tiempo de cómputo en las simulaciones moleculares. En general, la energía potencial U de N partículas interactuando entre sí puede ser evaluada como

$$U = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (29)$$

donde el primer término representa los efectos de campos externos y el resto representan los términos debido a las interacciones entre partículas, entonces u_2 es el potencial entre pares de partículas, u_3 es el potencial entre tripletes de partículas, etc.

Usualmente se asume que sólo las interacciones entre pares de partículas son importantes y se trunca la ecuación (29) después del segundo término. Esto es debido a que las interacciones entre pares de partículas tienen la mayor contribución y no se sabe cómo evaluar la interacción simultánea entre más de cuatro partículas.

3.5.2 Fluido de Lennard-Jones

Una representación más realista de las interacciones intermoleculares está dada por el potencial de Lennard-Jones (Lennard-Jones, 1924). La forma más común está dada de la siguiente manera. Consideremos un sistema de N partículas idénticas interactuando mediante un potencial aditivo por pares de la forma

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^6 \right]. \quad (30)$$

Este potencial es conocido como el potencial de Lennard-Jones, donde $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la separación que existe entre cada par de partículas, ϵ es un término atractivo y se refiere a la profundidad del pozo de potencial, σ es el diámetro de la esfera (el valor de σ se obtiene cuando $U(r) = 0$). El término $1/r^6$ modela la parte atractiva y el término $1/r^{12}$ la parte repulsiva. Este potencial es utilizado a menudo para describir las fuerzas de Van der Waals en sistemas atómicos de gases, así como para sistemas más complejos.

MÉTODOS DE MONTE CARLO

El método de Monte Carlo fue desarrollado por von Neumann, Ulam y Metropolis al final de la Segunda Guerra Mundial para estudiar la difusión de neutrones en material fisionable. El nombre de *Monte Carlo* fue elegido debido al uso extenso de números aleatorios dentro del cálculo y fue acuñado por Metropolis en 1947 y utilizado en el título de un artículo para describir un trabajo que se venía desarrollando en los Alamos [17].

Como su nombre lo dice, las técnicas de Monte Carlo están inspirados en juegos de azar. Aunque ya se venían desarrollando experimentos que involucraban parte del método, la contribución de von Neumann y Ulam fue precisamente que se podía atacar un problema matemático que tuviera una solución perfectamente determinada, mediante un análogo probabilístico que se resuelve a través de un muestreo estocástico.

Estos experimentos de muestreo involucran la generación de números aleatorios, seguidos de un número limitado de operaciones lógicas y aritméticas que a menudo son las mismas en cada paso. Este tipo de tareas son perfectamente desarrolladas por las computadoras y el rápido crecimiento en la importancia del método está estrechamente relacionado con el desarrollo de nuevas computadoras.

4.1 LA IMPORTANCIA DEL MUESTREO

Las técnicas de la importancia del muestreo eligen números aleatorios de una distribución $\rho(x)$, esto permite que la evaluación de las funciones se concentre en las regiones del espacio que tienen contribuciones importantes. Como ejemplo consideremos el ensamble canónico. En este caso la integral deseada es

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \int dx \rho_{NVT}(x) \mathcal{A}(x), \quad (31)$$

4.1 LA IMPORTANCIA DEL MUESTREO

donde \mathbf{x} es un punto en particular del espacio fase y suponemos que podemos escribir el valor de alguna propiedad (puede ser la energía potencial) como $\mathcal{A}(\mathbf{x})$. Entonces tomando configuraciones al azar de alguna distribución ρ podemos estimar la integral como

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \langle \mathcal{A} \rho_{NVT} / \rho \rangle_{\text{intentos}}. \quad (32)$$

Para muchas funciones $\mathcal{A}(\mathbf{x})$ el integrando será significativo justo donde ρ_{NVT} sea significativa. En estos casos eligiendo $\rho = \rho_{NVT}$ nos da una buena estimación de la integral, es decir

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{intentos}}. \quad (33)$$

El método donde $\rho = \rho_{NVT}$ fue originalmente desarrollado por Metropolis et al. La dificultad del trabajo es encontrar un método para generar una secuencia de números aleatorios tal que al final de la simulación, cada estado haya ocurrido con la probabilidad apropiada.

La solución es establecer una cadena de Markov de estados del sistema, los cuales son contruidos de tal manera que limitan la distribución ρ_{NVT} a aquellas regiones del espacio que tienen contribuciones importantes. Una cadena de Markov es una secuencia de intentos que satisfacen dos condiciones:

1. El resultado de cada intento pertenece a un conjunto finito de resultados llamado el espacio de estados $\{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_m, \mathbf{x}_n, \dots\}$.
2. El resultado de cada intento depende únicamente del resultado del intento que inmediatamente lo precede.

Las cadenas de Markov son el corazón de muchos algoritmos de Monte Carlo. Sea x , y dos elementos del espacio de estados y sea $R(y \rightarrow x)$ una función de distribución de probabilidad de obtener un vector x dado un vector y . Si x y y son dos microestados físicamente accesibles, entonces $R(y \rightarrow x)$ es la probabilidad de moverse a un estado x dado que el sistema se encuentre actualmente en un estado y . Así $R(y \rightarrow x)$ constituye potencialmente una regla para generar una cadena de Markov. Sin embargo para que $R(y \rightarrow x)$ se establezca válida como una regla, debe satisfacer la condición de balance detallado.

4.2 MÉTODO DE METROPOLIS

4.1.1 Balance detallado

La condición de *balance detallado* establece que

$$R(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})f(\mathbf{y}) = R(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y})f(\mathbf{x}), \quad (34)$$

donde $R(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})f(\mathbf{y})$ es la probabilidad de un movimiento de \mathbf{y} a \mathbf{x} , que es simplemente la probabilidad $R(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})$ de un movimiento de \mathbf{y} a \mathbf{x} veces la probabilidad $f(\mathbf{y})$ que el sistema se encuentre en el estado \mathbf{y} cuando el movimiento se inicie. La condición de balance detallado asegura que el proceso de Markov sea microscópicamente reversible y de hecho garantiza que la elección de estados en el espacio fase sea imparcial.

4.2 MÉTODO DE METROPOLIS

El método comienza con una regla para generar intentos ó movimientos propuestos de \mathbf{y} a \mathbf{x} , denotados como $T(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})$. La condición de normalización en $T(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})$ es

$$\int dT(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x}) = 1. \quad (35)$$

Una vez que se realiza el movimiento se debe tomar una decisión para aceptarlo, en cuyo caso el sistema se lleva a \mathbf{x} , o rechazarlo, en cuyo caso se regresa a \mathbf{y} mediante $\mathbf{x} = \mathbf{y}$. Sea $A(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})$ la probabilidad de que el movimiento sea aceptado, entonces la probabilidad de transición $R(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})$ puede ser expresada como

$$R(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x}) = A(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})T(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x}). \quad (36)$$

Cuando sustituimos (36) en la condición de balance detallado (34), encontramos que

$$A(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})T(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})f(\mathbf{y}) = A(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y})T(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y})f(\mathbf{x}), \quad (37)$$

tal que las probabilidades de aceptación están relacionadas por

$$A(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x}) = \frac{T(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y})f(\mathbf{x})}{T(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})f(\mathbf{y})}A(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y}) = r(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x})A(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y}). \quad (38)$$

Las implicaciones de la ecuación (38) son interesantes. Supongamos que $A(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x}) = 1$ tal que el movimiento de \mathbf{y} a \mathbf{x} es favorable. En este caso esperamos que el movimiento en sentido contrario de \mathbf{x} a \mathbf{y} sea menos favorable tal que $A(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y}) < 1$, lo que implica que $r(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x}) > 1$. En el otro caso, si $A(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x}) < 1$ tal que el movimiento no es enteramente

4.2 MÉTODO DE METROPOLIS

favorable, esperamos que $A(x \rightarrow y) = 1$ tal que $r(y \rightarrow x) < 1$. Combinando estos hechos vemos que la probabilidad de aceptación más conveniente es

$$A(y \rightarrow x) = \min[1, r(y \rightarrow x)], \quad (39)$$

donde la función $\min[a, b]$ elige el número más pequeño entre a y b .

Dadas las ideas previas, el algoritmo de Metropolis puede ser ahora desarrollado. En el paso k -ésimo de una cadena de Markov, la distribución de intentos $T(x_k \rightarrow x_{k+1})$ es utilizada para generar un movimiento propuesto de x_k a x_{k+1} . Utilizando x_k y x_{k+1} , calculamos la razón

$$r(x_k \rightarrow x_{k+1}) = \frac{T(x_{k+1} \rightarrow x_k)f(x_{k+1})}{T(x_k \rightarrow x_{k+1})f(x_k)}. \quad (40)$$

En el siguiente paso la decisión debe ser tomada para saber si el movimiento es aceptado o rechazado. Si $r(x_k \rightarrow x_{k+1}) \geq 1$, entonces el movimiento es aceptado con probabilidad 1 de acuerdo a la ecuación (39). Si $r(x_k \rightarrow x_{k+1}) < 1$, entonces un número aleatorio $\xi \in [0, 1]$ es generado. Si $r(x_k \rightarrow x_{k+1}) > \xi$ el movimiento es aceptado y el valor de x_{k+1} es almacenado. En otro caso, si $r(x_k \rightarrow x_{k+1}) < \xi$ el movimiento es rechazado y x_{k+1} se hace igual a x_k . Hay que recordar que aún cuando el movimiento sea rechazado, el valor $x_k + 1$ al que x_k se llevó, debe ser considerado como el siguiente punto en la cadena de Markov y debe ser utilizado en el cálculo de los promedios estimados. Entonces en cualquier cadena de Markov habrá puntos que aparezcan repetidos y sean utilizados más de una vez para el cálculo de los promedios.

4.3 CONDICIONES PERIÓDICAS DE FRONTERA

El problema de los efectos de superficie puede ser superado mediante el uso de condiciones periódicas de frontera. Una caja cúbica es replicada a través del espacio para formar una red infinita. En el transcurso de la simulación cuando una molécula se mueve de su caja original su imagen periódica en cada una de las cajas vecinas se mueve exactamente de la misma manera. Entonces cuando una de las moléculas deja la caja central, una de sus imágenes entrará por la cara opuesta.

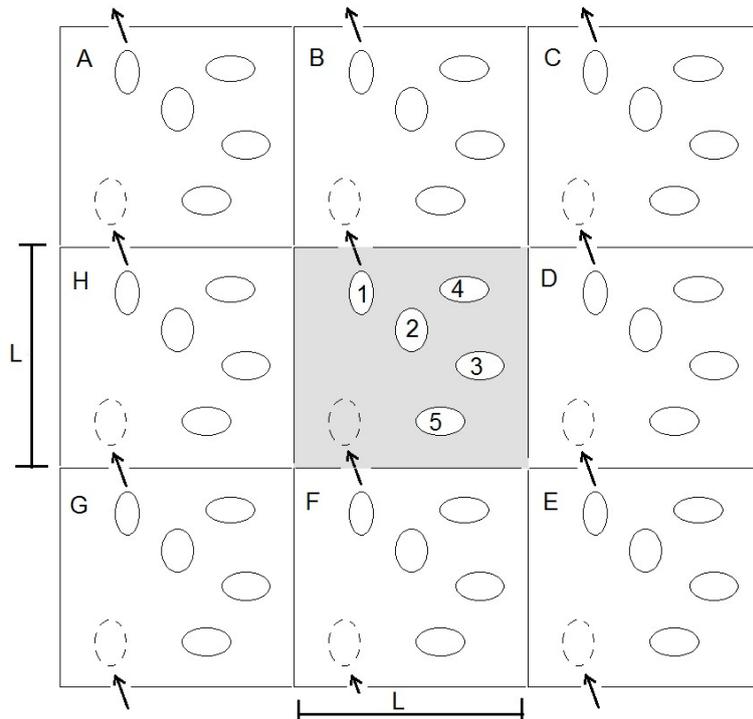


Fig. 4.3.1: Un sistema periódico bidimensional. Las moléculas pueden entrar y abandonar la caja a través de cada uno de los cuatro lados. En un sistema tridimensional, las moléculas son libres de cruzar a través de cualquiera de las seis caras del cubo.

Esto evita que existan paredes en la caja central y tampoco habrá moléculas de superficie. Esta caja simplemente forma un sistema de coordenadas conveniente para medir las coordenadas de las N moléculas. Una versión bidimensional se muestra en la Fig. 4.3.1. Cuando la partícula 1 se mueve a través de las fronteras, sus imágenes 1_A , 1_B , etc. (el subíndice indica a que caja pertenece la imagen) se mueven a través de sus fronteras correspondientes. Así la densidad de partículas en la caja central se conserva (y en el

4.4 POTENCIAL TRUNCADO

sistema completo).

No es necesario asignar coordenadas a todas las imágenes en una simulación (un número infinito de coordenadas), únicamente a las partículas de la caja central. Cuando una partícula deja la caja cruzando una de las fronteras, puede ser intercambiada por su imagen que está entrando por la cara opuesta.

Al preguntarse acerca de las propiedades de un sistema pequeño, infinitamente periódico y el sistema macroscópico al cual representa, son el mismo. Esto dependerá de dos cosas, el rango del potencial intermolecular y el fenómeno que se está investigando. Para un fluido de átomos de Lennard-Jones, es posible realizar una simulación en una caja cúbica de lado $L \simeq 6\sigma$ sin que la partícula sea capaz de sentir la simetría periódica de la red.

4.4 POTENCIAL TRUNCADO

Es necesario preguntarse qué ocurre con el cálculo de las propiedades de un sistema que está sujeto a condiciones periódicas. El espíritu de las simulaciones de Monte Carlo involucra el cálculo de la energía potencial de una configuración en particular. Consideremos cómo calcularíamos las contribuciones a la energía potencial que involucren a la molécula 1 (ver Fig. 4.4.1). Debemos incluir las interacciones entre la molécula 1 y cualquier otra molécula i en la caja de simulación. Existen $N - 1$ términos en esta suma. Sin embargo, en principio, debemos de incluir todas las interacciones entre la molécula 1 y sus imágenes i_A, i_B , etc. que viven en las cajas vecinas. Esto nos llevaría a un número infinito de términos que por supuesto en la práctica es muy complicado de calcular. Cuando tenemos una función de energía potencial de corto alcance podemos restringir la suma mediante una aproximación.

Consideremos una molécula 1 en reposo en el centro de una región que tiene el mismo tamaño y comportamiento que la caja básica de simulación (ver Fig. 4.4.1). La molécula 1 interactúa con todas las moléculas cuyos centros permanecen dentro de esta región, esto es con la imagen periódica más cercana de las otras $N - 1$ moléculas. A esto se le llama la *convención de mínima imagen*; por ejemplo, en la figura 4.4.1 la molécula 1 interactúa con las moléculas 2, 3_E, 4_E y 5_C. Esta técnica es una consecuencia natural de las condiciones periódicas y fue implementada por Metrópolis et. al.[18].

4.4 POTENCIAL TRUNCADO

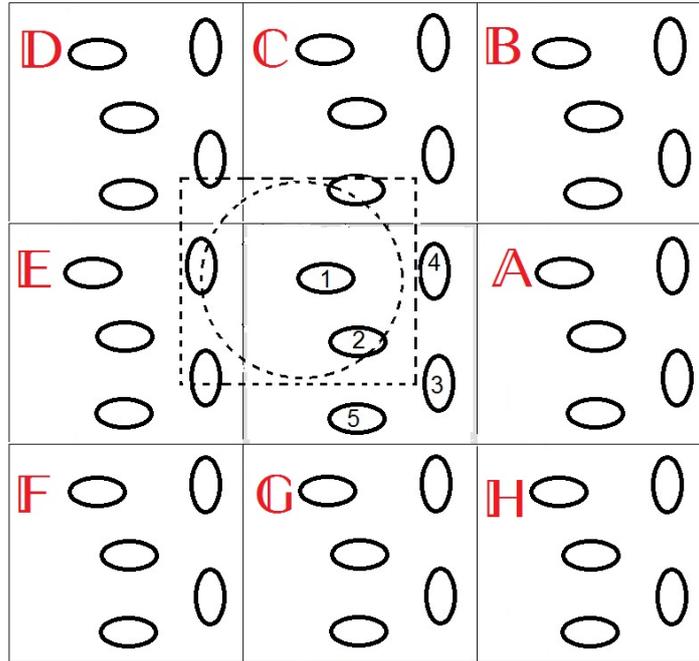


Fig. 4.4.1: Convención de mínima imagen en un sistema bidimensional.

En la convención de mínima imagen, el cálculo de la energía potencial debido a las interacciones aditivas por pares involucra $\frac{1}{2}N(N-1)$ términos. Las contribuciones más significativas al potencial y a las fuerzas provienen de las vecindades más cercanas a la molécula de interés y para fuerzas de corto alcance normalmente se aplica un corte en la esfera. Esto significa igualar el potencial $U(r)$ a cero para $r \geq r_c$, donde r_c es la distancia de corte. El círculo punteado en la Fig. 4.4.1 representa un radio de corte y en este caso las moléculas 2 y 4_E contribuyen a la fuerza ejercida sobre 1, mientras que sus centros se encuentran dentro del radio de corte, por otro lado las moléculas 3_E y 5_C no contribuyen. En una caja de simulación cúbica el número de vecinos considerados explícitamente es reducido por un factor aproximadamente de $4\pi r_c^3/3L^3$ lo cual puede ser un ahorro substancial en tiempo de cómputo. En la simulación de esferas de Lennard-Jones se utiliza un radio de corte $r_c \geq 2.5\sigma$ para garantizar que se emplea gran parte de la contribución del pozo de potencial, por supuesto las propiedades termodinámicas no son exactamente las mismas que cuando el potencial no se trunca. Es importante que el radio de corte no exceda $\frac{1}{2}L$ para la consistencia con la convención de mínima imagen.

4.5 MONTE CARLO REACTIVO

Una técnica novedosa de simulación que emplea el espíritu de las simulaciones de Monte Carlo fue desarrollada por Johnson et. al. [11] y por Smith et. al. [25] por separado, para determinar las propiedades de las reacciones químicas. Dicho método ha sido llamado en la literatura Monte Carlo Reactivo (RxMC) [4] por sus siglas en inglés. Existe un contraste de RxMC con métodos propuestos anteriormente a ellos para tratar el problema de las reacciones químicas. Dichos métodos anteriores se desarrollaron para simular reacciones químicas, pero se han reducido únicamente a reacciones que conservan el número de moléculas [22] y por lo tanto no había sido posible aplicarlos a otro tipo de reacciones en donde no se conserve dicho número.

Entonces como se mencionó previamente, este algoritmo es aplicable a reacciones que involucren un cambio en el número de moles. Además las reacciones balanceadas estequiométricamente se pueden intentar en ambas direcciones, hacia adelante y hacia atrás hasta lograr el equilibrio químico. En principio las probabilidades de transición no dependen de los potenciales químicos o de las diferencias entre los potenciales químicos de cualquier par de especies, pero se muestra que se pueden incluir para estudios más elaborados.

4.5.1 Derivación de Monte Carlo Reactivo (RxMC)

La función de partición de una mezcla de C componentes del ensamble Gran Canónico es [5],

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_C=0}^{\infty} Q(N_1, \dots, N_C, V, T) \exp \left(\beta \sum_{i=1}^C N_i \mu_i \right), \quad (41)$$

Donde N_i es el número de moléculas del tipo i , V es el volumen del sistema $\beta = 1/k_B T$, T es la temperatura, k_B es la constante de Boltzmann, $Q(\dots)$ es la función de partición canónica para la mezcla y μ_i es el potencial químico para el componente i de la mezcla. Si aproximamos Q semiclásicamente entonces obtenemos

$$\begin{aligned} \Xi = & \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_C=0}^{\infty} \int \dots \int \left[\exp \beta \sum_{i=1}^C N_i \mu_i - \sum_{i=1}^C \ln(N_i!) \right. \\ & \left. + \sum_{i=1}^C N_i \ln(q_i) - \beta \mathcal{Z} \right] \mathbf{d}\mathbf{s}^{N_1} \mathbf{d}\omega^{N_1} \dots \mathbf{d}\mathbf{s}^{N_C} \mathbf{d}\omega^{N_C} \end{aligned} \quad (42)$$

4.5 MONTE CARLO REACTIVO

donde $\mathbf{s} = \mathbf{r}/V^{1/3}$ es un conjunto de coordenadas de posición escaladas $\mathbf{s}^{N_i} \equiv \mathbf{s}_1 \dots \mathbf{s}_{N_i}$, y $\omega^{N_i} \equiv \omega_1 \dots \omega_{N_i}$ son las orientaciones de las N_i moléculas del tipo i . q_i es la función de partición de una molécula aislada del tipo i y \mathcal{U} es la energía configuracional de la mezcla. Para una buena aproximación, las q_i 's para las moléculas pueden ser inscritas como el producto de las contribuciones traslacionales e internas,

$$q_i = q_{i,t} q_{i,r} q_{i,v} q_{i,e} q_{i,n}, \quad (43)$$

donde $q_{i,t} = V/\Lambda_i^3$ es la función de partición traslacional, $\Lambda_i = h/\sqrt{2\pi m_i k_b T}$ es la longitud de onda de De Broglie, h es la constante de Planck, m_i es la masa de la molécula, T es la temperatura del sistema y $q_{i,r}$, $q_{i,v}$, $q_{i,e}$ y $q_{i,n}$ son las funciones de partición rotacional, vibracional, electrónica y nuclear respectivamente. Ahora consideremos una reacción química que involucre cualquier número de especies en la mezcla. Esto puede ser escrito como:

$$\sum_{i=1}^C \nu_i M_i = 0, \quad (44)$$

donde M_i es el símbolo químico para el componente i y ν_i es el coeficiente estequiométrico del componente i . Para una reacción dada adoptaremos la convención usual que las especies para las cuales $\nu_i < 0$ se llamen reactivos y aquellas para las cuales $\nu_i > 0$ se llamen productos. Para cualquier reacción en equilibrio podemos escribir

$$\sum_{i=1}^C \nu_i \mu_i = 0. \quad (45)$$

Los cambios en el número de partículas debido a los pasos en la reacción satisfacen la ley de conservación de la masa para el sistema, que puede ser expresada como

$$N_i = N_i^0 + \nu_i \zeta \quad (i = 1, 2, \dots, C), \quad (46)$$

donde ζ es el grado de avance de la reacción y N_i^0 es el número de moléculas de las especies i en el estado previo a la reacción. En el desarrollo de Monte Carlo reactivo ζ es entero y la eficiencia del método requiere que toma valores de ζ iguales a $+1$ o -1 .

No existe ninguna necesidad de especificar cuál es la reacción en este punto; el desarrollo sirve para cualquier reacción. Denotemos por r a un estado arbitrario inicial del sistema ($\mathbf{s}^{N_1} \omega^{N_1} \dots \mathbf{s}^{N_C} \omega^{N_C}$). La probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado r es,

$$P_r = \frac{1}{\Xi} \exp \left[\beta \sum_{i=1}^C N_i \mu_i - \sum_{i=1}^C \ln(N_i!) + \sum_{i=1}^C N_i \ln \left(\frac{V q_i}{\Lambda_i^3} \right) - \beta \mathcal{U}_r \right], \quad (47)$$

4.5 MONTE CARLO REACTIVO

donde \mathcal{U}_r es la energía configuracional del estado r . Se ha escrito explícitamente (por comodidad) la contribución traslacional de q_i para conocer la dependencia del método con el volumen y la temperatura como se verá mas adelante. Si una reacción individual se lleva a cabo en la dirección hacia adelante ($\xi = +1$) del estado r hacia un nuevo estado s , N_i cambia de acuerdo a (46) y la probabilidad de observar el nuevo estado s es,

$$P_s = \frac{1}{\Xi} \exp \left[\beta \sum_{i=1}^C (N_i + \nu_i) \mu_i - \sum_{i=1}^C \ln[(N_i + \nu_i)!] + \sum_{i=1}^C (N_i + \nu_i) \ln \left(\frac{V q_i}{\Lambda_i^3} \right) - \beta \mathcal{U}_s \right], \quad (48)$$

tomando la proporción (cociente) de P_s/P_r nos da la probabilidad de transición de una reacción inividual en la dirección hacia adelante. Si asumimos el equilibrio químico entonces obtenemos,

$$P_{r \rightarrow s} = \exp \left\{ \sum_{i=1}^C \ln \left[\frac{N_i!}{(N_i + \nu_i)!} \right] + \sum_{i=1}^C \nu_i \ln \left(\frac{V q_i}{\Lambda_i^3} \right) - \beta \delta \mathcal{U}_{r \rightarrow s} \right\}, \quad (49)$$

donde $\delta \mathcal{U}_{r \rightarrow s} = \mathcal{U}_s - \mathcal{U}_r$. El potencial químico se ha cancelado debido a la aplicación de (45). La ecuación (49) puede ser reescrita como

$$P_{r \rightarrow s}^{+1} = \exp(-\beta \delta \mathcal{U}_{r \rightarrow s}) V^{\bar{\nu}} \prod_{i=1}^C \left(\frac{q_i}{\Lambda_i^3} \right)^{\nu_i} \prod_{i=1}^C \frac{N_i^0!}{(N_i^0 + \nu_i)!}, \quad (50)$$

donde $\bar{\nu} = \sum_{i=1}^C \nu_i$ es el cambio neto en el número total de moléculas para la reacción dada por la ecuación (44). Análogamente se puede escribir la probabilidad de transición para la reacción en la dirección inversa ($\xi = -1$) obtenido,

$$P_{r \rightarrow s}^{-1} = \exp(-\beta \delta \mathcal{U}_{r \rightarrow s}) V^{-\bar{\nu}} \prod_{i=1}^C \left(\frac{q_i}{\Lambda_i^3} \right)^{-\nu_i} \prod_{i=1}^C \frac{N_i^0!}{(N_i^0 - \nu_i)!}. \quad (51)$$

Sustituyendo Λ en la ecuacion (50) se puede escribir como:

$$P_{r \rightarrow s}^{+1} = \exp(-\beta \delta \mathcal{U}_{r \rightarrow s}) V^{\bar{\nu}} \prod_{i=1}^C \left(\frac{q_i (2\pi m_i k_b T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right)^{\nu_i} \prod_{i=1}^C \frac{N_i^0!}{(N_i^0 + \nu_i)!}, \quad (52)$$

que también se puede ver de la siguiente manera,

$$P_{r \rightarrow s}^{+1} = \exp(-\beta \delta \mathcal{U}_{r \rightarrow s}) V^{\bar{\nu}} T^{\frac{3}{2}\bar{\nu}} \prod_{i=1}^C \left(\frac{q_i (2\pi m_i k_b)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right)^{\nu_i} \prod_{i=1}^C \frac{N_i^0!}{(N_i^0 + \nu_i)!}, \quad (53)$$

donde se tiene una dependencia explícita del volumen y de la temperatura del sistema.

Análogamente podemos escribir la probabilidad en sentido inverso (51),

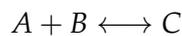
$$P_{r \rightarrow s}^{-1} = \exp(-\beta \delta \mathcal{U}_{r \rightarrow s}) V^{-\bar{\nu}} T^{-\frac{3}{2}\bar{\nu}} \prod_{i=1}^C \left(\frac{q_i (2\pi m_i k_b)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right)^{-\nu_i} \prod_{i=1}^C \frac{N_i^0!}{(N_i^0 - \nu_i)!}. \quad (54)$$

Las ecuaciones (53) y (54) servirán para modelar las reacciones químicas de gases en sólidos en la parte II de la presente tesis.

4.5.2 Principio de Le Chatelier en equilibrio químico

Si un sistema en equilibrio térmico, mecánico y químico se perturba fuera del estado de equilibrio, los cambios usualmente ocurrirán dentro del sistema para reestablecer un nuevo estado de equilibrio [24]. Por ejemplo, si al sistema se le incrementa la temperatura, el sistema no permanecerá en equilibrio químico. Si dicho sistema se encuentra aislado de los alrededores, la reacción ocurrirá de tal manera que tratará de disminuir la temperatura del sistema. Este sencillo ejemplo puede probar fácilmente si una reacción es endotérmica o exotérmica.

Casi todos los sistemas se comportan de la misma manera para todos los tipos de perturbaciones, en la tabla 4.5.1 se resumen las variaciones y los tipos de comportamiento para una reacción del tipo,



4.5 MONTE CARLO REACTIVO

Tabla 4.5.1: Principio de Le Chatelier

Variación	Comportamiento
Incremento en la cantidad de alguno de los reactivos	El equilibrio se desplaza hacia la derecha
Incremento en la cantidad de alguno de los productos	El equilibrio se desplaza hacia la izquierda
Decremento en la cantidad de alguno de los reactivos	El equilibrio se desplaza hacia la izquierda
Decremento en la cantidad de alguno de los productos	El equilibrio se desplaza hacia la derecha
Incremento de la presión del sistema	El equilibrio se desplaza hacia donde la suma de los coeficientes estequiométricos sea menor
Decremento de la presión del sistema	El equilibrio se desplaza hacia donde la suma de los coeficientes estequiométricos sea mayor
Incremento de la temperatura de una reacción exotérmica	El equilibrio se desplaza hacia la izquierda
Incremento de la temperatura de una reacción endotérmica	El equilibrio se desplaza hacia la derecha
Decremento de la temperatura de una reacción exotérmica	El equilibrio se desplaza hacia la derecha
Decremento de la temperatura de una reacción endotérmica	El equilibrio se desplaza hacia la izquierda

Parte II

MODELO Y APLICACIÓN

MODELO

5.1 DESCRIPCIÓN DEL MODELO

La absorción de gases sobre superficies sólidas se estudió haciendo uso del método mencionado anteriormente Monte Carlo Reactivo (RxMC) y el ensamble NVT . El sistema se modeló a un nivel molecular empleando el potencial de Lennard-Jones (30) para describir las interacciones entre las distintas especies. Las moléculas de las distintas especies se consideraron como esferas suaves de diámetro σ .

El sistema en el cual se aplicó el método RxMC se constituye de un caja de simulación formada por dos sólidos cristalinos de espesor Δz separados una distancia h , dichos sólidos confinan un fluido de la especie química A en un espacio de dimensiones nanométricas. Se usó la convención de mínima imagen y las condiciones periódicas a la frontera en los ejes x , y [16].

5.2 CAJA DE SIMULACIÓN

El cristal se modeló como un cristal bcc para la especie química B que confinó al fluido.

Para la especie química A se construye una caja con posiciones al azar para cada una de las moléculas con condiciones periódicas en los tres ejes x , y , z , la cual se introdujo en una simulación de Monte Carlo para el ensamble canónico con la finalidad de que el fluido alcance el equilibrio termodinámico. Para describir la reacción, escribimos la ecuación (44) como,



donde, la especie química A , que constituye al fluido, reacciona con la especie química B , que constituye al sólido, para formar a la especie química C que se ubicará dentro del

5.2 CAJA DE SIMULACIÓN

sólido (ver fig. 5.2.1). Se nota que la ecuación (55) cumple con la condición de balance detallado, es decir las reacciones pueden ocurrir en ambos sentidos hasta alcanzar el equilibrio químico.

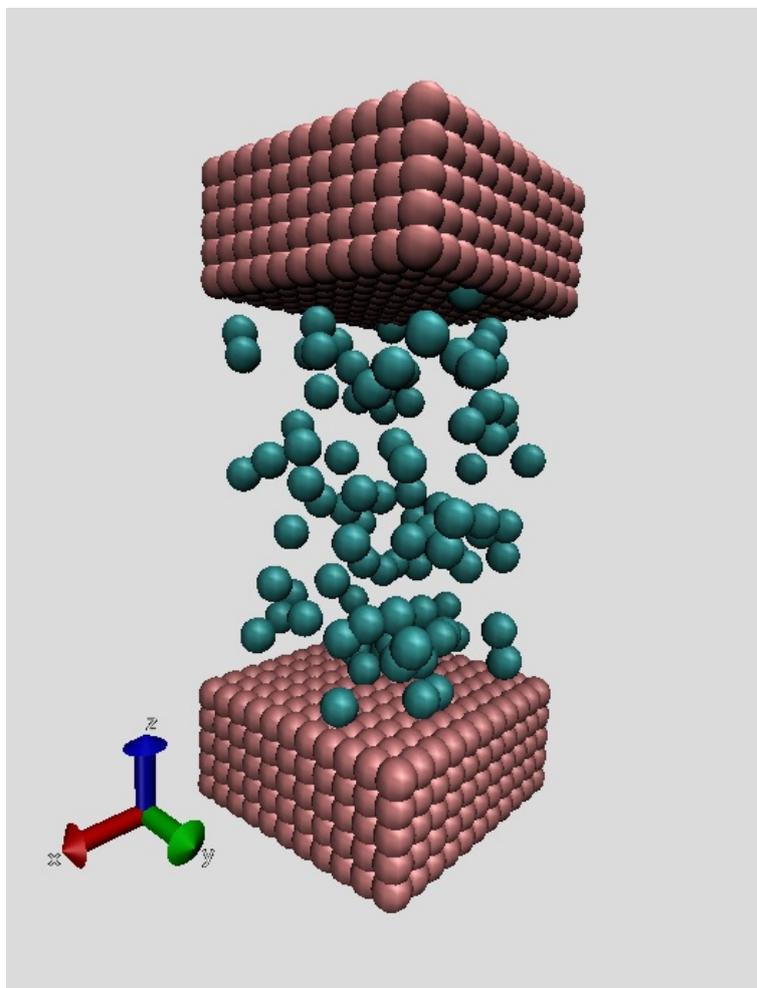


Fig. 5.2.1: Configuración inicial de la caja de simulación.

5.2.1 Aproximaciones en el modelo

Para poder implementar la técnica de simulación RxMC en el modelo se emplearon algunas aproximaciones que se enlistan a continuación:

1. Las especies químicas empleadas en el modelo se aproximaron como esferas suaves de Lennard-Jones.

5.2 CAJA DE SIMULACIÓN

2. El cristall bcc se aproximó colocando una esfera de la especie química B en cada vértice de la celda unitaria.
3. El componente químico C se aproximó con el mismo diámetro que la especie química B , esto para que no se alterara el parámetro de red de la estructura cristalina.
4. El cristal empleado no presenta vibraciones a una temperatura de $0K$.
5. Los parámetros de Lennard-Jones para la interacción entre especies distintas se aproximaron utilizando las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot.

5.2.2 Algoritmo empleado

Los pasos de Monte Carlo que se emplearon en el presente modelo se pueden describir en el algoritmo siguiente (por comodidad en la notacion, las probabilidades se escriben $P_{r \rightarrow s}^{+1} = P_{\rightarrow}, P_{r \rightarrow s}^{-1} = P_{\leftarrow}$):

1. Se elige una partícula al azar de la especie química A y se intenta un cambio de su posición inicial con probabilidad $P = \min[1, \exp(\beta\Delta U)]$.
2. Se intenta una reacción $A + B \rightarrow C$.
 - a Se eligen partículas al azar A, B .
 - b Se cambian por una molécula C en la posición de B .
 - c Se acepta la reacción con probabilidad $P = \min[1, P_{\rightarrow}]$.
3. Se intenta una reacción $C \rightarrow A + B$
 - a Se elige una partícula al azar C .
 - b Se cambian por una molécula B en la posición de C y una molécula A en el fluido.
 - c Se acepta la reacción con probabilidad $P = \min[1, P_{\leftarrow}]$.

Por cada paso 1 se hacen 10 intentos de los pasos 2 y 3, pues se verificó que este número de pasos es el mínimo para alcanzar tanto el equilibrio químico como el termodinámico.

6

APLICACIÓN DEL MODELO

6.1 POTENCIAL DE LENNARD-JONES

Como ya se mencionó anteriormente, la expresión que se empleó para el potencial de interacción entre dos partículas es precisamente el potencial de Lennard-Jones,

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (56)$$

donde $r = r_{ij} = r_i - r_j$.

Los parámetros de Lennard-Jones para los elementos y las moléculas de interés son los reportados en la tabla 6.1.1.

Tabla 6.1.1: Parámetros de especies iguales [6], [2], [13], [8].

Interacción	$\epsilon/k_b[K]$	$\sigma[nm]$
$CO_2 \leftrightarrow CO_2$	236.1	0.375
$Li \leftrightarrow Li$	83.040	0.151
$C \leftrightarrow C$	28.130	0.276
$O \leftrightarrow O$	78.180	0.295

Se resuelven los dos casos de interés para $V(r)$. El caso en que interaccionen las moléculas $CO_2 \leftrightarrow Li_2CO_3$ y también el caso en que interaccionen las moléculas $CO_2 \leftrightarrow Li_2O$.

6.1 POTENCIAL DE LENNARD-JONES

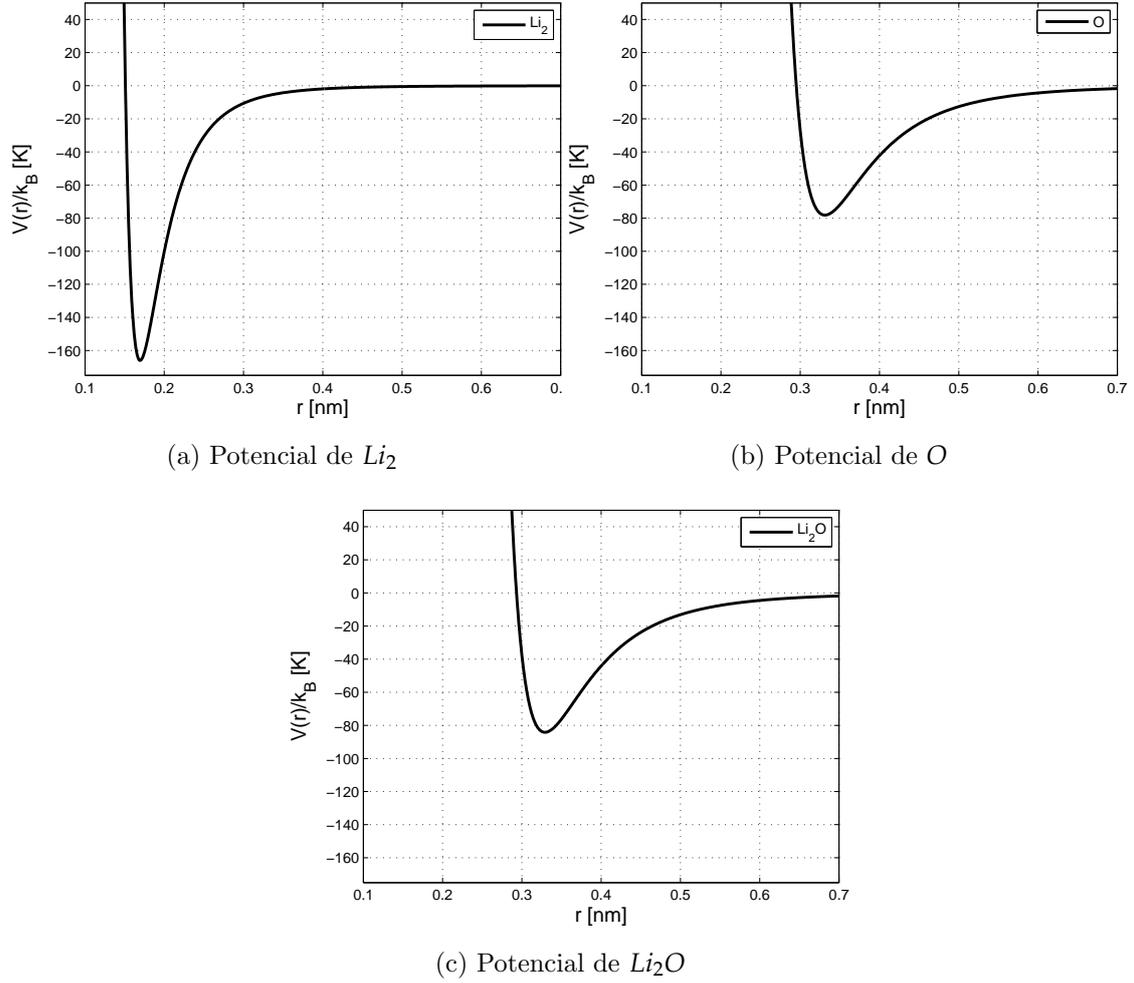


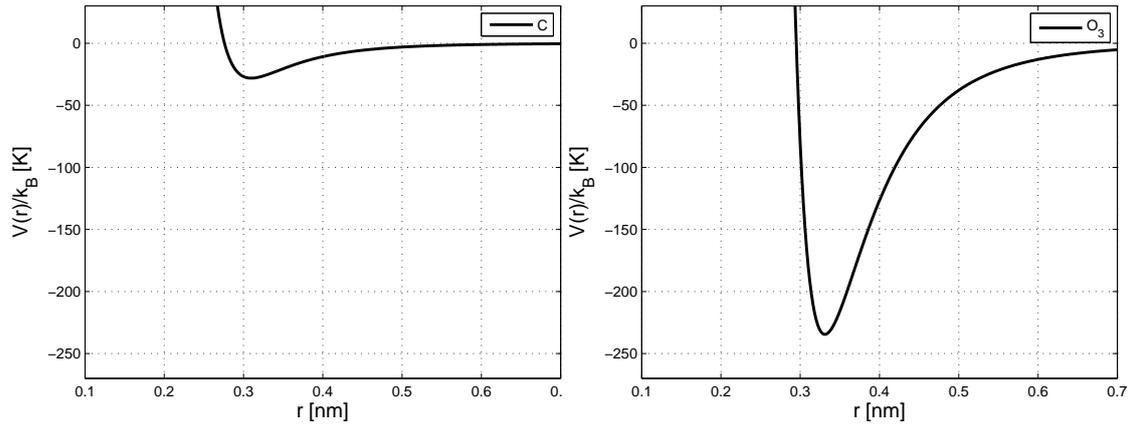
Fig. 6.1.1: Potenciales de Lennard-Jones

Para esto se deben construir primero los potenciales de Li_2O y Li_2CO_3 separadamente como se muestra en la figura 6.1.1a y 6.1.1b para el Li_2O y como en la figura 6.1.1a, 6.1.2a y 6.1.2b para el Li_2CO_3 , esto es la suma de las interacciones individuales,

$$V_{Li_2O} = 2V_{Li} + V_O. \quad (57)$$

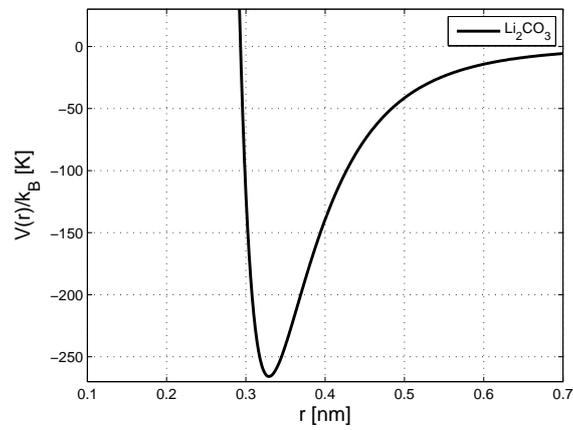
$$V_{Li_2CO_3} = 2V_{Li} + V_C + 3V_O, \quad (58)$$

6.1 POTENCIAL DE LENNARD-JONES



(a) Potencial de C

(b) Potencial de O_3



(c) Potencial de Li_2CO_3

Fig. 6.1.2: Potenciales de Lennard-Jones

6.1 POTENCIAL DE LENNARD-JONES

Se sabe que el valor de r para el cual el potencial de Lennard-Jones se hace cero es precisamente el valor de σ . Entonces para poder obtener σ_{Li_2O} y $\sigma_{Li_2CO_3}$ (ver fig. 6.1.3 y fig. 6.1.4) se resuelven (57) y (58) individualmente, i.e.

$$V(r)_{Li_2O} = 0. \quad (59)$$

$$V(r)_{Li_2CO_3} = 0, \quad (60)$$

Así mismo para conocer el valor de ϵ se tiene que encontrar el punto mínimo del potencial, por lo tanto se resuelve,

$$\frac{dV(r)_{Li_2CO_3}}{dr} = 0, \quad (61)$$

$$\frac{dV(r)_{Li_2O}}{dr} = 0. \quad (62)$$

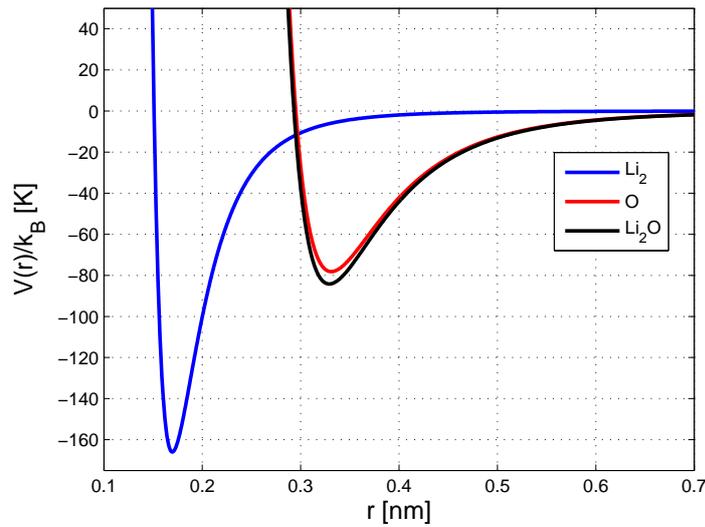


Fig. 6.1.3: Potencial de Li_2O

De esta manera los valores encontrados se reportan en la tabla 6.1.2, para las moléculas deseadas.

Para poder calcular el potencial de interacción entre dos especies distintas se utilizan las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot [LB],

6.1 POTENCIAL DE LENNARD-JONES

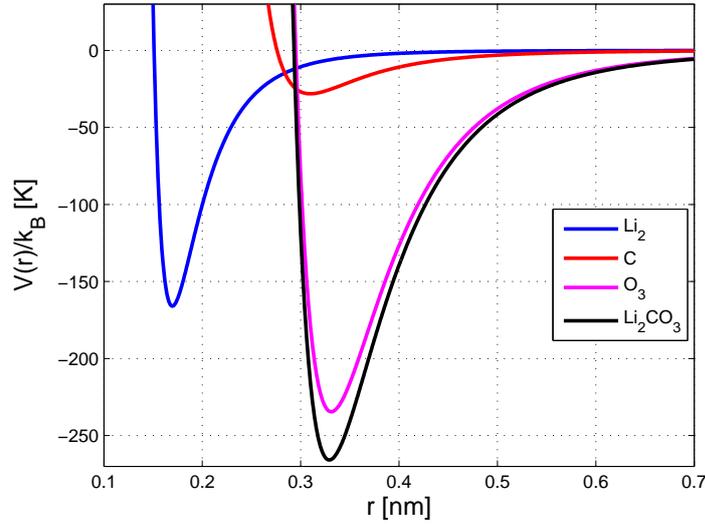


Fig. 6.1.4: Potencial de Li_2CO_3

Tabla 6.1.2: Parámetros calculados mediante suma de potenciales

Interacción	$\epsilon/k_b [K]$	$\sigma [nm]$
$Li_2O \leftrightarrow Li_2O$	84.2104	0.2931
$Li_2CO_3 \leftrightarrow Li_2CO_3$	265.878	0.293219

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad (63)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad (64)$$

donde la expresión (63) da precisamente el nuevo tamaño (diámetro) de la molécula, considerando a ambas especies como una nueva esfera y (64) da el valor de la energía en el mínimo del potencial (56).

Entonces mediante las reglas de mezclado de [LB] (63), (64) se calculan las interacciones entre cada par de especies distintas.

6.2 ESTRUCTURA DEL SÓLIDO Li_2O .

$$\sigma_{CO_2 \leftrightarrow Li_2O} = \frac{0.375 + 0.2931}{2} = 0.3341, \quad (65)$$

$$\epsilon_{CO_2 \leftrightarrow Li_2O} = \sqrt{(236.1)(84.2104)} = 141.004. \quad (66)$$

Ahora se determina la interacción con el oxígeno

$$\sigma_{CO_2 \leftrightarrow Li_2CO_3} = \frac{0.375 + 0.2932}{2} = 0.3341, \quad (67)$$

$$\epsilon_{CO_2 \leftrightarrow Li_2CO_3} = \sqrt{(236.1)(265.878)} = 250.547, \quad (68)$$

y por último la interacción con el carbono

$$\sigma_{Li_2O \leftrightarrow Li_2CO_3} = \frac{0.293196 + 0.293219}{2} = 0.293208, \quad (69)$$

$$\epsilon_{Li_2O \leftrightarrow Li_2CO_3} = \sqrt{(84.2104)(265.878)} = 149.632. \quad (70)$$

Tabla 6.1.3: Parámetros de especies distintas

Interacción	$\epsilon/k_b [K]$	$\sigma [nm]$
$CO_2 \leftrightarrow Li_2O$	141.004	0.3341
$CO_2 \leftrightarrow Li_2CO_3$	250.547	0.3341
$Li_2O \leftrightarrow Li_2CO_3$	149.632	0.293208

En la tabla 6.1.3 se resumen todas las interacciones de interés para el modelo que se desarrolla a continuación.

6.2 ESTRUCTURA DEL SÓLIDO Li_2O .

Se considera al sólido como una estructura cristalina BCC como en la figura 6.2.1. En cada vértice y en el centro del cuerpo se encuentra una molécula de Li_2O . Por lo tanto para construir la estructura se tiene que calcular la distancia que hay entre dos pares de moléculas colocadas en dos vértices contiguos. A esta distancia se le llama el parámetro de red a_0 , que está dado por,

6.3 UNIDADES REDUCIDAS

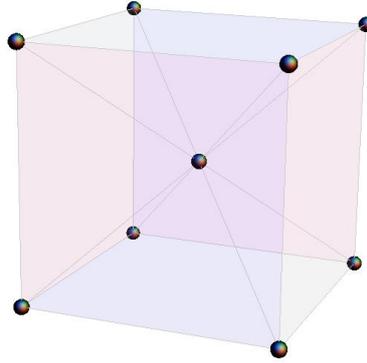


Fig. 6.2.1: Estructura cúbica centrada en el cuerpo.

$$a_0 = \frac{4R}{\sqrt{3}}, \quad (71)$$

donde R , es el radio de la molécula dado de la siguiente manera,

$$R = \frac{\sigma_{Li_2O \leftrightarrow Li_2O}}{2}. \quad (72)$$

Sustituyendo (72) en (71) tenemos que,

$$a_0 = \frac{4\sigma_{Li_2O \leftrightarrow Li_2O}}{2\sqrt{3}}. \quad (73)$$

$$a_0 = 0.338554 \text{ nm}, \quad (74)$$

es el parámetro de red para nuestro sólido.

6.3 UNIDADES REDUCIDAS

Debido a que las moléculas interactúan por pares según el potencial (56), estas interacciones pueden quedar especificadas por los parámetros σ y ϵ que hemos venido calculando. Para facilitar el cálculo numérico es necesario emplear unidades reducidas puesto que las propiedades estáticas y dinámicas del potencial de Lennard-Jones permanecen invariablemente determinadas.

6.3 UNIDADES REDUCIDAS

$$\text{densidad} \quad \rho^* = \rho\sigma^3, \quad (75)$$

$$\text{volumen} \quad V^* = \frac{V}{\sigma^3}, \quad (76)$$

$$\text{temperatura} \quad T^* = k_B T / \epsilon, \quad (77)$$

$$\text{presión} \quad P^* = P\sigma^3 / \epsilon, \quad (78)$$

$$\text{energía} \quad E^* = E / \epsilon, \quad (79)$$

donde se emplea un asterisco en el superíndice para denotar una cantidad reducida.

De igual manera se emplea a la masa del CO_2 como parámetro para reducir al resto de las masas,

$$m_{\text{CO}_2}^* = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_2}}, \quad (80)$$

$$m_{\text{Li}_2\text{O}}^* = \frac{m_{\text{Li}_2\text{O}}}{m_{\text{CO}_2}}, \quad (81)$$

$$m_{\text{Li}_2\text{CO}_3}^* = \frac{m_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{CO}_2}}. \quad (82)$$

En la tabla 6.3.1 se reportan las masas de las moléculas que forman al sistema.

Tabla 6.3.1: Masas moleculares y masas reducidas

Moléculas	$m[\text{g/mol}]$	m^*
CO_2	44.0095	1
Li_2O	29.88	0.6790
Li_2CO_3	73.89	1.6790

6.3.1 Parámetros σ y ϵ reducidos.

Para reducir las unidades en términos de σ y ϵ se utilizan los valores reportados para el CO_2 en la tabla 6.1.1 y se muestran a continuación en la tabla 6.3.2:

6.3 UNIDADES REDUCIDAS

Tabla 6.3.2: Parámetros reducidos

Interacción	ϵ^*	σ^*
$\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$	1.0	1.0
$\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}$	0.597221	0.890928
$\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$	1.06119	0.89095
$\text{Li}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}$	0.356673	0.781856
$\text{Li}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$	1.12612	0.781917
$\text{Li}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$	0.633765	0.781887

De igual forma se tiene para el parámetro de red (74) reducido:

$$a_0^* = \frac{a_0}{\sigma_{\text{CO}_2}} = 0.90281. \quad (83)$$

Por último se detallan a continuación las distribuciones de probabilidad (53) y (54) para modelar reacciones químicas del tipo $A + B \leftrightarrow C$,

$$P_{A+B \rightarrow C} = \exp[-\beta\delta\mathcal{U}_{A+B \rightarrow C}] \left(\frac{q_A q_B}{q_C}\right)^{-1} \left(\frac{2\pi k_B}{h^2}\right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{m_A m_B}{m_C}\right)^{-\frac{3}{2}} \frac{N_A N_B}{N_C + 1} V^{-1} T^{-\frac{3}{2}} \quad (84)$$

y

$$P_{C \rightarrow A+B} = \exp[-\beta\delta\mathcal{U}_{C \rightarrow A+B}] \left(\frac{q_A q_B}{q_C}\right) \left(\frac{2\pi k_B}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_A m_B}{m_C}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{N_C}{(N_A + 1)(N_B + 1)} V T^{\frac{3}{2}}. \quad (85)$$

Estas nuevas densidades de probabilidad sirven para modelar las reacciones químicas de interés. Las probabilidades (84) y (85) son las probabilidades de aceptación de que una reacción ocurra, donde A , B son los reactivos y C es el producto.

Como se mencionó anteriormente es necesario emplear unidades reducidas para facilitar el cálculo numérico. Por lo tanto al sustituir (76) y (77) en (84) se escribe como:

6.3 UNIDADES REDUCIDAS

$$\begin{aligned}
 P_{A+B \rightarrow C} &= \exp[-\beta \delta \mathcal{U}_{A+B \rightarrow C}] \left(\frac{q_A q_B}{q_C} \right)^{-1} \left(\frac{2\pi k_B}{h^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{m_A m_B^*}{m_C^*} \right)^{-\frac{3}{2}} \\
 &\times \frac{N_A N_B}{N_C + 1} (\sigma_A V^*)^{-1} \left(\frac{\epsilon_A T^*}{k_B} \right)^{-\frac{3}{2}}.
 \end{aligned} \tag{86}$$

Asi mismo para la probabilidad (85) se tiene,

$$\begin{aligned}
 P_{C \rightarrow A+B} &= \exp[-\beta \delta \mathcal{U}_{C \rightarrow A+B}] \left(\frac{q_A q_B}{q_C} \right) \left(\frac{2\pi k_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_A m_B^*}{m_C^*} \right)^{\frac{3}{2}} \\
 &\times \frac{N_C}{(N_A + 1)(N_B + 1)} (\sigma_A V^*) \left(\frac{\epsilon_A T^*}{k_B} \right)^{\frac{3}{2}}.
 \end{aligned} \tag{87}$$

La probabilidad (86), se refiere a que la especie química A y la especie química B reaccionarán para transformarse en la especie química C , esto es $A + B \rightarrow C$, que en la presente tesis la especie química A es CO_2 , la especie química B es Li_2O y la especie química C es Li_2CO_3 . Donde m_A , m_B y m_C son las masas del CO_2 , Li_2O y Li_2CO_3 respectivamente y N_A , N_B y N_C son el número de moléculas de CO_2 , Li_2O y Li_2CO_3 que existen en el sistema. La probabilidad (87) se refiere a la reacción en el sentido inverso, es decir $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$.

Definiendo un factor Γ como:

$$\Gamma = \left(\frac{q_A q_B \sigma_A}{q_C} \right)^{-1} \left(\frac{2\pi \epsilon_A}{h^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{m_A m_B^*}{m_C^*} \right)^{-\frac{3}{2}}, \tag{88}$$

se pueden reescribir las probabilidades anteriores de manera que se reduzcan las expresiones, donde $P_{\rightarrow} \equiv P_{A+B \rightarrow C}$, $P_{\leftarrow} \equiv P_{C \rightarrow A+B}$, $\delta \mathcal{U}_{\rightarrow} \equiv \delta \mathcal{U}_{A+B \rightarrow C}$, $\delta \mathcal{U}_{\leftarrow} \equiv \delta \mathcal{U}_{C \rightarrow A+B}$, $\sigma_A \equiv \sigma_{\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2}$ y $\epsilon_A \equiv \epsilon_{\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2}$, entonces tenemos:

$$P_{\rightarrow} = \exp[-\beta \delta \mathcal{U}_{\rightarrow}] \Gamma \frac{N_A N_B}{N_C + 1} (V^*)^{-1} (T^*)^{-\frac{3}{2}}, \tag{89}$$

y para la probabilidad (87),

$$P_{\leftarrow} = \exp[-\beta \delta \mathcal{U}_{\leftarrow}] \Gamma^{-1} \frac{N_C}{(N_A + 1)(N_B + 1)} (V^*) (T^*)^{\frac{3}{2}}. \tag{90}$$

RESULTADOS

En esta sección se muestran los resultados de las simulaciones para dos sistemas S1 y S2 con la misma estructura del sólido a distintas densidades iniciales de CO_2 . Se comparan los dos sistemas que tienen las mismas dimensiones en los ejes x , y y z . Los sólidos que se encuentran en los extremos de la caja en el eje z son simétricos y cada uno de ellos tiene la misma cantidad de partículas iniciales.

Las simulaciones se realizaron sin considerar las interacciones que existen entre las moléculas localizadas dentro del sólido. Al calcular la energía total del sólido, ésta sería la misma en cada paso que no ocurra una reacción y únicamente existirían variaciones de \mathcal{U} debido a la reacción de una molécula de CO_2 con una molécula de Li_2O . Al crearse una molécula de Li_2CO_3 en el punto de la red donde existía una molécula de Li_2O es evidente que la energía total del sólido será distinta debido a las interacciones de Lennard-Jones con las moléculas vecinas.

El cálculo de $\delta\mathcal{U}$ debido a esta reacción arroja una contribución muy poco significativa, pero no menos importante. Para poder comprender el comportamiento del modelo se puede prescindir en principio de dicha contribución para ahorrar tiempo de cómputo, aunque no se olvida que es importante considerar dichas contribuciones para tener un modelo más apegado a la realidad.

7.1 SISTEMA 1 (S1)

El sistema S1 consta de un número total de moléculas $N_t = N_{\text{CO}_2} + N_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 2652$, donde el número de moléculas de $\text{CO}_2 = 1200$ y el número de moléculas de $\text{Li}_2\text{O} = 1452$. La densidad del CO_2 contenido entre las paredes es $\rho = 33.98 \text{Kg}/\text{m}^3$ ($\rho^* = 0.0245$) y la presión inicial en el eje z es $P = 1.77 \text{MPa}$ ($P^* = 0.02875$).

7.1 SISTEMA 1 (S1)

El sistema es sometido a un número total de 7000 ciclos divididos en 7 bloques de 1000 ciclos cada uno, esto es con la finalidad de obtener los promedios por cada bloque y así monitorear el sistema hasta que alcance el equilibrio químico, con *equilibrio químico* nos referimos al estado en el cual el sistema alcanza la estabilidad y sólo presenta pequeñas fluctuaciones. Las corridas se realizaron en un intervalo de temperaturas $A = [300K, 940K]$ con incrementos $\Delta T = 80K$ a partir de $T_i = 300K$. Las temperaturas inicial y final en unidades reducidas son $T_i^* = 1.2706$ y $T_f^* = 3.981$ respectivamente y $\Delta T^* = 0.338$. Las simulaciones se realizaron en este intervalo de temperaturas con la finalidad de conocer el comportamiento en la región de interés experimental.

7.1.1 Curvas de Absorción de Li_2CO_3 (S1)

En las siguientes curvas se muestra el porcentaje de Li_2CO_3 que existe dentro del sólido cuando el sistema ha llegado al equilibrio químico, como ya se mencionó anteriormente esto se refiere a que no ocurren reacciones químicas en ninguna dirección. El porcentaje graficado se calcula promediando el porcentaje de partículas que se han creado en cada uno de los bloques, esto se realiza contando cuantas partículas de Li_2CO_3 hay dentro del sólido en cada uno de los bloques.

En la Tabla 7.1.1 se reportan los porcentajes de Li_2CO_3 que se han creado dentro del sólido para la temperatura inicial ($T_i = 300K$) y final ($T_f = 940K$) así como el porcentaje máximo para cada uno de los factores Γ . Las figuras 7.1.1a, 7.1.1b y 7.1.1c presentan las curvas de absorción para distintos factores Γ .

Tabla 7.1.1: Porcentajes de Li_2CO_3

Γ	%(300K)	%(940K)	% _{max}
4000	74.0	76.0	78.2 (620K)
2000	71.3	72.9	76.1 (380K)
1000	68.3	67.1	70.9 (700K)
500	63.5	59.8	68.4 (460K)
300	63.5	54.1	64.5 (380K)
100	51.7	38.6	52.6 (380K)
50	45.0	27.9	45.0 (300K)
20	32.7	15.7	32.7 (300K)

7.1 SISTEMA 1 (S1)

En la figura 7.1.1a se pueden observar las curvas de absorción para tres factores, $\Gamma = 4000$, $\Gamma = 2000$ y $\Gamma = 1000$. Se hace evidente un comportamiento muy similar del sistema para estos tres factores, existiendo únicamente una diferencia de alrededor de 2 % entre la absorción inicial y final para cada una de las curvas. En la fig 7.1.1b se muestran tres factores de Γ en donde $\Gamma = 1000$ se grafica como una curva de referencia con respecto a la gráfica anterior. Para valores de $\Gamma = 500$ y $\Gamma = 300$ se observa una desorción de Li_2CO_3 como se reporta en la Tabla 7.1.1, aproximadamente de 4 % para la segunda curva y más de 9 % para la tercer curva con respecto a la absorción inicial de cada una de ellas. La gráfica 7.1.1c muestra los valores menores de Γ para los cuales es mas notoria una desorción a temperaturas altas con respecto a la temperatura inicial. La desorción para estos factores de Γ cuando el sistema ha llegado a la temperatura final es más de 13 % con respecto a la temperatura inicial.

Es evidente que el sistema tiene una dependencia directa con el factor Γ , que explícitamente se muestra en las probabilidades de reacción del algoritmo de Monte Carlo empleado. Para valores de $\Gamma \geq 1000$ el sistema presenta una buena absorción de CO_2 y lo mantiene dentro del sólido sin que ocurran reacciones en el sentido inverso, es decir $Li_2CO_3 \rightarrow CO_2 + Li_2O$. Para valores de Γ entre 500 y 300 el sistema sigue presentando una buena absorción de CO_2 sin que sea muy significativa la desorción a $T = 940K$ con respecto a las temperaturas cercanas a 300K. Para valores de $\Gamma \leq 100$ el sistema es muy sensible a que ocurran reacciones en sentido inverso, aunque presenta una buena absorción inicial para los tres factores, rápidamente pierde Li_2CO_3 cuando la temperatura aumenta.

7.1 SISTEMA 1 (S1)

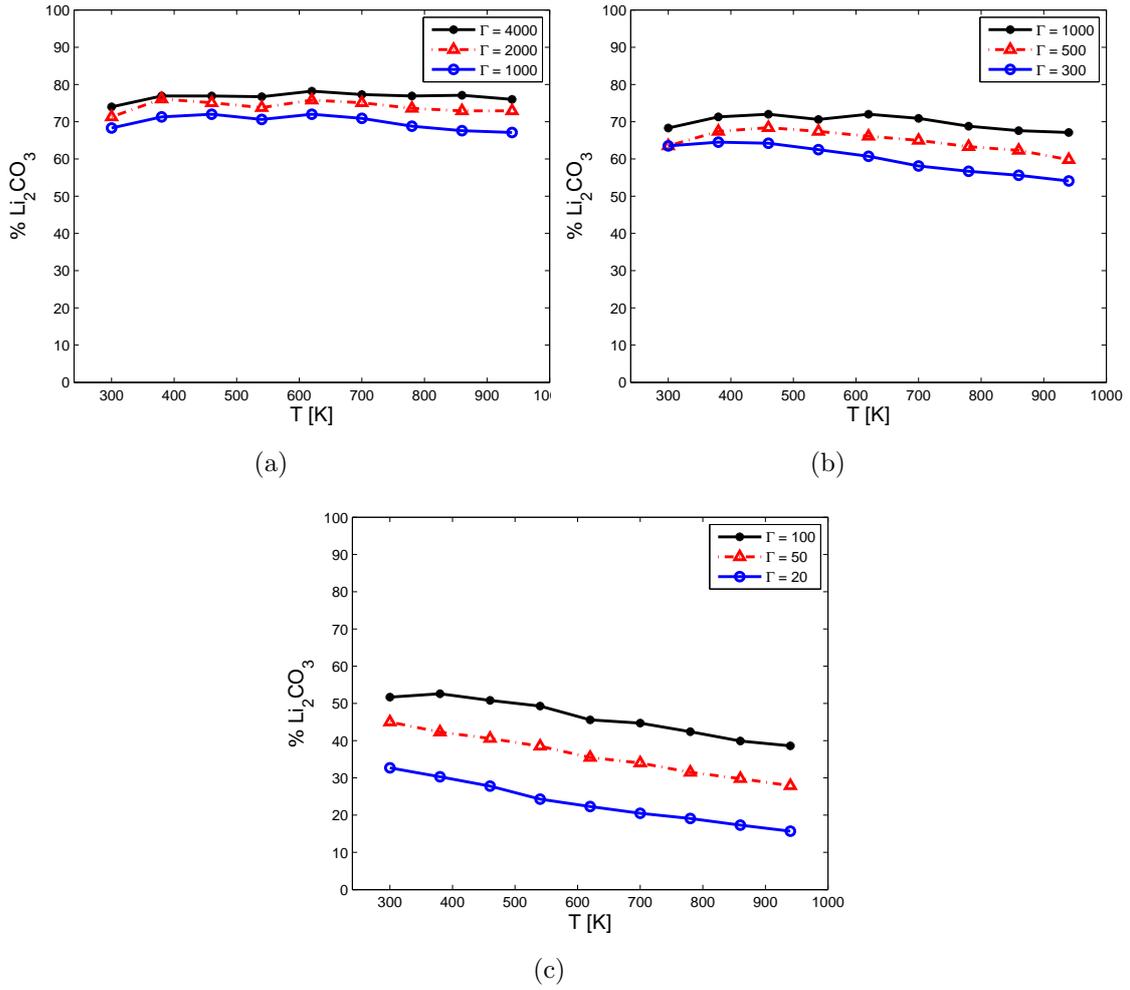


Fig. 7.1.1: Porcentaje de Li_2CO_3 dentro del sólido para distintos valores de Γ

7.1 SISTEMA 1 (S1)

7.1.2 Curvas de CO_2 restante (S1)

En las siguientes curvas se muestra el porcentaje de CO_2 que resta entre las dos paredes para cada una de las temperaturas a las cuales se realizan las corridas. Se reportan los promedios obtenidos al finalizar la simulación. Las figuras 7.1.2a, 7.1.2b y 7.1.2c son complementarias a las curvas de absorción desplegadas en la sección anterior. Se puede observar que los porcentajes que restan de CO_2 no corresponden a los porcentajes de Li_2CO_3 que falta para cubrir la totalidad del sólido, pero se mantienen los comportamientos. Esto muestra que en el sistema por cada una de las moléculas de CO_2 que se elige al azar y pasa la prueba de aceptación de las probabilidades de reacción, se transforma en una molécula de Li_2CO_3 dentro del sólido.

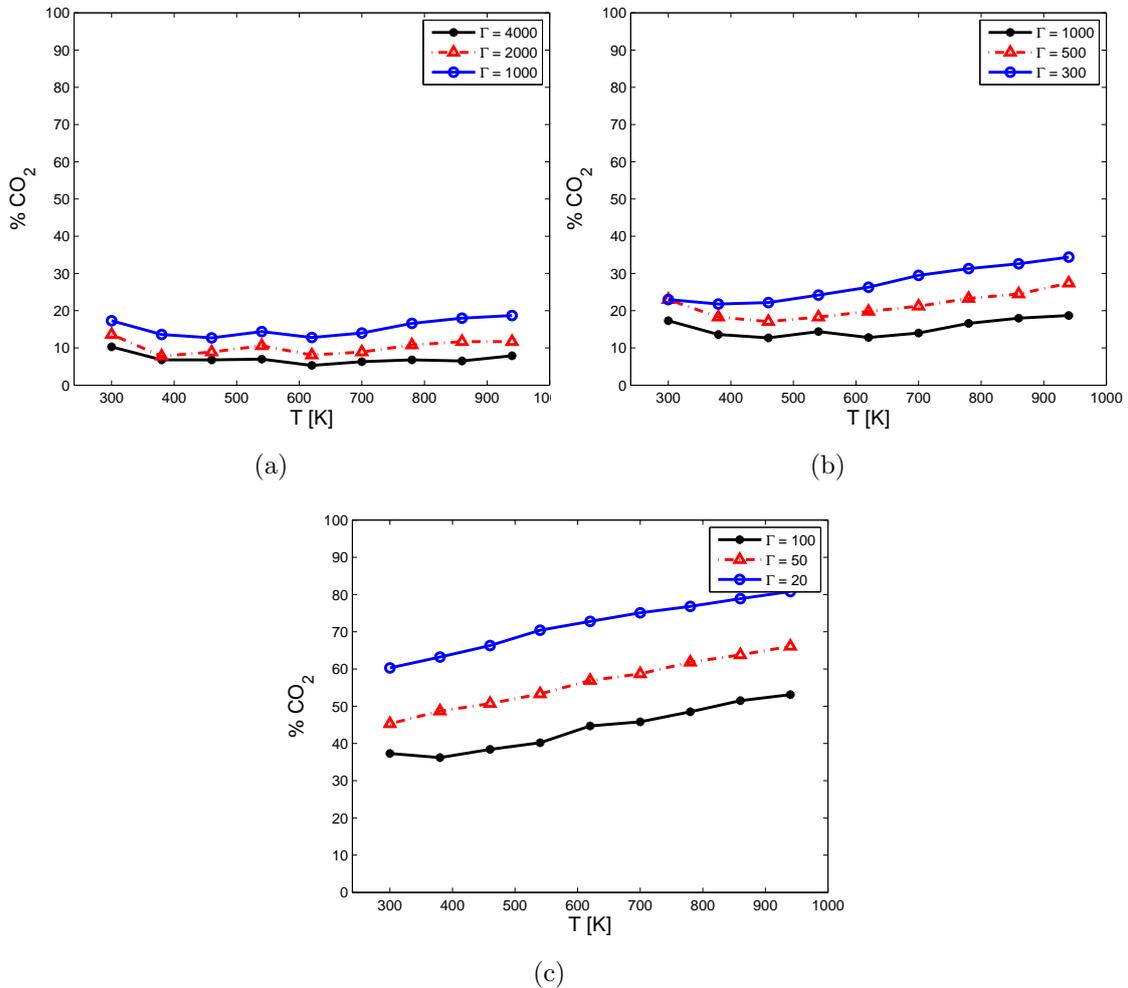


Fig. 7.1.2: Porcentaje de CO_2 dentro del sólido para distintos valores de Γ

7.2 SISTEMA 2 (S2)

7.2 SISTEMA 2 (S2)

El sistema 2 consta de un número total de moléculas $N_t = N_{CO_2} + N_{Li_2CO_3} = 3052$, donde el número de moléculas de $CO_2 = 1600$ y el número de moléculas de $Li_2O = 1452$. La densidad del CO_2 contenido entre las paredes es $\rho = 45.32 \text{Kg}/m^3$ ($\rho^* = 0.0327$) y la presión inicial en el eje z es $P = 2.29 \text{MPa}$ ($P^* = 0.0372$).

El sistema es sometido de igual forma a un número total de 7000 ciclos divididos en 7 bloques de 1000 ciclos cada uno. La corridas se realizaron en el mismo intervalo de temperaturas $A = [300K, 940K]$ con incrementos $\Delta T = 80K$. Las temperaturas inicial y final en unidades reducidas son $T_0^* = 1.2706$ y $T_f^* = 3.981$ respectivamente y $\Delta T^* = 0.338$.

7.2.1 Curvas de Absorción de Li_2CO_3 (S2)

A continuación se muestra en las curvas el porcentaje de Li_2CO_3 que existe dentro del sólido cuando el sistema ha llegado al equilibrio químico para el sistema S2.

En la Tabla 7.2.1 se reportan los porcentajes de Li_2CO_3 que se han creado dentro del sólido en el sistema S2 para la temperatura inicial ($T_i = 300K$) y final ($T_f = 940K$) así como el porcentaje máximo para cada uno de los factores Γ . Las figuras 7.2.1a, 7.2.1b y 7.2.1c presentan las curvas de absorción para distintos factores Γ

Tabla 7.2.1: Porcentajes de Li_2CO_3

Γ	%(300K)	%(940K)	% _{max}
4000	96.3	91.0	96.3 (300K)
2000	93.9	86.7	93.9 (300K)
1000	91.3	80.4	91.3 (300K)
500	85.7	72.0	85.7 (300K)
300	81.7	65.3	81.7 (300K)
100	67.7	47.0	67.7 (300K)
50	57.6	35.2	57.6 (300K)
20	40.4	19.9	40.4 (300K)

En la figura 7.2.1a se muestran las curvas de absorción para $\Gamma = 4000$, $\Gamma = 2000$ y $\Gamma = 1000$ donde se puede observar que existe absorción mayor a 90 % para los tres

7.2 SISTEMA 2 (S2)

factores, haciéndose evidente una rápida pérdida de Li_2CO_3 . Todas las curvas muestran que la mayor absorción ocurre en la temperatura inicial. El porcentaje perdido para $\Gamma = 4000, 2000$ es mayor a 6 % y poco más de 10 % para $\Gamma = 1000$ cuando se llega a la temperatura final. Nuevamente se grafica $\Gamma = 1000$ en la figura 7.2.1b como una referencia para observar el comportamiento del sistema, donde llega a ser más notoria la pérdida de Li_2CO_3 cuando la temperatura va en aumento, siendo para $\Gamma = 500, 300$ mayor a 13 %. Para los factores $\Gamma \leq 100$ mostrados en la figura 7.2.1c, la pérdida de Li_2CO_3 es aún mayor, notándose que el sistema es completamente favorable a que ocurran reacciones de desorción.

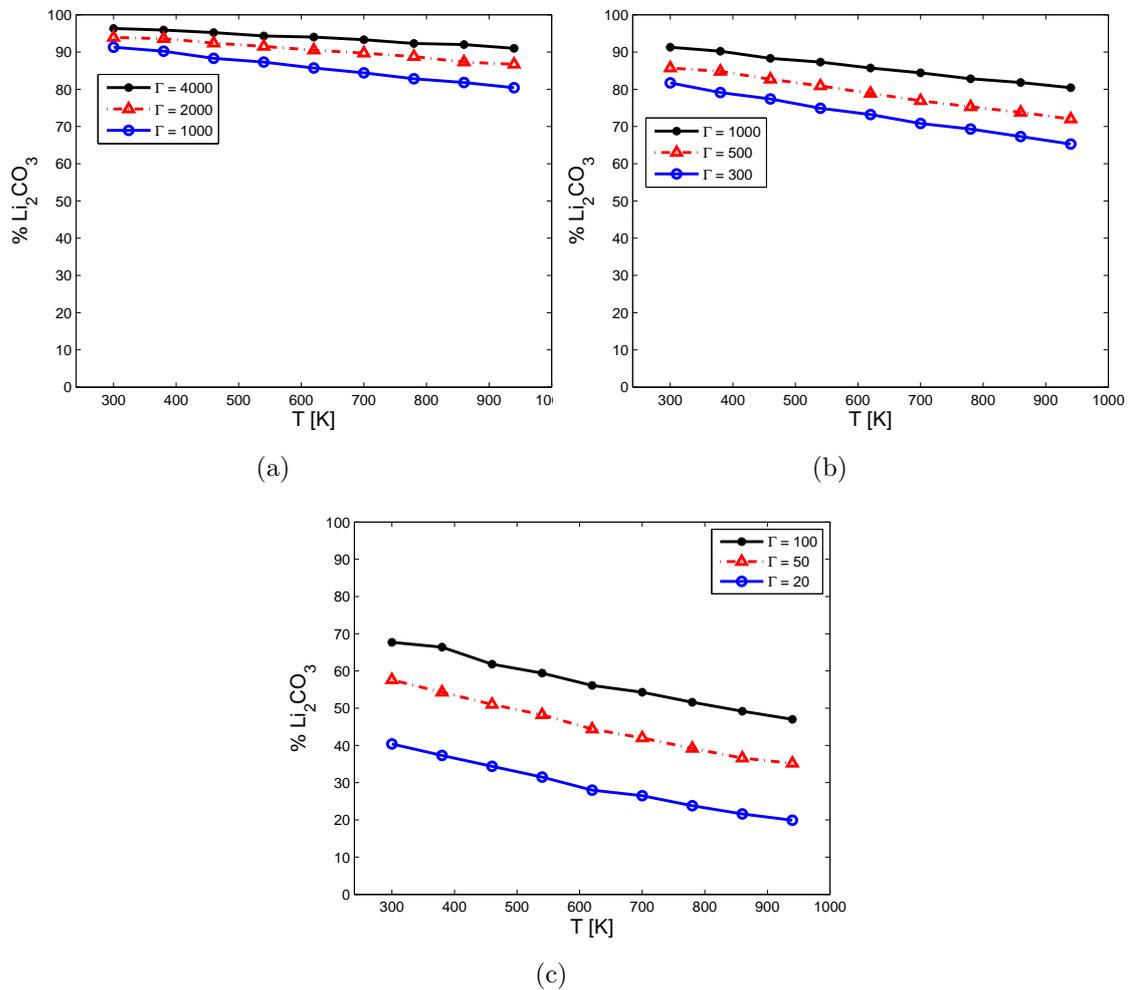


Fig. 7.2.1: Porcentaje de Li_2CO_3 dentro del sólido para distintos valores de Γ

7.2 SISTEMA 2 (S2)

7.2.2 Curvas de CO_2 restante (S2)

Nuevamente se muestra el porcentaje de CO_2 que resta entre las dos paredes para cada una de las temperaturas a las cuales se realizan las corridas. Se reportan los promedios obtenidos al finalizar la simulación. Se reafirma que las curvas son complementarias a las reportadas en la sección anterior, dado que siguen el mismo comportamiento, en ellas se puede observar nuevamente que cada molécula de CO_2 que desaparece en la caja y pasa la prueba de probabilidad de reacción, se transforma en una molécula de Li_2CO_3 dentro del sólido.

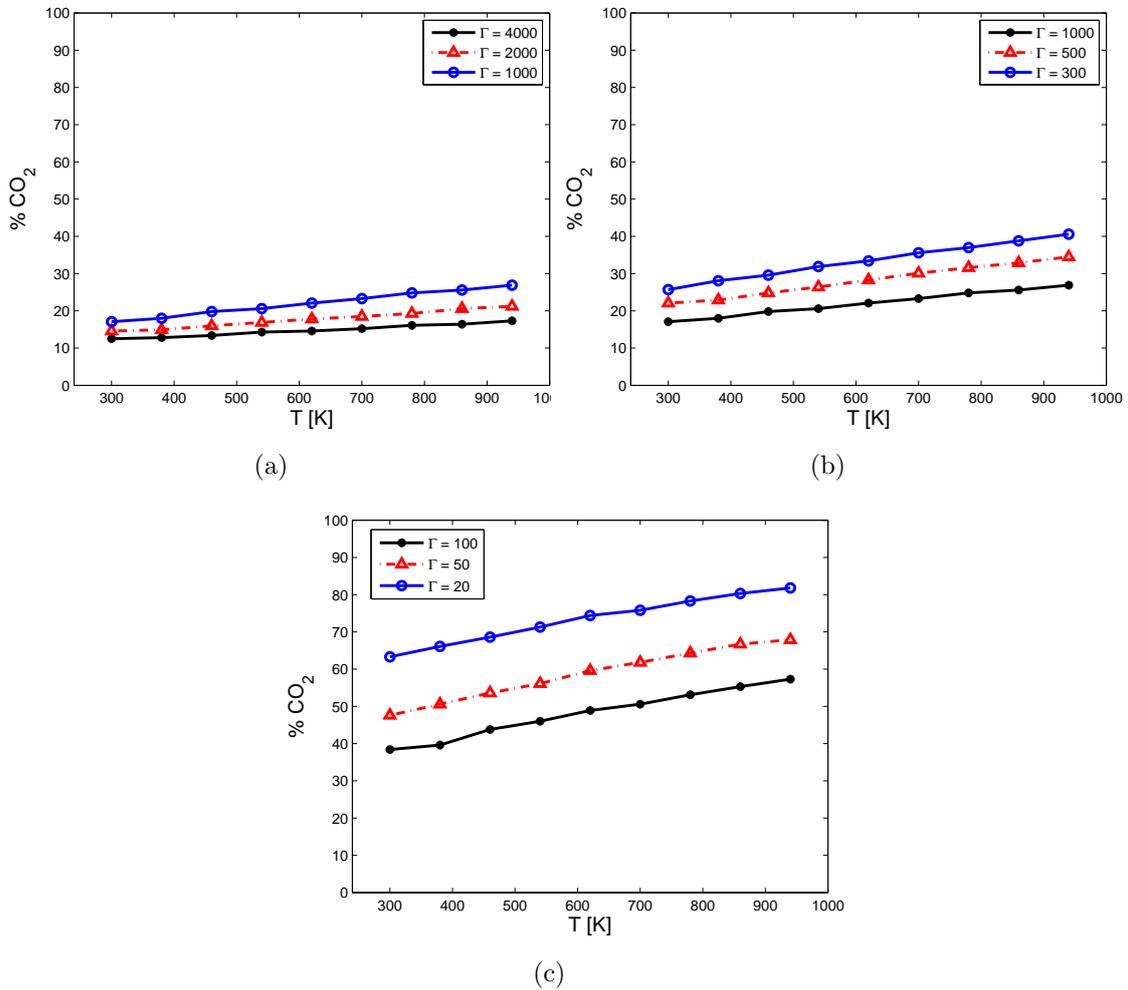


Fig. 7.2.2: Porcentaje de CO_2 dentro del sólido para distintos valores de Γ

7.3 COMPARACIÓN DE ESTADOS FINALES

7.3 COMPARACIÓN DE ESTADOS FINALES

En las gráficas 7.3.1 y 7.3.2 se resumen los distintos estados finales de absorción de Li_2CO_3 , con el fin de comparar el comportamiento de ambos sistemas para el mismo factor Γ . Se subraya que no existe una eficiencia de 100% de la reacción en ninguno de los dos sistemas, por lo que el reactivo limitante que es el CO_2 para el sistema 1, no se consume en su totalidad en el intervalo de temperaturas estudiadas. En el caso del sistema 2, se tiene como reactivo limitante a Li_2O con un rendimiento de reacción inferior al 100% al igual que en el sistema 1.

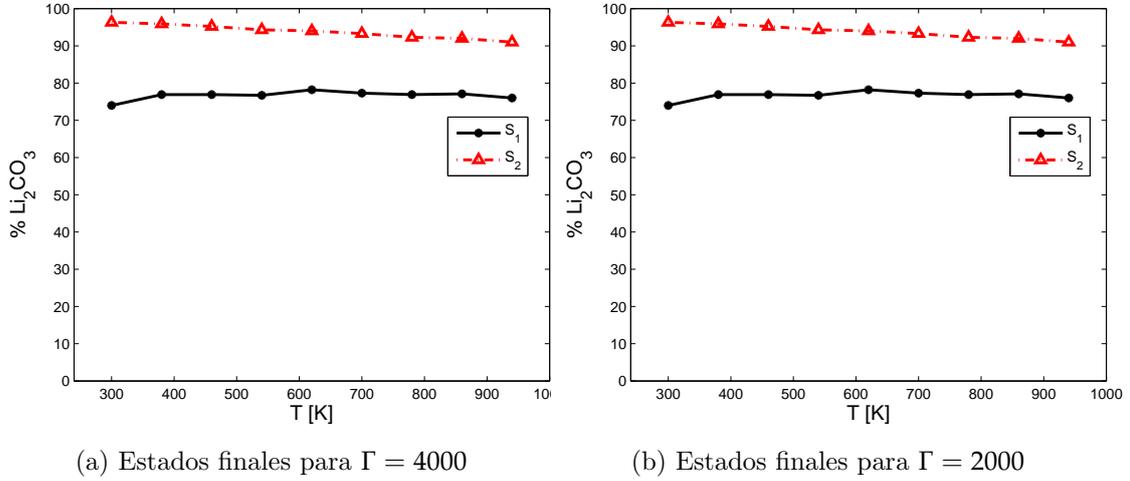
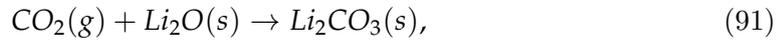


Fig. 7.3.1: Comparación de estados finales

En este punto es interesante calcular la entalpía de la reacción para saber si se cumple el principio de Le-Chatelier. Primero se debe conocer cada uno de los calores de formación, $\Delta H_f(CO_2) = -393.5kJ/mol$, $\Delta H_f(Li_2O) = -595.8kJ/mol$ y $\Delta H_f(Li_2CO_3) = -1215.97kJ/mol$ [20], de manera que la reacción,



está dada como sigue [20]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn} &= \Delta H_{prod} - \Delta H_{reac} \\ &= -1215.97kJ/mol - (-595.8kJ/mol - 393.5kJ/mol) \\ &= -226.67kJ/mol. \end{aligned} \quad (92)$$

7.3 COMPARACIÓN DE ESTADOS FINALES

por lo tanto la reacción es exotérmica. Las figuras 7.3.1 y 7.3.2 muestran diferentes niveles de desorción pero cada uno de ellos va en correspondencia al principio de Le-Chatelier, que indica que cuando se aumenta la temperatura para un estado de equilibrio químico de una reacción exotérmica, el equilibrio tiende hacia la izquierda de la ecuación (91).

En las figuras 7.3.3c y 7.3.3d se puede observar un comparativo de los datos obtenidos en las simulaciones con la curva reportada en [1] y [9], donde en la figura 7.3.3c se reportan las curvas de absorción del sistema 1 para tres factores Γ . Estos factores $\Gamma = 20, 50, 100$, tienen una buena aproximación en términos cuantitativos, pero su tendencia al aumentar la temperatura indica que se está perdiendo el CO_2 absorbido.

Como se verá mas adelante, al absorber CO_2 el sistema tiene que variar la presión debido a que el volumen permanece constante. Las variaciones de presión más significativas son precisamente para valores de $\Gamma \leq 100$ que oscilan entre $\Delta P \approx 1\text{MPa}$ de diferencia entre el estado inicial y final, en cambio para valores $\Gamma \geq 1000$ la presión no tiene cambios considerables pues sus variaciones son del orden de $\Delta P < 0.5\text{MPa}$. En particular para $\Gamma = 4000, 2000$, la presión puede aproximarse como constante. De esta manera la figura 7.3.3d muestra el comportamiento para estos dos valores de Γ , que se aproximan cualitativamente a las curvas experimentales sin violar el principio de Le-Chatelier en el intervalo de temperaturas $[300^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C}]$, aproximadamente. También es de suma importancia mencionar que los experimentos se realizan bajo un flujo constante de CO_2 , es decir que aunque exista una absorción de CO_2 , siempre permanece constante la cantidad de uno de los reactivos, esto indica el porqué de la pendiente positiva en la curva experimental hasta la temperatura de 600°C , pues el principio de Le-Chatelier indica que al aumentar uno de los reactivos, la tendencia de la reacción es hacia la derecha.

El comportamiento de la curva mas allá de 600°C es motivo de otro estudio, pues se plantea la hipótesis de una difusión de Li_2O hacia la superficie [9], que en el estudio presente se tienen limitantes para simular dicho proceso de difusión.

7.3 COMPARACIÓN DE ESTADOS FINALES

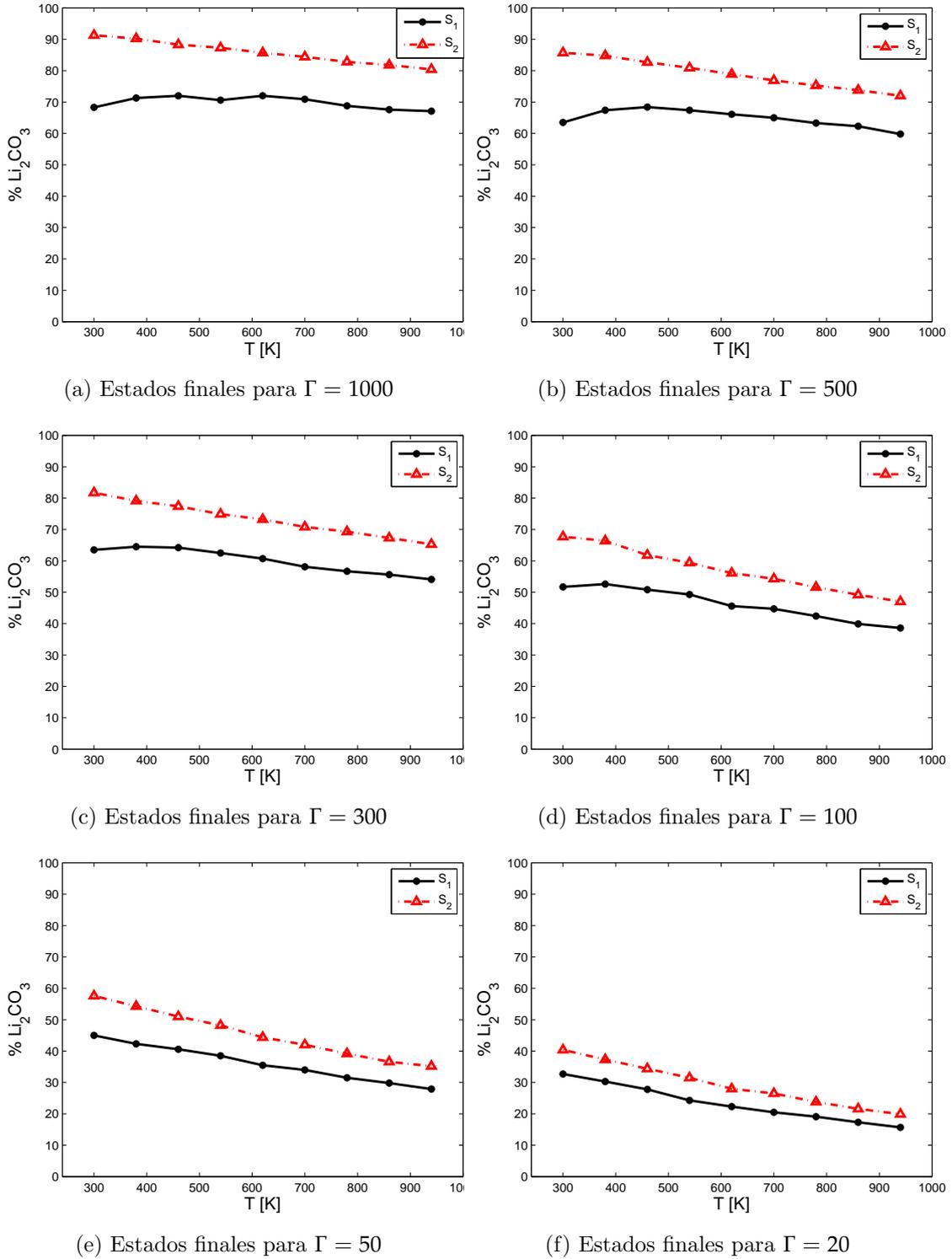
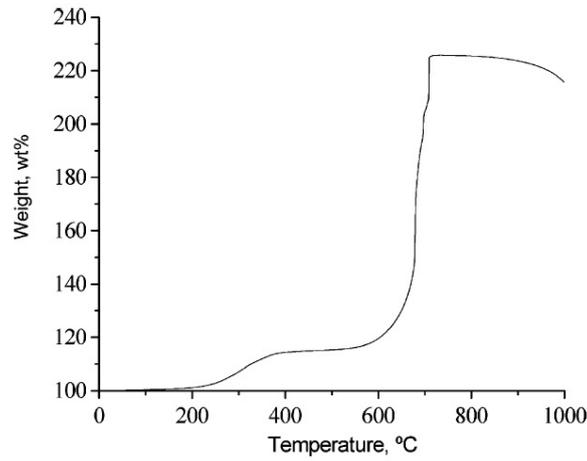
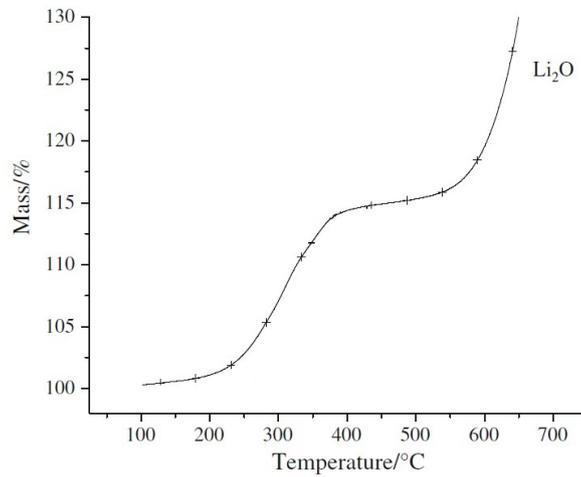


Fig. 7.3.2: Comparación de estados finales

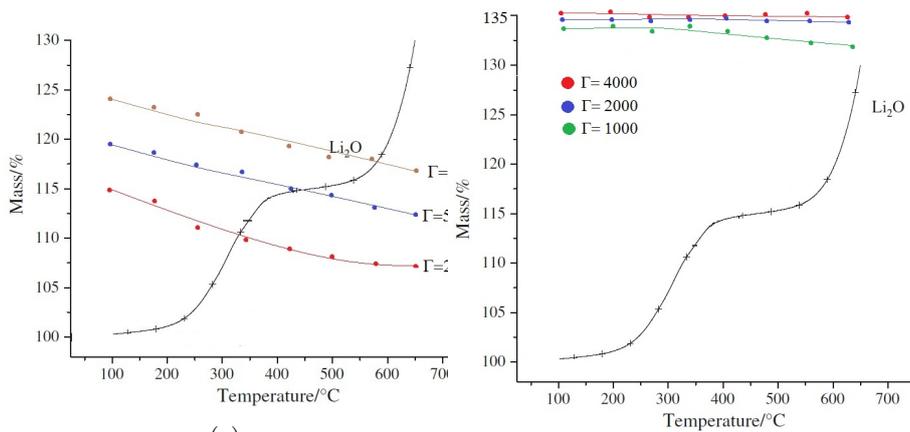
7.3 COMPARACIÓN DE ESTADOS FINALES



(a)



(b)



(c)

(d)

Fig. 7.3.3: (a) Curva de TGA (Análisis Termo-Gravimétrico) de Li_2O en un flujo de CO_2 [1]. (b) Dinámica comparativa de análisis de TGA de Li_2O , Li_2CuO_2 y Li_2ZrO_3 en un flujo de CO_2 [9]. Comparativo de la curva reportada en [9] con el sistema 1 (c) para $\Gamma = 20, 50, 100$ y (d) para $\Gamma = 1000, 2000, 4000$.

7.4 SÓLIDO FINAL DEL SISTEMA

7.4 SÓLIDO FINAL DEL SISTEMA

En la figura 7.4.1 se muestra uno de los sólidos finales cuando el sistema ya alcanzó el equilibrio químico. Se puede observar que en la simulación ocurren reacciones a cualquier profundidad dentro del sólido. Esto quiere decir que las probabilidades de aceptación de un movimiento de reacción son favorables inclusive a una distancia mucho mayor al radio de corte. Para entender dicho comportamiento se asignó una restricción al sistema para que seleccionara partículas de Li_2O dentro del sólido. Al momento de seleccionar aleatoriamente una partícula, se le condicionó para que su distancia a la superficie no fuera mayor de cierta profundidad, en caso de que estuviera dentro de la profundidad deseada se continuó con el paso de la reacción como se muestra en la figura 7.4.2a, en caso contrario se seleccionó una nueva partícula de Li_2O al azar.

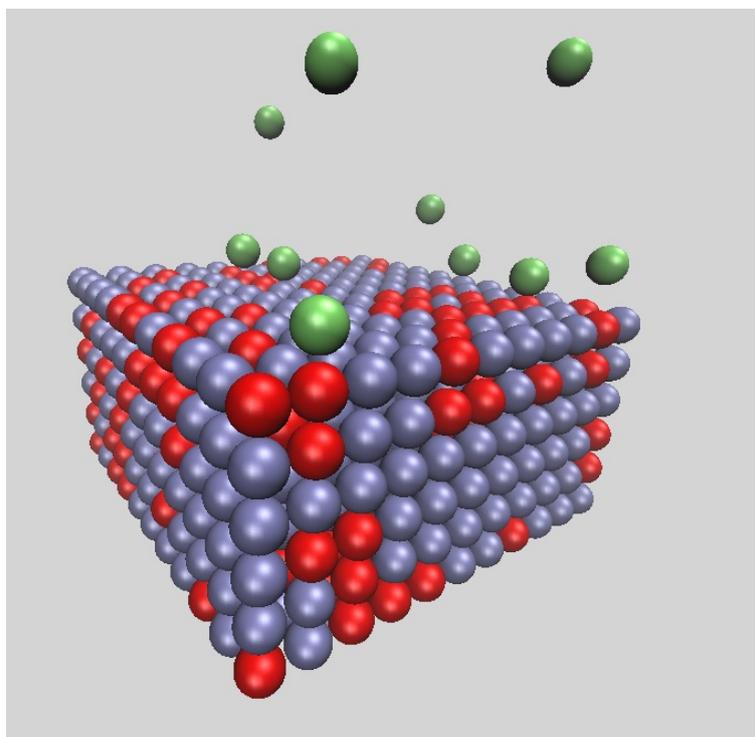


Fig. 7.4.1: Estado final del sistema.

7.4 SÓLIDO FINAL DEL SISTEMA

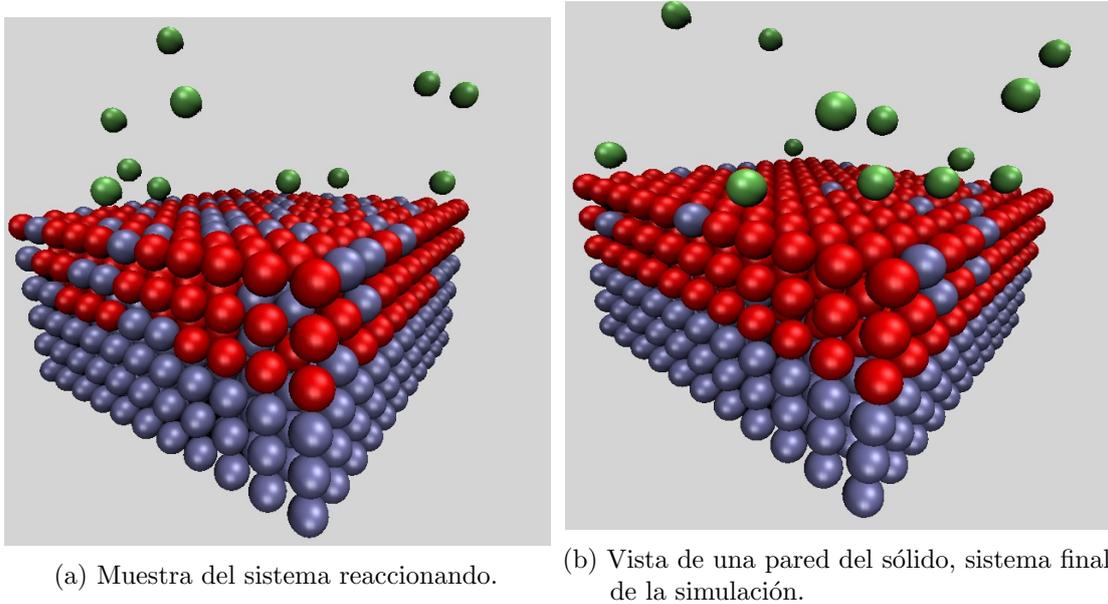


Fig. 7.4.2: Sistemas con restricción.

La profundidad se seleccionó en términos del número de capas que existen en el sólido y se comparó con una simulación realizada bajo las mismas condiciones iniciales sin ninguna restricción. El número de capas se incrementó desde la primera hasta la última capa. Los resultados observados mostraron que existe una profundidad para la cual el porcentaje de absorción es el mismo que aquél obtenido en la simulación sin restricción como se muestra en la figura 7.4.2b.

Tabla 7.4.1: Número de capas dentro del sólido

Γ	No. Capas S1	No. Capas S2
4000	5	6
2000	5	6
1000	5	6
500	5	6
300	4	5
100	4	5
50	3	4
20	2	3

Los resultados para el número de capas se reportan en la Tabla 7.4.1. Estos resultados muestran que existe un número de capas para el cual los porcentajes de absorción en una

7.4 SÓLIDO FINAL DEL SISTEMA

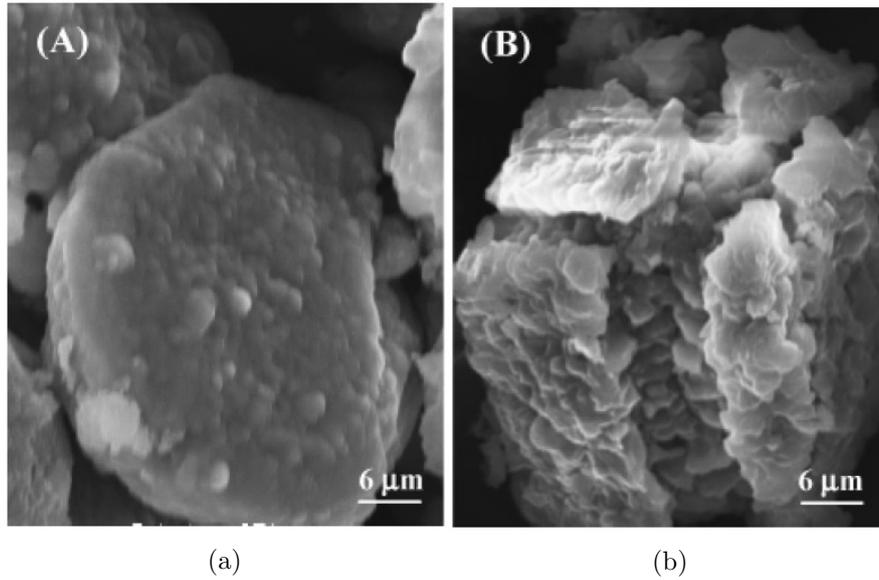


Fig. 7.4.3: Micrografías de MEB de Li_2O . (a) Antes de tratamiento. (b) Después de un tratamiento de calor a $600^\circ C$ por dos horas en un flujo de CO_2 [1].

simulación sin restricción de capas, son iguales a aquellos donde se impone la restricción, aún cuando la totalidad de la capa no está cubierta. Es decir que para distintos valores de Γ existe igual número de capas, pero la cantidad de partículas de Li_2CO_3 es distinta. También se puede decir que la manera de elegir partículas sigue siendo al azar, esto quiere decir que dentro de las capas siguen ocurriendo reacciones en ambos sentidos sin poder precisar cuál de las capas se llena primero, o si alguna de ellas alcanzará la totalidad antes que otra en términos de Li_2CO_3 . Anteriormente se reportó la hipótesis de que el Li_2CO_3 forma capas en la superficie de Li_2O [1], como se muestra en la figura 7.4.3 y se puede corroborar al observar la fractura de la carcasa en la figura 7.4.3b. Esto apoya la idea de elegir dentro de las simulaciones una restricción para la profundidad de capas dentro del sólido, respetando el espíritu de aleatoriedad de Monte Carlo.

7.5 PERFILES DE DENSIDAD LOCAL

El perfil de densidad local $\rho(z)$ se define como el número promedio de moléculas en una rebanada de ancho Δz . Para calcularlo se divide el sistema en intervalos de ancho Δz a lo largo de la dirección z perpendicular a la superficie sólida. Una vez dividido el sistema, se cuentan el número de moléculas N que se encuentran en cada sección de corte y se divide entre el volumen de la rebanada, que promediado por el número de bloques se escribe como:

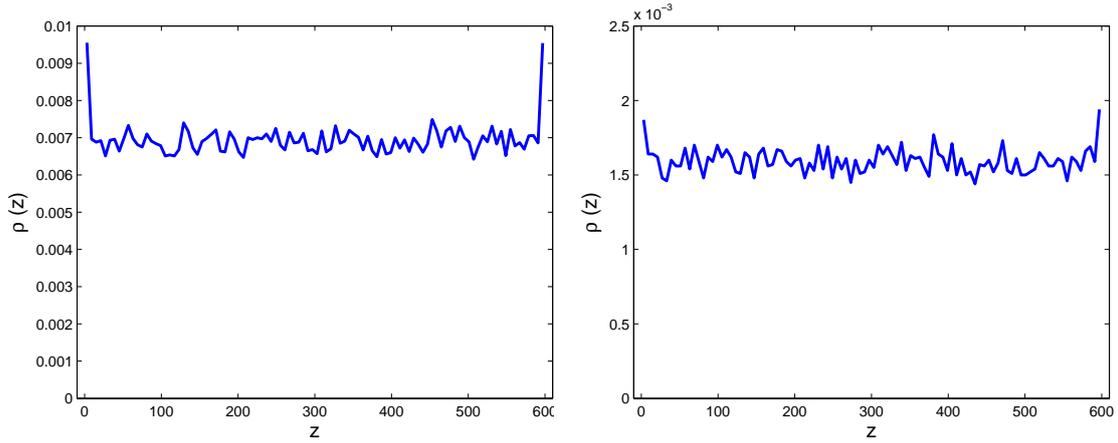
$$\rho(z) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho_i(z) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{N_i(z)}{L_x L_y \Delta z'} \quad (93)$$

donde L_x y L_y son las longitudes de la caja en los ejes x y y respectivamente, $N_i(z)$ representa el número de moléculas contadas en cada rebanada del sistema, n es el número de bloques de la simulación. En las siguientes curvas se muestran algunos ejemplos de los perfiles de densidad ($\rho(z)$ se grafica en unidades reducidas).

En las figuras 7.5.1 y 7.5.2 se muestran algunos perfiles de densidad representativos para el sistema 1, donde se puede observar que existe un adsorción en la superficie para las primeras temperaturas y que desaparece cuando el sistema alcanza la temperatura final. Se piensa que al principio de las simulaciones las interacciones de Lennard-Jones predominan entre la superficie de Li_2O y el CO_2 y posteriormente la energía cinética de las moléculas comienza a incrementarse de tal manera que tienden a irse hacia el bulto.

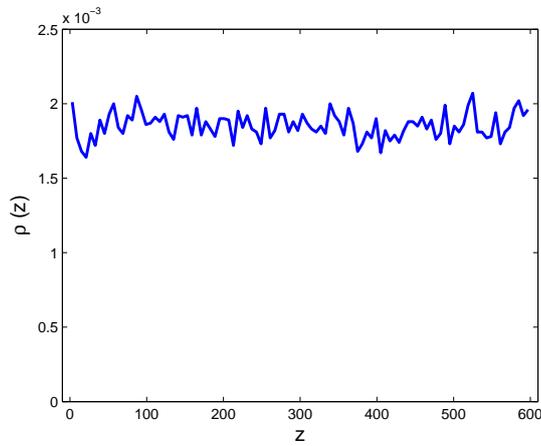
Existe una ligera asimetría en las curvas 7.5.2a y 7.5.2b, esto se piensa que se debe a la interacción de las moléculas de Li_2CO_3 que se van formando en la superficie, cuando se crea una partícula de Li_2CO_3 en una de las paredes, la interacción con el CO_2 supera en la parte atractiva a la del Li_2O , suponiendo que esto ocurre en la figura 7.5.2a, una de las paredes presenta mayor cantidad de Li_2CO_3 , pero se va compensando conforme aumenta la temperatura como se puede ver en la figura 7.5.2b, hasta que todas las moléculas de la superficie han sido absorbidas y el resto tiende a irse hacia el bulto, como se puede ver en la figura 7.5.2c.

7.5 PERFILES DE DENSIDAD LOCAL



(a) Temperatura $T = 300K$

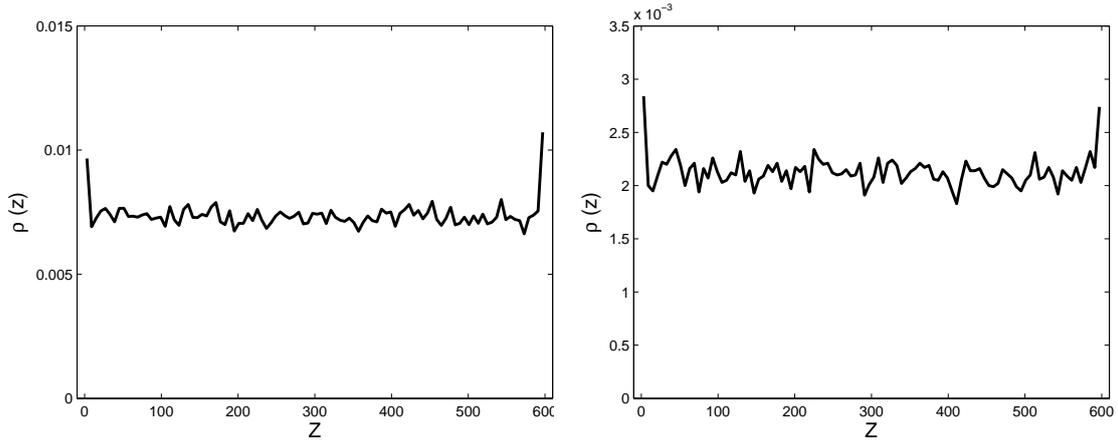
(b) Temperatura $T = 540K$



(c) Temperatura $T = 940K$

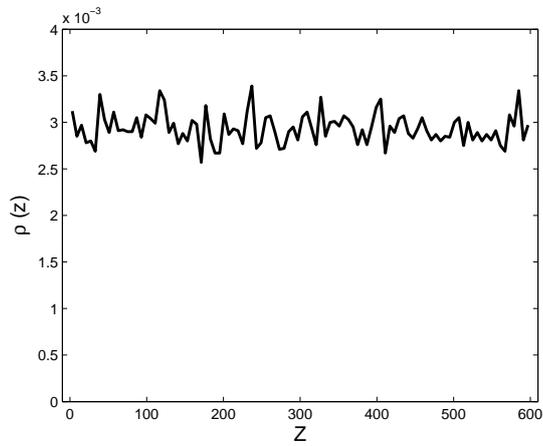
Fig. 7.5.1: Perfiles de densidad para $\Gamma = 4000$

7.5 PERFILES DE DENSIDAD LOCAL



(a) Temperatura $T = 300K$

(b) Temperatura $T = 540K$



(c) Temperatura $T = 940K$

Fig. 7.5.2: Perfiles de densidad para $\Gamma = 2000$

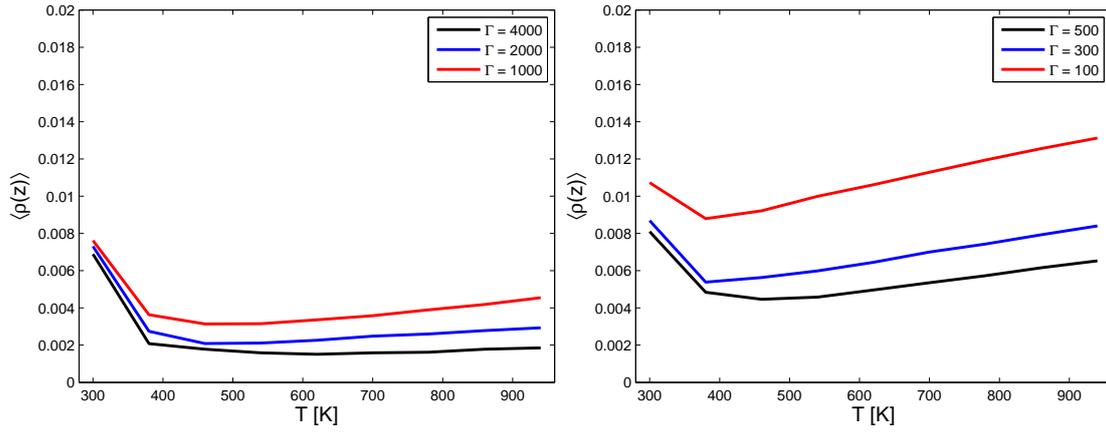
7.5.1 *Densidad promedio de bulto*

Empleando los perfiles de densidad local se puede calcular la densidad promedio en el eje z para cada una de las temperaturas a las que se realiza la simulación. Esto únicamente se puede obtener cuando no existen variaciones muy grandes en cada una de las rebanadas comparadas con el resto de ellas. Si se elimina el primer y último pico de cada uno de los perfiles de densidad obtenemos un comportamiento que fluctúa dentro de $\Delta\rho(z) = 0.5 \times 10^{-3}$. Con estos datos se calcula el promedio para cada uno de los pasos de la rampa de calentamiento desde 300K hasta 940K.

7.5.1.1 *Sistema 1*

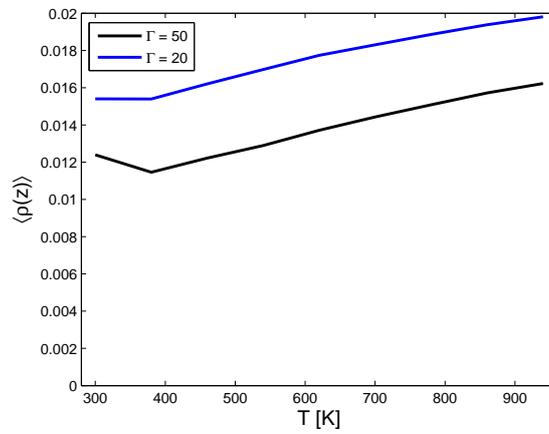
En la figura 7.5.3 se muestran las densidades promedio de bulto para el sistema 1, en donde se puede observar que para los primeros pasos de la temperatura, la densidad en el bulto disminuye rápidamente y la tendencia es incrementarse para las últimas temperaturas. La absorción de CO_2 ocurre en las primeras temperaturas donde la densidad inicial del sistema 1 fue $\rho_0^* = 0.0245$ y disminuye de $\rho^* = 0.008 - 0.002$ aproximadamente, como se puede ver en la figura 7.5.3a para valores de $\Gamma = 4000, 2000, 1000$. La tendencia es similar para $\Gamma = 500, 300, 100$ como se muestra en la figura 7.5.3b y sólo ocurre un ligero cambio para $\Gamma = 20$ donde la densidad es constante en las primeras temperaturas y luego aumenta.

7.5 PERFILES DE DENSIDAD LOCAL



(a) Densidad $\Gamma = 4000, 2000, 1000$

(b) Densidad $\Gamma = 500, 300, 100$



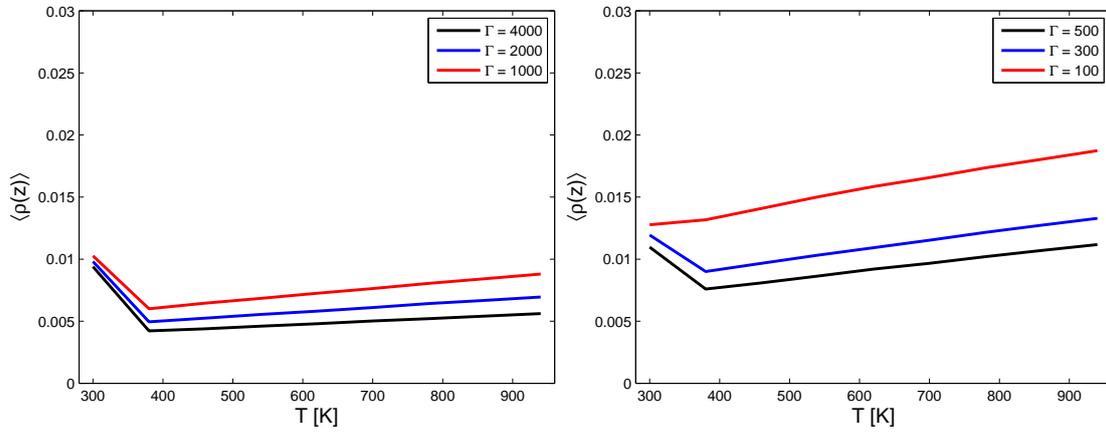
(c) Densidad $\Gamma = 50, 20$

Fig. 7.5.3: Densidad promedio.

7.5 PERFILES DE DENSIDAD LOCAL

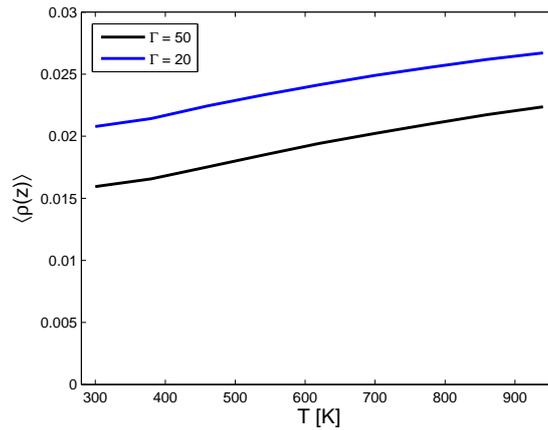
7.5.1.2 Sistema 2

En la figura 7.5.4 se muestran las densidades promedio de bulbo para el sistema 2, en estas curvas se observa un comportamiento similar al reportado en la sección anterior, para los primeros pasos de la temperatura, la densidad en el bulbo también disminuye rápidamente y para las últimas temperaturas se incrementa. La absorción de CO_2 ocurre en las primeras temperaturas donde la densidad inicial del sistema 2 fue $\rho_0^* = 0.0327$ y disminuye de $\rho^* = 0.01 - 0.005$ aproximadamente, como se puede ver en la figura 7.5.4a para valores de $\Gamma = 4000, 2000, 1000$. Nuevamente la tendencia es similar para $\Gamma = 300, 100$ como se muestra en la figura 7.5.3b pero a partir de $\Gamma \leq 100$ la densidad se incrementa desde las primeras temperaturas después de ocurrir la absorción en $T = 300\text{K}$.



(a) Densidad $\Gamma = 4000, 2000, 1000$

(b) Densidad $\Gamma = 500, 300, 100$



(c) Densidad $\Gamma = 50, 20$

Fig. 7.5.4: Densidad promedio.

7.5 PERFILES DE DENSIDAD LOCAL

7.5.2 Densidad experimental

Con las densidades promedio de bulto se puede calcular la presión que existe dentro de la caja para el CO_2 . Esto se hace tomando el sistema sin paredes y se deja correr unos pasos en el ensamble NVT únicamente para que arroje la presión. Estos datos se pueden comparar con los reportados en Tablas [21] y así mismo con las curvas reportadas en la sección anterior. Las figuras 7.5.5a y 7.5.5b muestran los datos cotejados donde se observa que el sistema de igual manera alcanza el equilibrio termodinámico así como el equilibrio químico para cada una de las temperaturas en ambos sistemas.

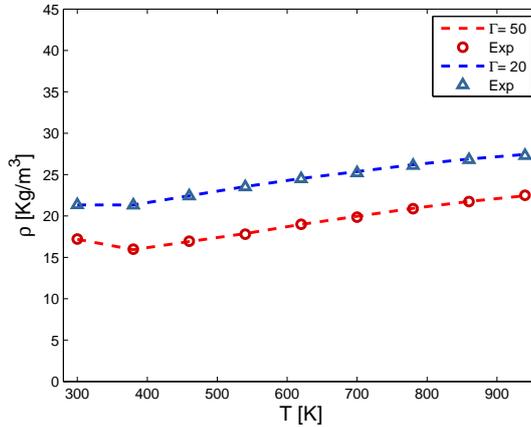
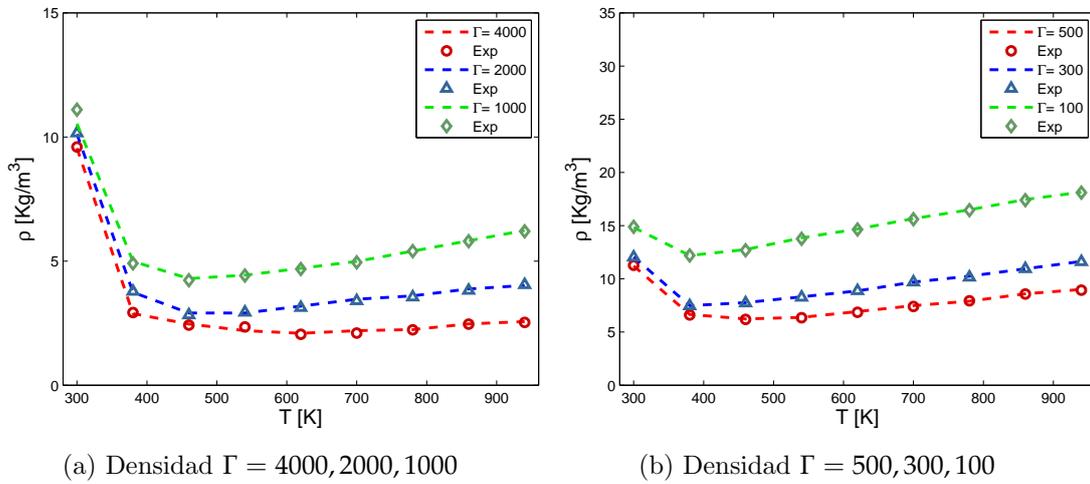


Fig. 7.5.5: Comparativo de las densidades obtenidas en la simulación con las reportadas en Tablas para el sistema 1.

7.5 PERFILES DE DENSIDAD LOCAL

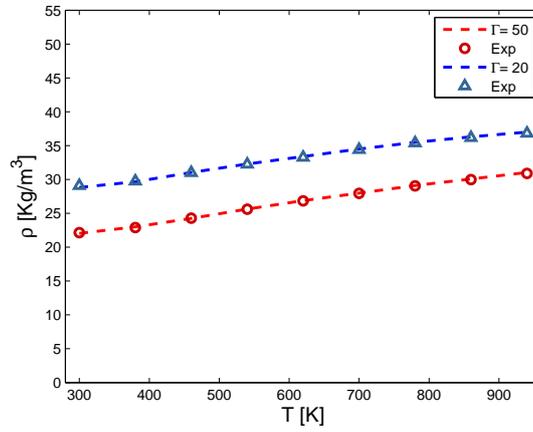
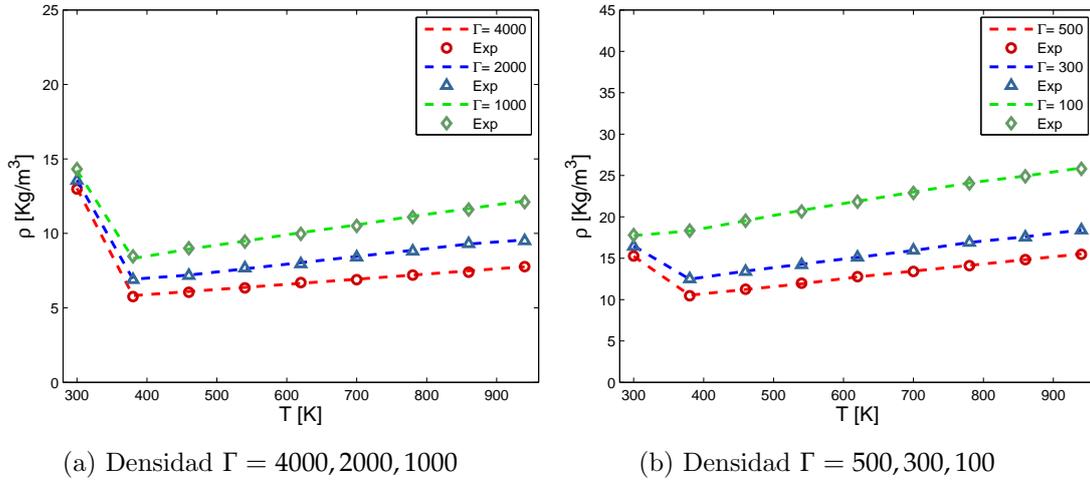


Fig. 7.5.6: Comparativo de las densidades obtenidas en la simulación con las reportadas en Tablas para el sistema 2.

7.6 PRESIÓN

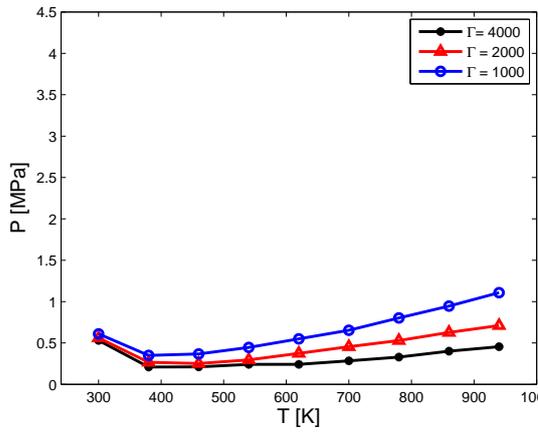
Como se indicó previamente, las densidades promedio de bulto son útiles para calcular las presiones para cada uno de los sistemas, esto se hace tomando el sistema que incluya únicamente las moléculas confinadas entre las dos paredes y se deja que alcance el equilibrio termodinámico en un ensamble NVT , la presión final que arroja el sistema es precisamente la presión en el eje z . En las gráficas siguientes se muestran las presiones obtenidas en ambos sistemas para distintos factores Γ .

7.6.1 *Presión sistema 1*

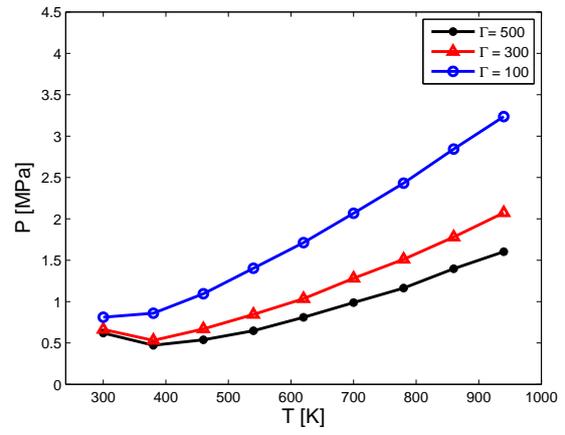
La figura 7.6.1 muestra que la presión para $\Gamma \geq 100$ disminuye en las primeras temperaturas, pero se incrementa para $T \geq 400K$, esto se debe a que en las primeras temperaturas ocurre la absorción de CO_2 , lo que disminuye la cantidad de CO_2 que existe entre las paredes sólidas, además que se observa una capa de CO_2 en las superficies como lo indican los perfiles de densidad local, luego al aumentar la temperatura la movilidad de las moléculas es mayor, incrementándose la interacción que existe entre ellas y por consecuencia, la presión que existe en el gas.

Como se puede ver en la figura 7.6.1, las simulaciones de absorción no ocurren a presión constante, debido al cambio en la densidad de bulto de CO_2 que está confinado entre las paredes, aunque para factores $\Gamma \geq 2000$ se puede aproximar a una constante como se mencionó en la comparación de estados finales, pues esto daría explicación al comportamiento de las curvas de absorción cotejadas con aquellas experimentales.

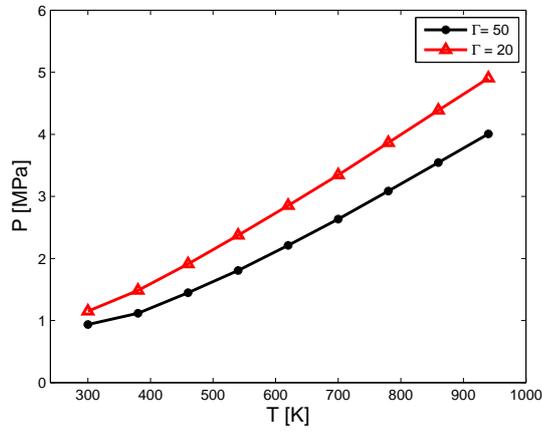
7.6 PRESIÓN



(a) Presión $\Gamma = 4000, 2000, 1000$



(b) Presión $\Gamma = 500, 300, 100$



(c) Presión $\Gamma = 50, 20$

Fig. 7.6.1: Presión en el eje z.

7.6 PRESIÓN

7.6.2 Presión sistema 2

Como se puede ver en la figura 7.6.2 para el sistema 2, la presión disminuye en los primeros pasos para $\Gamma \geq 300$ hasta la temperatura de 400K, y aumenta para temperaturas mayores, esto nuevamente se explica por la absorción inicial de CO_2 que existe en el sistema y la posterior movilidad de las moléculas restantes debido al incremento en la temperatura. En el caso de $\Gamma \leq 100$ existe un incremento inmediato en la presión del sistema desde la temperatura de 300K. Nuevamente se observa que las simulaciones de absorción no ocurren a presión constante.

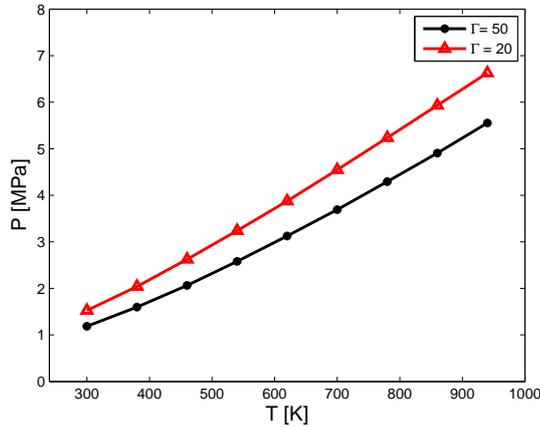
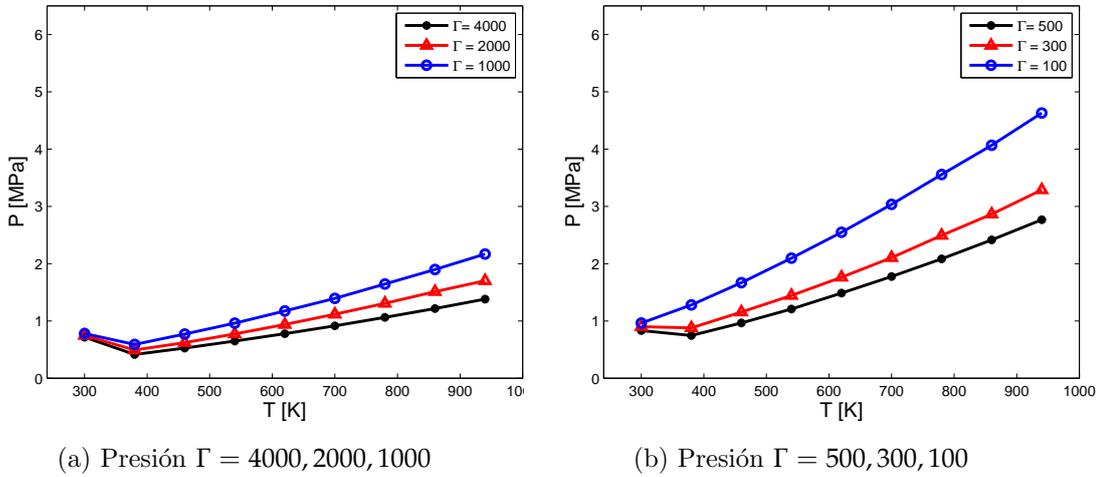


Fig. 7.6.2: Presión en el eje z.

7.6 PRESIÓN

7.6.3 Diagrama de fase

Con los datos obtenidos para las presiones en el intervalo de temperaturas de las simulaciones se compararon las densidades correspondientes con aquellas reportadas en [21], resultando ser muy aproximadas. Se puede construir un diagrama de fases para ambos sistemas S1 y S2 con los resultados finales. Los resultados obtenidos en los perfiles de densidad muestran que el CO_2 se encuentra en su fase gaseosa, esto va en concordancia con lo reportado en [21]. La figura 7.6.3 muestra la superficie obtenida en las simulaciones y la figura 7.6.4 muestra la superficie construida con los datos de las Tablas mencionadas.

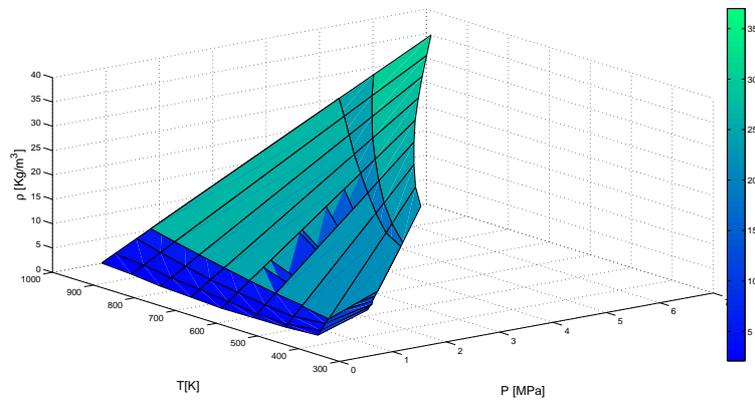


Fig. 7.6.3: Diagrama de fase obtenido S1 y S2

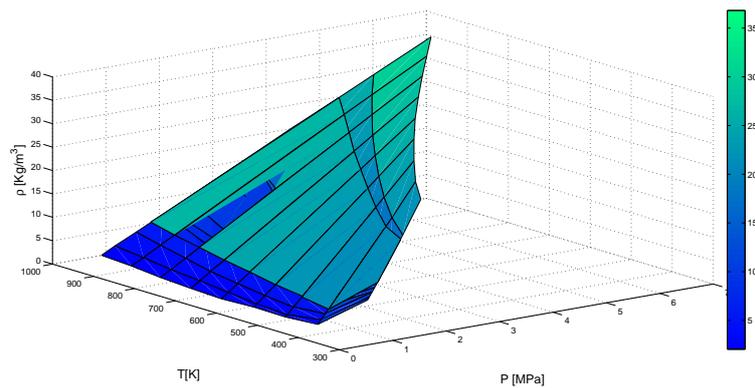


Fig. 7.6.4: Diagrama de fase experimental

CONCLUSIONES

Se construyó un modelo básico para simular reacciones químicas de gases sobre superficies sólidas, para el cual únicamente es necesario conocer la función de partición y la masa de las moléculas, que se pueden incluir implícitamente en un factor que se denominó como Γ , además de los parámetros de interacción de Lennard-Jones. A dicho factor se le asignaron valores entre $\Gamma = 20$ hasta $\Gamma = 4000$, para conocer el comportamiento del sistema. Los parámetros de interacción de Lennard-Jones se construyeron utilizando las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot como una primera aproximación.

Se observó que las curvas obtenidas para distintos factores Γ se asemejan a aquellas reportadas en [1]. Para factores $\Gamma \leq 100$ se presenta el mismo comportamiento aunque presentan deficiencias, pues la simulación no es a presión constante a diferencia del experimento que sí lo es. Para factores $\Gamma \geq 1000$ el sistema presenta un comportamiento más cercano a los experimentos a un nivel cualitativo, pues la ganancia en masa de la superficie de Li_2O es comparable en un intervalo de temperaturas de $[300^\circ C, 600^\circ C]$, pues ambas curvas proceden de manera similar con respecto al incremento en la temperatura. Se hace hincapié en que las curvas experimentales se realizan bajo condiciones de densidad de CO_2 y presión constantes, por lo que se eligen a estos factores $\Gamma = 2000$ y $\Gamma = 4000$, como los que pueden aproximarse más al sistema experimental, pues presentan variaciones entre la presión inicial y final de $\Delta P < 0.5MPa$, lo que motiva a un estudio más detallado de la sensibilidad del sistema con respecto al factor Γ , considerando el acoplamiento de un ensamble NPT en lugar del ensamble NVT .

El modelo va en correspondencia al principio de Le-Chatelier, pues al incrementar la temperatura del sistema se nota que existe una desorción de Li_2CO_3 para transformarse en Li_2O y CO_2 , esto como consecuencia de que la reacción de formación de Li_2CO_3 sea exotérmica. También se observó que no existe una eficiencia de 100% en ninguno de los dos sistemas como es de esperarse, pues las reacciones químicas reales nunca presentan eficiencias de 100%, esto quiere decir que no existe una dependencia del reactivo limi-

CONCLUSIONES

tante para que ocurran las reacciones, sino que éste únicamente determina la cantidad de Li_2CO_3 que se forma dentro del sólido, siendo mayor cuando el reactivo limitante es el Li_2O .

También se observó una capa de CO_2 que se forma en la superficie del Li_2O como lo muestran los perfiles de densidad, esto debido a las interacciones de Lennard-Jones. Posteriormente para la temperatura final $T_f = 940K$ se hace evidente la desaparición de dicha capa, se piensa que esto es consecuencia de la absorción de dichas moléculas por la superficie de Li_2O y la posterior movilidad que existe en las moléculas del CO_2 debido al incremento en la temperatura, que se llevan al resto de las moléculas adsorbidas en la superficie hacia el bulto.

Las simulaciones eligen partículas de Li_2O al azar dentro del sólido para que reaccionen con moléculas de CO_2 , por lo que se pensó en una relación entre la distancia de la superficie hacia el interior del sólido, lo que devino en la similitud en porcentajes de absorción seleccionando un cierto número de capas. El sólido sigue presentando la elección aleatoria de moléculas de Li_2O sin mostrar afectación en las probabilidades de reacción, pues el número de moléculas de Li_2O es el mismo para ambas probabilidades de aceptación, con restricción y sin restricción en el número de capas. Los sólidos finales se comparan con las micrografías reportadas en [1] y se confirma la idea de la formación de capas de Li_2CO_3 en la superficie de Li_2O .

Por último se estudia el gas confinado entre las paredes comparativamente con las Tablas que se reportan en [21]. Se muestra que el sistema alcanza el equilibrio termodinámico junto con el equilibrio químico para cada una de las temperaturas de la reacción, pues los valores obtenidos en la simulación cotejados con las Tablas tienen gran similitud, con estos datos se construye un diagrama de fases que puede servir como guía para variar los parámetros de presión, densidad y temperatura en estudios futuros de la reacción de gases sobre superficies sólidas.

Se vislumbra que el modelo presenta una buena aproximación en la absorción de gases sobre superficies sólidas, en particular de CO_2 sobre Li_2O quedando para futuros trabajos la inclusión de un ensamble que pueda ajustar la presión del sistema a una constante, además de que se pueda mantener constante la cantidad de gas que se encuentra confinado entre las paredes para simular el flujo de CO_2 de los experimentos, con la finalidad de que el modelo sea cada vez más apegado a la realidad.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mosqueda H. A., Vazquez C., Bosch P., and Pfeiffer H. Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO_2) on Lithium Oxide (Li_2O). *Chemistry of Materials*, 18(9):2307–2310, 2006.
- [2] Salah B. and Salah N. Local Order in aqueous Lithium Chloride Solutions as studied by X-ray scattering and Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Molecular Structure*, 837:206–213, 2007.
- [3] Harris D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. W.H. Freeman and Company, 2000.
- [4] Heath Turner C., Brennan John K., Martin Lísal, Smith William R., Johnson J. Karl, and Gubbins Keith E. Simulation of chemical reaction equilibria by the reaction ensemble Monte Carlo method: a review. *Molecular Simulation*, 34(2):119–146, 2008.
- [5] McQuarrie D.A. *Statistical Mechanics*. Harper and Row, 1976.
- [6] C. Dapeng and Jianzhong W. Modelling the selectivity of activated carbons for efficient separation of hydrogen and carbon dioxide. *Carbon*, 43:1364–1370, 2005.
- [7] Tuckerman M. E. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. Oxford University Press, 2010.
- [8] Pérez-Sánchez G., González-Salgado D., Piñeiro M. M., and Vega C. Fluid-solid equilibrium of carbon dioxide as obtained from computer simulations of several popular potential models: The role of the quadrupole. *The Journal of Chemical Physics*, 138(8), 2013.
- [9] Ortiz J., Ávalos T.L., Gómez C., and Pfeiffer H. Analysis and perspectives concerning CO_2 chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 108:647–655, 2012.
- [10] Francisco Jaramillo Aguilar. Absorción y adsorción de CO_2 en materiales sólidos. un modelo simulacional. Master's thesis, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, 2010. Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales UNAM.

Bibliografía

- [11] Johnson J.K., Panagiotopoulos A.Z., and Gubbins K.E. Reactive canonical Monte Carlo a new simulation technique for reacting or associating fluids. *Molecular Physics*, 81(3):717–733, 1994.
- [12] Johnson J.K., Zollweg J.A., and Gubbins K.E. The Lennard Jones equation of state revisited. *Molecular Physics*, 78(3):591–618, 1996.
- [13] Míguez J.M., Piñeiro M.M., and Blas Felipe J. Influence of the long-range corrections on the interfacial properties of molecular models using Monte Carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 138(3), 2013.
- [14] Borówko M., Patrykiewicz A., Sokolowski S., and Zagórsky R. Chemical reactions at surfaces application of the Reaction ensemble Monte Carlo method. *Czechoslovak Journal of Physics*, 48(3):371–387, 1998.
- [15] Franklin M. and Orr Jr. CO₂ capture and storage: are we ready? *Energy & Environmental Science*, 2:449–458, 2009.
- [16] Allen M.P. and Tildesley D.J. *Computer simulation of liquids*. Oxford : Clarendon Press, 1989.
- [17] Metropolis N. and Ulam S. The Monte Carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341, 1949.
- [18] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., and Teller E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [19] Putintsev N.M. and Putintsev D.N. Method for Determining the Parameters of the Lennard-Jones Potential. *Physical Chemistry*, 399(2):212–216, 2004.
- [20] Chang R. *Química*. 2010.
- [21] Span R. and Wagner W. A new equation of state for Carbon Dioxide covering the fluid region from the Triple-Point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25(6):1509–1595, 1996.
- [22] Shaw M. S. Monte Carlo simulation of equilibrium chemical composition of molecular fluid mixtures in the N atoms PT ensemble. *Journal of Chemical Physics*, 94(11):7550–7553, 1991.
- [23] Shengping W., Suli Y., Xinbin M., and Jinlong G. Recent advances in capture of carbon dioxide using alkali -metal-based oxides. *Energy & Environmental Science*, 4:3805–3819, 2011.

Bibliografia

- [24] Tester J. W. and Modell M. *Thermodynamics and its Applications*. Prentice Hall, 3rd edition edition, 1997.
- [25] Smith W.R. and Triska B. The reaction ensemble method for the computer simulation of chemical and phase equilibria. I. Theory and basic examples. *The Journal of Chemical Physics*, 100(4):3019–3027, 1994.
- [26] Kai Man Kerry Yu, Curcic I., Gabriel J., and Shik Chi Edman Tsang. Recent Advances in CO₂ Capture and Utilization. *ChemSusChem*, 1:893–899, 2008.