



Ciencia e Ingeniería
de Materiales



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“ABSORCIÓN Y ADSORCIÓN
DE CO₂ EN MATERIALES SÓLIDOS.
UN MODELO SIMULACIONAL”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

FÍS. FRANCISCO JARAMILLO AGUILAR

Tutor: Dr. Héctor Domínguez Castro



México, D.F.

2010



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.

Índice general

0.1. Agradecimientos	3
0.2. Prefacio.	6
0.3. Introducción.	8
I Marco Teórico.	10
1. Mecánica.	11
1.1. Sistemas Hamiltonianos y Potenciales de Interacción.	11
1.2. Interacción por Pares.	12
1.3. Potencial Lennard - Jones.	13
2. Técnicas de Simulación.	15
2.1. Reglas de Mezclado de Lorentz - Berthelot.	15
2.2. Condiciones Periódicas a la Frontera.	16
2.3. Potencial Truncado y Convención de Mínima Imagen.	17
3. Mecánica Estadística.	18
3.1. Ensamble Termodinámico.	20
3.1.1. Ensamble Canónico (<i>NVT</i>).	20

3.2. Monte Carlo.	21
3.3. Método de Metrópolis.	22
3.4. Monte Carlo Reactivo.	25
II El Modelo.	29
4. Descripción del Modelo.	30
4.1. Caja de Simulación	31
4.1.1. Preparación.	31
4.2. Aproximaciones en el Modelo.	32
4.3. Paso de Monte Carlo.	34
5. Aplicación.	36
5.1. Cálculo de los Parámetros ϵ y σ	38
5.2. Variables Reducidas.	41
5.2.1. Ecuaciones Fundamentales.	41
5.2.2. Masas.	42
5.2.3. Parámetros.	42
6. Resultados.	43
6.1. Curvas de Absorción.	44
6.2. Perfiles de Densidad Local.	49
7. Conclusiones	58

0.1. Agradecimientos

- Especialmente al Dr. Héctor Domínguez Castro por su profesionalismo para crear trabajo científico y recursos humanos de alta calidad.
- A los sinodales Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila, Dr. Gerardo Carmona Ruiz, Dr. Marcelo del Castillo Mussot, Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza y Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por sus invaluable contribuciones.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México *UNAM*.
- A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico *DGAPA* por la beca otorgada mediante el proyecto *IN102207*.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales *IIM* y su director Dr. Ricardo Vera Graziano.
- Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y su coordinador Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki.
- Al *CONACyT* por el importante apoyo otorgado mediante la beca nacional de posgrado.
- A la facultad de ciencias por continuar formándome como académico.
- A todos los integrantes del departamento de reología del *IIM*.
- A los integrantes de mi comité tutorial Dr. Gerardo Carmona R., Dr. Carlos I. Mendoza R. y Dr. Héctor Domínguez C.
- A toda mi familia por creer en mi.
- A mi madre Luz Ma., mi hermana Irene y mi sobrina Natalia por ser mi motivación para salir adelante.

- A mi principal benefactora, tía Virginia por tu ejemplo de humanidad, inteligencia y lucha.
- A mis amigos Tavo, Omar, Nadia, Roszario, Adriana, Patricia, Noemí, Susana, Tania, Rodrigo, Fabiola, Alejandro, Daniel, Juanita, Carlos, Luis E., Dr. Miguel Fierro, Dr. Marcelo del Castillo, Dr. Gerardo Vásquez, Dr. Arezky Hernández, Edgar, Alejandro, Erik, Cristina, tíos Camumfla, Sergio, Elsa, Tere, Toña, Jesus, Eduardo, primos Juan, Paola, Angélica, Andrés, Julio, Itzel, Miriam, Paty, Mario, David, Anel, Alejandra, a la abuelita Virginia.
- A mis alumnos por enseñarme.

Absorción y Adsorción de CO₂ en Materiales Sólidos.
Un Modelo Simulacional.

*Dedicado a la memoria de mi padre:
Francisco Jaramillo Flores.*

*No Llegamos a Ser lo que Pretendemos Ser,
Hasta que Dejamos de Pretender Serlo.*

UNAM 2010

0.2. Prefacio.

La actividad humana particularmente desde el inicio de la revolución industrial en la segunda mitad del siglo *XVIII* y principios del *XIX*, con la invención de la máquina de vapor y el uso de combustibles fósiles, provocó la excesiva emisión de gases de efecto invernadero [1, 2] tales como el bióxido de carbono CO_2 , el metano CH_4 y el óxido nitroso N_2O , todos causantes de graves oscilaciones climáticas. Los tres gases industriales llamados Hidrofluorocarbonos (*HFC*), los Perfluorocarbonos (*PFC*) y Hexafluoruro de Azufre (SF_6), también son causantes del deterioro en la capa superior de ozono, y en grandes concentraciones provocan efectos perjudiciales para la salud de los seres vivos.

Además de la contaminación producida por la actividad humana, en la actualidad se calcula que en algunas partes de la tierra como en el noroeste de Siberia, el permafrost además de almacenar grandes cantidades de metano, contiene cerca de 75 veces más carbono del que es liberado por la combustión de hidrocarburos cada año. Esto significa que entre más se fusiona el permafrost debido al calentamiento global, mayor cantidad de carbono y metano son emitidas a la atmósfera.

Muchas industrias, principalmente las que generan energía, producen CO_2 a altas temperaturas. La presencia de CO_2 en el ambiente ha elevado la capacidad de la atmósfera de atrapar el calor (efecto invernadero). Por eso para tener un ambiente mas limpio dichas emisiones deben ser controladas [3, 4]. Para tal motivo han sido efectuados por diferentes países diversos esfuerzos políticos por controlar las emisiones de los seis gases contaminantes antes mencionados, el más importante de ellos, conocido como el protocolo de Kioto del Convenio Marco sobre Cambio Climático de la *ONU (UNFCCC)* mismo que tiene como objetivo lograr reducir en 5.2% globales las emisiones de gases de efecto invernadero debajo de los niveles de 1990 para el periodo 2008 – 2012.

Actualmente en el ámbito científico, en las distintas disciplinas, existe una amplia gama de investigaciones que intentan contribuir a la reducción tanto de emisiones como de niveles existentes de gases de efecto invernadero con la elaboración de teorías y el desarrollo de tecnología. Desde la perspectiva multidisciplinaria de la ciencia de materiales

se abre un panorama en el que se desarrollan diferentes materiales con propiedades tales como la de retener contaminantes. Se investiga para encontrar nuevos materiales, y los materiales que ya se conocen como el Li_4SiO_4 , se modifican para mejorar sus propiedades de retención del CO_2 . También se analizan procesos limpios en los que una vez que se tiene el CO_2 secuestrado en el material, este se pueda liberar y aprovechar en aplicaciones tales como la refrigeración y enfriamiento así como su uso en la extracción de petróleo por mencionar algunas.

Existen otras aplicaciones para los nuevos materiales, como la retención de los gases producto de la respiración humana en transbordadores espaciales, submarinos, aviones, etc. También aplicaciones que van desde la biodegradación hasta la filtración física y química en chimeneas industriales están siendo estudiadas y desarrolladas por los científicos dedicados al campo de la ciencia de materiales.

0.3. Introducción.

Desde finales de la década de los 60/s, las simulaciones computacionales han sido una gran herramienta para la mayoría de las diferentes disciplinas científicas, tanto para crear modelos como para formular teorías e incluso hacer predicciones de una gran variedad de fenómenos, en particular, aquellos relacionados con ensambles de átomos o moléculas.

Las simulaciones juegan un papel muy importante en proveer resultados exactos esenciales para problemas de mecánica estadística que de otra manera solo serían resueltos por métodos aproximados e incluso que serían prácticamente intratables. En este contexto, las simulaciones sirven entre otras cosas para probar teorías y reinterpretar resultados experimentales, además, los resultados de ellas pueden ser comparados con los resultados que son producto de los experimentos reales. En primer término las simulaciones son una prueba para el modelo fundamental, eventualmente si el modelo es bueno, el simulador ofrecerá diferentes caminos al experimental y lo asistirá en la interpretación de nuevos resultados. Se puede decir que ejercen un papel dual como puente primero entre los modelos y las predicciones teóricas y segundo entre los modelos y los resultados experimentales. Así mismo ofrecen una ruta directa desde las propiedades microscópicas de un sistema (masas atómicas, interacciones, geometría molecular, etc.) hacia las propiedades macroscópicas de interés experimental (energía, coeficientes de transporte, ecuación de estado, orden estructural, etc.). Lo anteriormente mencionado además de ser de importancia académica es también de aplicación tecnológica, por ejemplo, puede ser muy difícil o incluso imposible llevar a cabo experimentos bajo condiciones extremas de presión o temperatura, mientras que simulacionalmente podemos estudiar reactores nucleares, plasmas a altas temperaturas, núcleos planetarios etc. Una amplia variedad de fenómenos físicos y químicos desde escalas moleculares hasta escalas astronómicas pueden ser estudiados usando alguna forma de simulación computacional [5].

Por otro lado, en tiempos recientes diferentes materiales absorbentes como membranas poliméricas, zeolitas, algunos óxidos de perovskita y magnesia entre otros, son usados para retener CO_2 [6]. Sin embargo la absorción de CO_2 en estos materiales es una labor

difícil en aplicaciones de nivel industrial debido a las altas temperaturas con las que son emitidos los contaminantes hacia la atmósfera. Por tal motivo, nuevos materiales con buena reciclabilidad, alta absorción y buena selectividad al CO_2 a altas temperaturas deben ser analizados y desarrollados.

El óxido de litio Li_2O es el cerámico de litio más básico usado generalmente para estabilizar térmicamente a los materiales vítreos. En la industria nuclear ha sido propuesto como material promotor en reactores de fusión. Los resultados de los experimentos [17] muestran que ciertos materiales cerámicos compuestos de litio presentan buena absorción química de CO_2 a altas temperaturas incluso hasta $720\text{ }^\circ C$. Todo lo previamente mencionado sumado a los diversos trabajos que actualmente estudian la absorción de gases como el bióxido de carbono en diversos materiales sólidos, son el motivo de la línea de investigación de la presente tesis.

Se propondrá un modelo simulacional básico sobre la retención química y física de gases en materiales sólidos, dicho modelo se basa en la técnica de Monte Carlo y particularmente en su variante reactiva. Para tener un punto de comparación del modelo con los experimentos de laboratorio se escogió el caso particular de la retención de bióxido de carbono en óxido de litio.

En la primera parte del presente trabajo se expone el marco teórico básico para la realización del modelo, en la segunda parte se define el modelo propuesto y se muestran los resultados obtenidos de la aplicación del mismo para el caso antes mencionado. El modelo aquí presentado puede ser considerado como un primer acercamiento a la comprensión del fenómeno y a la posible aplicación de la absorción física y química de gases particularmente los contaminantes a altas temperaturas en materiales sólidos.

Parte I

Marco Teórico.

Capítulo 1

Mecánica.

1.1. Sistemas Hamiltonianos y Potenciales de Interacción.

El estado microscópico de un sistema puede ser especificado en términos de las posiciones y los momentos de cada una de las partículas constituyentes ya sean átomos o moléculas. Dentro de la aproximación Born - Oppenheimer es posible expresar el hamiltoniano de un sistema como función de las variables nucleares y haciendo la aproximación adicional de que una descripción clásica es adecuada, el hamiltoniano H de un sistema de N moléculas puede expresarse como la suma de la energía cinética y energía potencial ambas funciones del conjunto de coordenadas generalizadas \mathbf{q} y momentos \mathbf{p} de cada partícula:

$$\begin{aligned}\mathbf{q} &= (q_1, q_2, \dots, q_n) \\ \mathbf{p} &= (p_1, p_2, \dots, p_n)\end{aligned}\tag{1.1}$$

obteniéndose como hamiltoniano:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{q}). \quad (1.2)$$

Generalmente el operador de energía cinética tiene la forma:

$$K = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} \quad (1.3)$$

donde m_i es la masa molecular o atómica y el índice α corre sobre las coordenadas cartesianas (x, y, z) . La energía potencial U contiene la información de las interacciones interatómicas o intermoleculares. Si el potencial U es una función bien comportada, es posible construir a partir del hamiltoniano 1.2 una ecuación de movimiento que describa la evolución temporal del sistema y todas sus propiedades dinámicas [8]. Resolver dicha ecuación implica generalmente calcular a partir del potencial U las fuerzas \mathbf{f}_i y los momentos de torsión $\boldsymbol{\tau}_i$ de las moléculas. El hamiltoniano de un sistema determina la función de distribución de posiciones y momentos moleculares de equilibrio, por lo tanto regularmente son H o U el principal "input" en una simulación computacional. Unos de los tratamientos globalmente usados en las simulaciones es el de partir la energía potencial en términos que involucren pares, tripletes, etc. de moléculas o átomos.

1.2. Interacción por Pares.

Considérese el caso de un sistema compuesto de N átomos o moléculas. La energía potencial puede ser dividida como se mencionó anteriormente en pares, tripletes, etc. de la siguiente manera:

$$U = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (1.4)$$

Donde el término $\sum_i u_1(r_i)$ está relacionado con los efectos del campo externo, el término $\sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j)$ representa las interacciones por pares y así sucesivamente. El

segundo término que está relacionado con las interacciones por pares es esencial y solo depende de la distancia de separación de los centros de masa de las moléculas. En la práctica los términos que involucran interacciones por tripletes en adelante son raramente usados en simulaciones computacionales debido a que consumen mucho tiempo de cálculo cuando la descripción de las propiedades de un sistema pueden ser muy bien aproximadas definiendo un potencial efectivo de pares:

$$U \approx \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(r_i, r_j). \quad (1.5)$$

1.3. Potencial Lennard - Jones.

Uno de los potenciales de pares más simples utilizados en las simulaciones computacionales es el conocido como Lennard - Jones [9] representado por:

$$U^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.6)$$

Este potencial tiene una parte atractiva de largo alcance de la forma $-\frac{1}{r^6}$, un pozo de potencial con profundidad ε , y también tiene una pronunciada parte repulsiva $\frac{1}{r^{12}}$ para distancias $r < \sigma$ donde σ está relacionada con el diámetro de especies puras y es el valor de r para el cual el potencial es cero *i.e.* $U^{LJ}(r = \sigma) = 0$.

En el caso de sistemas moleculares las interacciones sitio a sitio de corto alcance pueden ser modeladas usando el potencial Lennard - Jones. Existen y pueden calcularse parámetros adecuados de longitud y energía para las interacciones entre pares de átomos idénticos en diferentes moléculas. El parámetro de energía ε incrementa con el número atómico, así como el parámetro de longitud σ aumenta hacia abajo en un grupo de la tabla periódica pero decrece al moverse hacia la izquierda o derecha a través de los periodos y con el incremento de la carga nuclear [10].

Para obtener la fuerza en sistemas conservativos utilizamos:

$$f(r) = -\nabla U(r) \quad (1.7)$$

obteniéndose para el caso del potencial de Lennard - Jones:

$$f^{LJ}(r) = -\frac{dU^{LJ}(r)}{dr} = \frac{24\epsilon}{r} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.8)$$

Capítulo 2

Técnicas de Simulación.

2.1. Reglas de Mezclado de Lorentz - Berthelot.

Los parámetros para las interacciones entre átomos de moléculas de diferentes especies pueden aproximarse usando lo que se conoce como las reglas de mezclado de Lorentz - Berthelot [10] que se pueden escribir de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\sigma_{CS} &= \frac{1}{2}[\sigma_{CC} + \sigma_{SS}] \\ \varepsilon_{CS} &= \sqrt{\varepsilon_{CC} \cdot \varepsilon_{SS}}\end{aligned}\tag{2.1}$$

donde σ_{CC} y ε_{CC} son los parámetros de distancia y energía respectivamente para las interacciones entre átomos o moléculas de la misma especie y análogamente para la especie S .

2.2. Condiciones Periódicas a la Frontera.

En los sistemas finitos, una de las principales dificultades para obtener mediciones del bulto son los efectos de borde o superficie. Para eliminar dichos efectos de superficie, se pueden implementar condiciones periódicas a la frontera [11]. Para simular condiciones periódicas a la frontera, se replica en el espacio una caja cúbica formando así una latís infinita. En el transcurso de la simulación las moléculas se mueven dentro de la caja original, las imágenes periódicas de ellas en cada una de las cajas vecinas se mueven de la misma forma, pero si una molécula sale de la caja original, una de sus imágenes entra por la cara opuesta, de esta forma la caja central no tiene fronteras y no hay moléculas en la superficie. En la figura 1 se muestra el caso dos dimensional.

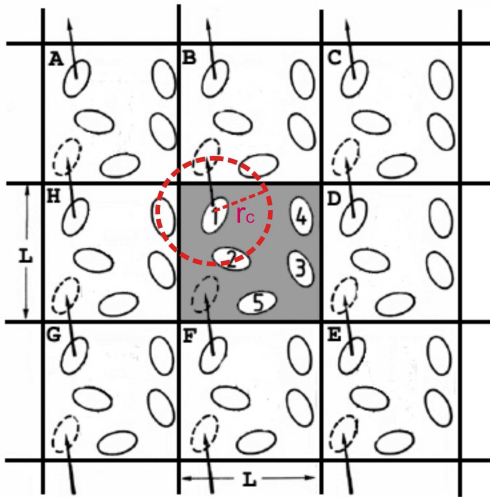


Figura 1. Radio de corte r_c y condiciones periódicas a la frontera.

2.3. Potencial Truncado y Convención de Mínima Imagen.

La esencia de los programas de Monte Carlo y de dinámica molecular se encuentra en calcular la energía potencial de las configuraciones y generalmente también las fuerzas que actúan sobre cada molécula. Se deben incluir las interacciones entre la molécula 1 y cada una de las moléculas presentes en la caja de simulación. Por lo tanto existen $N - 1$ términos en dicha suma de interacciones. Pero también deben incluirse todas las interacciones entre la molécula 1 y sus imágenes $i_A, i_B, etc.$ que viven en las cajas vecinas, esto sería prácticamente imposible por que de hecho son un número infinito de términos. Para una función de energía potencial de corto alcance, podemos restringir la suma de interacciones haciendo la siguiente aproximación:

Ubíquese la molécula 1 en reposo al centro de una región que tiene la misma forma y tamaño que la caja de simulación original. La molécula 1 interactúa con todas las moléculas cuyos centros se encuentren dentro de dicha región, es decir, con las más cercanas imágenes periódicas de las otras $N - 1$ moléculas. A dicha aproximación se le conoce como la convención de mínima imagen [10]. Las contribuciones más grandes a la energía potencial y a las fuerzas proviene de vecinos cercanos a la molécula en tratamiento, y para fuerzas de corto alcance se puede aplicar un corte esférico del potencial. Esto significa ajustar el valor del potencial $v(r)$ a cero para $r \geq r_c$, donde r_c es el radio de corte. En una caja cúbica de simulación de lado L , el número de vecinos considerados para las interacciones se reduce en un factor aproximado de $\frac{4\pi r_c^3}{3L^3}$, lo que implica un considerable ahorro de tiempo - máquina. El potencial de Lennard - Jones truncado y desplazado toma la forma:

$$U^{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] - 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c. \end{cases} \quad (2.2)$$

Capítulo 3

Mecánica Estadística.



Figura 2. L. E. Boltzmann (1844 – 1906).

Desde el punto de vista usual, el estudio de la mecánica clásica se enfoca directamente en los cambios que tienen lugar en un sistema con el transcurso del tiempo. El principal objetivo es la determinación de las propiedades del sistema con respecto a su configuración y velocidades a cada instante de tiempo cuando se ha dado dicha condición para un tiempo particular y las ecuaciones fundamentales son aquellas que expresan de manera continua los cambios que tienen lugar en el sistema. Para algunos propósitos es necesario un punto de vista estadístico. La mecánica estadística está principalmente dedicada al cálculo de propiedades de sistemas que tienen una alta dificultad asociada ya que están compuestos de un número muy grande de partes usualmente átomos o moléculas. Dichos componentes obedecen generalmente ecuaciones simples de movimiento y consecuentemente el comportamiento de todo el sistema podría ser descrito de una manera directa, pero el número tan grande de ecuaciones hace imposible resolver el problema de

forma exacta. En estos sistemas grandes no es factible resolver las ecuaciones de Hamilton para ellos simplemente por que son muchas. La mecánica estadística va directamente a la meta de calcular las propiedades macroscópicas de los sistemas tratándolos de una manera probabilística.

Considérense un gran número de sistemas de la misma naturaleza que difieren en sus configuraciones y velocidades en un instante dado, la mecánica estadística aborda el problema no de seguir un sistema particular tras su sucesión de configuraciones sino determinando como la totalidad de los sistemas se distribuyen a lo largo de todas las configuraciones y velocidades concebibles en cualquier tiempo requerido cuando dicha distribución ha sido dada para algún instante de tiempo particular. La ecuación fundamental para este propósito es aquella que expresa la tasa de cambio del número de sistemas que caerá en cualquier límite infinitesimal de cierta configuración y distribución de velocidades, dicha indagación se conoce como la estadística de Maxwell [7].

En lugar de buscar soluciones deterministas, se calcula la probabilidad del sistema de estar en una u otra configuración, tener uno u otro valor de la presión, tener cierto valor de los momentos, etc. Las simulaciones generan información a un nivel microscópico (posiciones y velocidades) de las moléculas, la conversión de esta información a propiedades macroscópicas (presión, energía interna, etc.) es una de las tareas de la mecánica estadística.

3.1. Ensemble Termodinámico.



Figura 3. J. W. Gibbs (1839 – 1093).

El concepto de ensemble fué introducido por el físico, químico y matemático Josiah Willard Gibbs en 1878, principalmente utilizado en la física - matemática y particularmente en la mecánica estadística y en la termodinámica. Un ensemble termodinámico es una idealización que consiste de un número generalmente infinito de hipotéticos sistemas idénticos que representan uno y solo uno de los estados posibles que el sistema puede tomar. Para un ensemble de un sistema mecánico clásico se debe considerar el espacio fase ¹ de dicho sistema. Las propiedades estadísticas del ensemble dependen de la medida de la probabilidad en el espacio fase. Por ejemplo si cierta región 1 del espacio fase tiene mayor medición de probabilidad que una región 2, entonces un sistema perteneciente al ensemble elegido al azar tiene mayor probabilidad de tener un microestado en la región 1 del espacio fase.

3.1.1. Ensemble Canónico (NVT).

Cuando un sistema con volumen V y N_A, N_B, \dots, N_q partículas está en equilibrio con un baño térmico a temperatura T , la probabilidad de sus estados microscópicos está dada (clásicamente) por [10]:

$$P_r(d\Gamma) = \frac{1}{\prod_j N_j! h^{3N}} \frac{e^{-\beta H_N}}{Z_N} d\Gamma \quad (3.1)$$

¹El espacio fase en coordenadas generalizadas es p vs. q

donde $d\Gamma = d^3\mathbf{q}\cdot d^3\mathbf{p}$ es un elemento de volumen en el espacio fase, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ en donde $k_B = 1.38065 \times 10^{-23} J/K$ es la constante de Boltzmann, H_N es el hamiltoniano del sistema y N es el total de partículas $N = \sum_j N_j$. Esta distribución de probabilidad es llamada distribución canónica y al ensamble definido por esta distribución se le llama ensamble canónico. La función Z_N es llamada la función de partición canónica y está definida (clásicamente) como:

$$Z_N = Z(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H_N} d\Gamma. \quad (3.2)$$

3.2. Monte Carlo.

El método Monte Carlo se emplea entre otras cosas para estudiar modelos de sistemas termodinámicos por medio de simulaciones estocásticas por computadora. Como se ha mencionado anteriormente, los sistemas que estudia la física estadística son en la mayoría de los casos sistemas con muchos grados de libertad. Describir estos sistemas requiere de la evaluación de integrales en espacios multidimensionales.

Como ejemplo considérese un gas formado por N partículas de masa m y de la misma especie química que se encuentra a una temperatura T y cuyo hamiltoniano está dado por:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + \sum u(r_{ij}) \quad (3.3)$$

y la función de partición canónica está dada por 3.2.

Cualquier observable \mathbf{A} del sistema se obtiene al evaluar:

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathbf{A}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta H} d\Gamma. \quad (3.4)$$

Cuando las fuerzas no dependen de los momentos, la integral de la ecuación 3.2, definida en un espacio $6N$ dimensional se simplifica al producto de dos integrales sobre

espacios de $3N$ dimensiones. Para describir las propiedades termodinámicas de este sistema es necesario evaluar dichas integrales, pero su solución analítica es prácticamente imposible, por lo que se resuelve numéricamente pero la mayoría de las veces solo para pequeños valores de N . En casos como el mencionado se puede recurrir al método Monte Carlo [12, 13].

El método Monte Carlo permite calcular numéricamente cierto tipo de integrales mediante una discretización al azar de los espacios de integración. La realización más sencilla de dicha discretización es a través de un muestreo aleatorio simple, sin embargo, en la evaluación de integrales como la de la ecuación 3.2 no se puede hacer debido a que el término $e^{-\beta H}$ tiene variaciones de magnitud muy grandes, de esta forma es necesario contar con un algoritmo que permita muestrear eficientemente el espacio de integración.

3.3. Método de Metrópolis.

El algoritmo que permite aplicar de manera adecuada el método Monte Carlo en la solución de las integrales como las mencionadas en la sección anterior, fué desarrollado y propuesto por N. Metropolis, N. Rosenbluth, A. Teller, A. W. Rosenbluth y E. Teller en 1953 [14]. La idea de Metropolis se basa en muestrear las regiones del espacio de integración donde se encuentran los estados importantes, eligiendo dichos puntos conforme a la probabilidad $P(\mathbf{q}_\nu)$ para $\nu = 1, 2, \dots, n$ de tal manera que sea más probable considerar puntos en donde la función tenga valores más significativos comparados con otras regiones. La probabilidad que se necesita en este caso es :

$$P(\mathbf{q}_\nu, \mathbf{p}_\nu) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \quad (3.5)$$

con esta probabilidad, el valor esperado de la observable A dado por la ecuación 3.4 puede ser calculado de manera aproximada por:

$$\langle \mathbf{A} \rangle \approx \tilde{\mathbf{A}} = \frac{1}{n} \sum_{\nu=1}^n \mathbf{A}(\mathbf{q}_\nu, \mathbf{p}_\nu) \quad (3.6)$$

donde $(\mathbf{q}_\nu, \mathbf{p}_\nu)$ son los puntos que se emplearán para la evaluación numérica. No se conoce explícitamente la probabilidad $P(\mathbf{q}_\nu, \mathbf{p}_\nu)$, aun así los puntos necesarios para la evaluación pueden generarse utilizando una cadena de Markov de longitud M . La cadena de Markov estará formada por una probabilidad de transición $W(\mathbf{X}_\nu \rightarrow \mathbf{X}_{\nu'})$ de un punto a otro, la cual deberá definirse de tal manera que en el límite $M \rightarrow \infty$ la probabilidad de elegir alguna configuración $\mathbf{X}_\nu = (q_\nu, p_\nu)$ sea precisamente la probabilidad $P(\mathbf{X}_\nu)$ dada por la ecuación 3.5. Para que la probabilidad de transición $W(\mathbf{X}_\nu \rightarrow \mathbf{X}_{\nu'})$ tenga la propiedad deseada se tienen las siguientes condiciones necesarias y suficientes:

(i) Normalización:

$$\sum_{\nu'} W(\mathbf{X}_\nu \rightarrow \mathbf{X}_{\nu'}) = 1 \quad \forall \nu \quad (3.7)$$

(ii) Ergodicidad:

$$\text{si } P(\mathbf{X}_\nu) > 0 \text{ y } P(\mathbf{X}_{\nu'}) > 0 \Rightarrow W(\mathbf{X}_\nu \rightarrow \mathbf{X}_{\nu'}) > 0 \quad (3.8)$$

(iii) Estado estacionario:

$$\sum_{\nu} P(\mathbf{X}_\nu) W(\mathbf{X}_\nu \rightarrow \mathbf{X}_{\nu'}) = P(\mathbf{X}_{\nu'}) \quad \forall \nu'. \quad (3.9)$$

Una forma directa para satisfacer la condición (iii) es establecer:

$$P(\mathbf{X}_\nu) W(\mathbf{X}_\nu \rightarrow \mathbf{X}_{\nu'}) = P(\mathbf{X}_{\nu'}) W(\mathbf{X}_{\nu'} \rightarrow \mathbf{X}_\nu) \quad (3.10)$$

llamada condición de reversibilidad microscópica o también condición de balance [15].

La ecuación 3.10 escrita en la forma:

$$\frac{P(\mathbf{X}_{\nu'})}{P(\mathbf{X}_{\nu})} = \frac{W(\mathbf{X}_{\nu'} \rightarrow \mathbf{X}_{\nu})}{W(\mathbf{X}_{\nu} \rightarrow \mathbf{X}_{\nu'})} \quad (3.11)$$

indica que el cociente de las probabilidades de transición sólo depende del cambio en la energía, ya que:

$$\frac{P(\mathbf{X}_{\nu'})}{P(\mathbf{X}_{\nu})} = e^{-\beta(H(\mathbf{X}_{\nu'})-H(\mathbf{X}_{\nu}))}. \quad (3.12)$$

Construir la probabilidad de transición $W(\mathbf{X}_{\nu} \rightarrow \mathbf{X}_{\nu'})$ de acuerdo a las condiciones (i), (ii) y (iii) tiene cierto grado de arbitrariedad debido a que no se determina unívocamente.

Una definición adecuada es:

$$W(\mathbf{X}_{\nu} \rightarrow \mathbf{X}_{\nu'}) = \begin{cases} e^{-\beta\delta H(\mathbf{X}_{\nu} \rightarrow \mathbf{X}_{\nu'})} & \delta H(\mathbf{X}_{\nu} \rightarrow \mathbf{X}_{\nu'}) > 0 \\ 1 & \text{otro caso} \end{cases}. \quad (3.13)$$

Siguiendo la ecuación (3.13) dado un punto \mathbf{x}_n del espacio fase, para generar \mathbf{x}_{n+1} se da un paso tentativo al punto \mathbf{x}_i el cual se elige de acuerdo a una probabilidad uniforme dentro de un cubo de lado "a" alrededor de \mathbf{x}_n y se calcula el cambio en la energía $\delta H(\mathbf{x}_n \rightarrow \mathbf{x}_i)$ del sistema asociado con el paso $\mathbf{x}_n \rightarrow \mathbf{x}_i$. Si $\delta H(\mathbf{x}_n \rightarrow \mathbf{x}_i) < 0$ lo que significa que el nuevo estado del sistema es de menor energía, el cambio es aceptado y $\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_i$. Cuando $\delta H(\mathbf{x}_n \rightarrow \mathbf{x}_i) > 0$ el cambio se hace con probabilidad $e^{-\beta\delta H(\mathbf{x}_n \rightarrow \mathbf{x}_i)}$. De forma práctica esto se hace comparando la cantidad $e^{-\beta\delta H(\mathbf{x}_n \rightarrow \mathbf{x}_i)}$ con un número aleatorio $\eta \in [0, 1)$, si $\eta < e^{-\beta\delta H(\mathbf{x}_n \rightarrow \mathbf{x}_i)}$ el cambio se hace y $\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_i$, en caso contrario $\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n$. Este algoritmo se repite hasta que se obtiene el conjunto adecuado de puntos. Las características mas importantes del algoritmo de Metrópolis son el proporcionar el promedio de una función considerando los valores de esta en puntos del espacio fase cuyas probabilidades son significativas y asegurar la convergencia del promedio calculado sobre la cadena de Markov de la ecuación (3.6) hacia el promedio definido por la ecuación (3.4) cuando $M \rightarrow \infty$. No se especifica alguna manera de construir la configuración inicial, por lo que existe cierta arbitrariedad que podría conducir a la utilización de una condición

inicial que no corresponda a un estado de equilibrio del sistema. Es necesario para alcanzar el equilibrio avanzar cierto número de configuraciones que no deberán tomarse en cuenta al calcular las observables para que su valor no dependa de las condiciones iniciales.

3.4. Monte Carlo Reactivo.

Esta técnica de simulación puede ser usada para estudiar el equilibrio de reacciones químicas tan bien como la asociación física de fluidos [23]. A continuación se expone la idea básica de la deducción de las ecuaciones de Monte Carlo reactivo expuesta en [23].

La función de partición gran canónica para una mezcla de C componentes químicos es:

$$Q = \sum_{N_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_C=0}^{\infty} Z(N_1, N_2, \dots, N_C, V, T) e^{\beta \sum_i^C N_i \mu_i} \quad (3.14)$$

donde N_i es el número de moléculas de la i -ésima especie, V es el volumen del sistema, T la temperatura, Z la función de partición canónica para la mezcla y μ_i el potencial químico para la i -ésima especie química. Usando la aproximación semiclásica para Q se obtiene

$$Q = \sum_{N_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_C=0}^{\infty} \int \cdots \int e^{\left(\beta \sum_i^C N_i \mu_i - \sum_i^C \ln[N_i!] + \sum_i^C N_i \ln[z_i] - \beta u \right)} \times \\ \times \cdot d\mathbf{s}^{N_1} \cdot d\boldsymbol{\omega}^{N_1} \cdot d\mathbf{s}^{N_C} \cdot d\boldsymbol{\omega}^{N_C}$$

donde $\mathbf{s} = \frac{\mathbf{q}}{V^{1/3}}$ es el conjunto de coordenadas generalizadas escaladas $\mathbf{s}^{N_i} \equiv \mathbf{s}_1 \cdots \mathbf{s}_{N_i}$ y $\boldsymbol{\omega}^{N_i} = \boldsymbol{\omega}_1 \cdots \boldsymbol{\omega}_{N_i}$ las orientaciones de las N_i moléculas del tipo i , z_i es la función de partición para una molécula aislada del tipo i y u la energía configuracional de la mezcla. Una buena aproximación consiste en definir a z_i por el producto de contribuciones

traslacional, rotacional, vibracional y electrónica:

$$z_i = z_{i,t} \cdot z_{i,r} \cdot z_{i,v} \cdot z_{i,e}. \quad (3.15)$$

Una reacción química de cualquier cantidad de especies en una muestra puede ser escrita como:

$$\sum_{i=1}^C \nu_i M_i = 0 \quad (3.16)$$

donde M_i es el símbolo químico del componente i y ν_i es el coeficiente estequiométrico del componente i que toma valores positivos para los productos, negativo para reactivos y cero para especies que no reaccionan. Para cualquier reacción química en equilibrio se puede escribir:

$$\sum_{i=1}^C \nu_i \mu_i = 0. \quad (3.17)$$

Si denotamos por \mathbf{r} un estado inicial arbitrario ($\mathbf{s}^{N_1}, \omega^{N_1}, \dots, \mathbf{s}^{N_C}, \omega^{N_C}$) la probabilidad de encontrar al sistema en el estado \mathbf{r} es:

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{\left(\beta \sum_i^C N_i \mu_i - \sum_i^C \ln[N_i!] + \sum_i^C N_i \ln[z_i] - \beta u_r \right)} \quad (3.18)$$

donde u_r es la energía configuracional del estado "r". Si una reacción simple se presenta de un estado "r" a un estado "s" entonces la probabilidad de observar este último estado es:

$$P_s = \frac{1}{Z} e^{\left(\beta \sum_i^C \nu_i \mu_i + \beta \sum_i^C N_i \mu_i - \sum_i^C \ln[(N_i + \nu_i)!] + \sum_i^C \nu_i \ln[z_i] + \sum_i^C N_i \ln[z_i] - \beta u_s \right)}. \quad (3.19)$$

El cociente $\frac{P_s}{P_r} = P_{r \rightarrow s}$ es la probabilidad de transición para una reacción simple. Asumiendo equilibrio químico se obtiene:

$$P_{r \rightarrow s} = e^{\left(\sum_i^C \text{Ln} \left[\frac{N_i!}{(N_i + \nu_i)!} \right] + \sum_i^C \nu_i \text{Ln} [z_i] - \beta \delta u_{r \rightarrow s} \right)} \quad (3.20)$$

donde $\delta u_{r \rightarrow s} = u_s - u_r$. La ecuación 3.20 puede ser escrita como:

$$P_{r \rightarrow s} = e^{-\beta \delta u_{r \rightarrow s}} \prod_{i=1}^C \frac{N_i!}{(N_i + \nu_i)!} \prod_{i=1}^C z_i^{\nu_i} \quad (3.21)$$

siendo esta última la ecuación fundamental del Monte Carlo Reactivo. La probabilidad de transición para la reacción inversa se obtiene cambiando ν_i por $-\nu_i$ en la ecuación 3.21.

Para el caso de una reacción $A + B \rightarrow C$ como en la que estamos interesados para nuestro modelo, se tiene $\nu_A = -1$, $\nu_B = -1$ y $\nu_C = 1$ de la ecuación 3.21 se puede obtener:

$$P_{A+B \rightarrow C} = e^{-\beta \delta u_{A+B \rightarrow C}} \frac{N_A N_B}{(N_C + 1)} \frac{z_C}{z_A z_B} \quad (3.22)$$

mientras que para la reacción inversa se tiene:

$$P_{C \rightarrow A+B} = e^{-\beta \delta u_{C \rightarrow A+B}} \frac{N_C}{(N_A + 1)(N_B + 1)} \frac{z_A z_B}{z_C}. \quad (3.23)$$

Consideraremos únicamente la función de partición traslacional debido a que trataremos con partículas esféricas no cargadas y sin grados de libertad rotacionales ni vibracionales:

$$z_{i,t} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (3.24)$$

donde $\Lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ es la longitud de onda de De Broglie, la constante de Planck tiene un valor $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. Combinando la ecuación 3.24 con las ecuaciones 3.22 y 3.23 se obtienen:

$$P_{A+B \rightarrow C} = e^{-\beta \delta u_{A+B \rightarrow C}} \left(\frac{2\pi k_B}{h^2} \right)^{-3/2} \left(\frac{m_C}{m_A m_B} \right)^{3/2} \frac{N_A N_B}{(N_C + 1)} V^{-1} T^{-3/2} \quad (3.25)$$

$$P_{C \rightarrow A+B} = e^{-\beta \delta u_{C \rightarrow A+B}} \left(\frac{2\pi k_B}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_C}{m_A m_B} \right)^{-3/2} \frac{N_C}{(N_A + 1)(N_B + 1)} V T^{3/2}. \quad (3.26)$$

Las ecuaciones 3.25 y 3.26 representan las ecuaciones fundamentales del modelo que a continuación se expone.

Parte II
El Modelo.

Capítulo 4

Descripción del Modelo.

La investigación realizada se enfocó en el estudio de la retención química y física de gases en materiales sólidos [16] usando la técnica de simulación descrita anteriormente conocida como Monte Carlo reactivo en un ensamble NVT . Se usó el potencial Lennard – Jones 2.2 para las distintas interacciones presentes.

El modelo consta de un poro formado por dos placas sólidas de espesor Δz separadas una distancia h , dichas placas confinan un fluido del componente químico A en un espacio de dimensiones nanométricas. Fueron implementadas condiciones periódicas a la frontera [10] en las direcciones x – y .

El componente químico A (gas) reacciona con las partículas del componente químico B (sólido) para formar una nueva especie C . También el componente C puede disociarse en componentes A y B :



4.1. Caja de Simulación

4.1.1. Preparación.

En este modelo se utiliza un cristal *fcc* como la estructura de las placas sólidas que formarán el poro donde se colocará el fluido.

Como primer paso se crean posiciones de las moléculas al azar en una caja de simulación con condiciones periódicas a la frontera en *3D*. Estas moléculas son introducidas en una simulación Monte Carlo clásico en un ensamble canónico con el fin de obtener una configuración de equilibrio termodinámico¹. Dicha configuración de equilibrio se coloca entre las placas sólidas y se comienza el Monte Carlo reactivo.

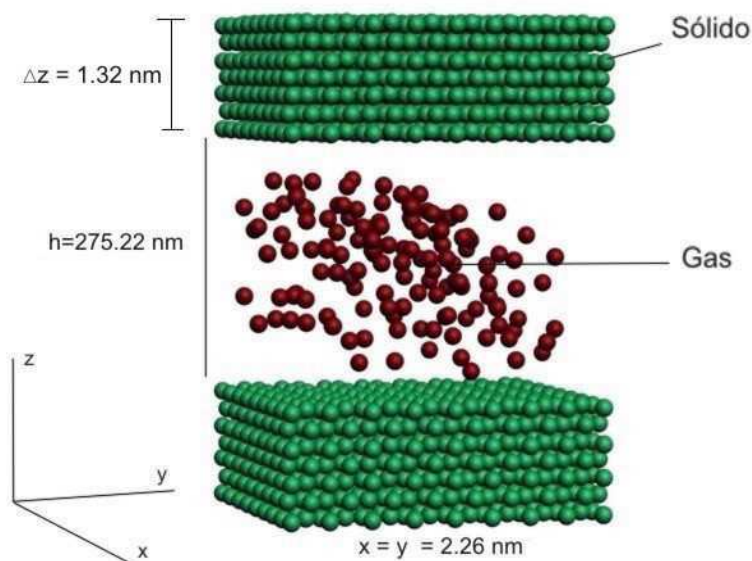


Figura 4. Esquema de la caja de simulación.

¹En todos los sistemas existe una tendencia de evolucionar hacia estados en los que las propiedades están determinadas por factores intrínsecos y no por influencias externas previamente aplicadas. Estos estados simples terminales son por definición independientes del tiempo y son llamados estados de equilibrio [24].

4.2. Aproximaciones en el Modelo.

Para poder implementar de manera directa la técnica de Monte Carlo reactivo empleando el potencial clásico sitio a sitio 1.6 se realizaron las siguientes aproximaciones:

- 1) Las especies químicas que se consideran en el modelo están siendo aproximadas como esferas de Lennard - Jones.
- 2) El cristal *fcc* fué aproximado colocando una unidad del componente químico *B* en cada punto reticular de la red cristalina.
- 3) Aunque el componente químico *C* presente una estructura diferente a aquella del componente *B*, en el presente modelo se considera que al darse la reacción 5.1 la estructura *fcc* no cambia.
- 4) Se está utilizando un cristal perfecto, es decir, a una temperatura de $0^\circ K$. No hay vibraciones en la red cristalina.

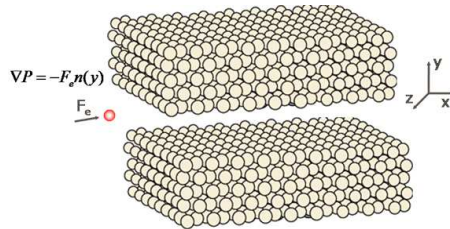


Figura 5. Sólido (*fcc*) para confinar un fluido construido a partir de esferas de Lennard - Jones. [25].

Los parámetros de las diferentes especies químicas fueron aproximados con un método gráfico que consiste principalmente en el cálculo de un promedio de los potenciales de Lennard - Jones de las especies puras ponderado con el número de átomos presentes en cada unidad de especie química.

Actualmente existen como se puede ver en las figuras 5 y 6, estudios por medio de simulación donde se confinan fluidos utilizando sólidos constituidos por esferas de Lennard - Jones de manera análoga a como se hizo en el presente trabajo.

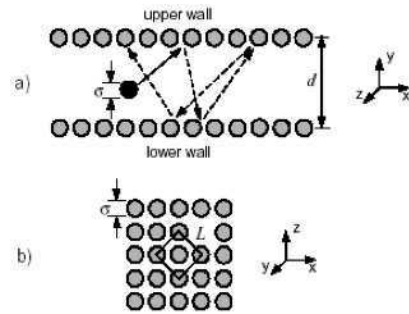


Figura 6. Sólido (*fcc*) construido a partir de esferas de Lennard - Jones de diámetro σ [25].

4.3. Paso de Monte Carlo.

Se utilizó el algoritmo propuesto en el capítulo anterior en el que un paso de Monte Carlo reactivo consta de las siguientes etapas:

- 1.- Se escoge una molécula del tipo A al azar y se intenta un cambio de posición.
- 2.- Se intenta una reacción $A + B \rightarrow C$:
 - a) Se escogen una molécula del tipo A y una del tipo B al azar.
 - b) Se cambian por una molécula del tipo C en una posición² al azar.
 - c) Se acepta el movimiento con con probabilidad $\min [1, P_{A+B \rightarrow C} \text{ 3.25}]$.
- 3.- Se intenta una reacción inversa $C \rightarrow A + B$:
 - a) Se escoge una molécula del tipo C al azar.
 - b) Se cambia por moléculas del tipo A y B .
 - c) Se acepta el movimiento con probabilidad $\min [1, P_{C \rightarrow A+B} \text{ 3.26}]$.

Por cada paso 1 se hacen 10 intentos de los pasos 2 y 3.

Con el fin de asegurar reversibilidad microscópica los movimientos 2 y 3 deben ser elegidos con igual probabilidad. Un diagrama de flujo del paso del Monte Carlo se presenta en la figura 7.

²Posición dentro del sólido.

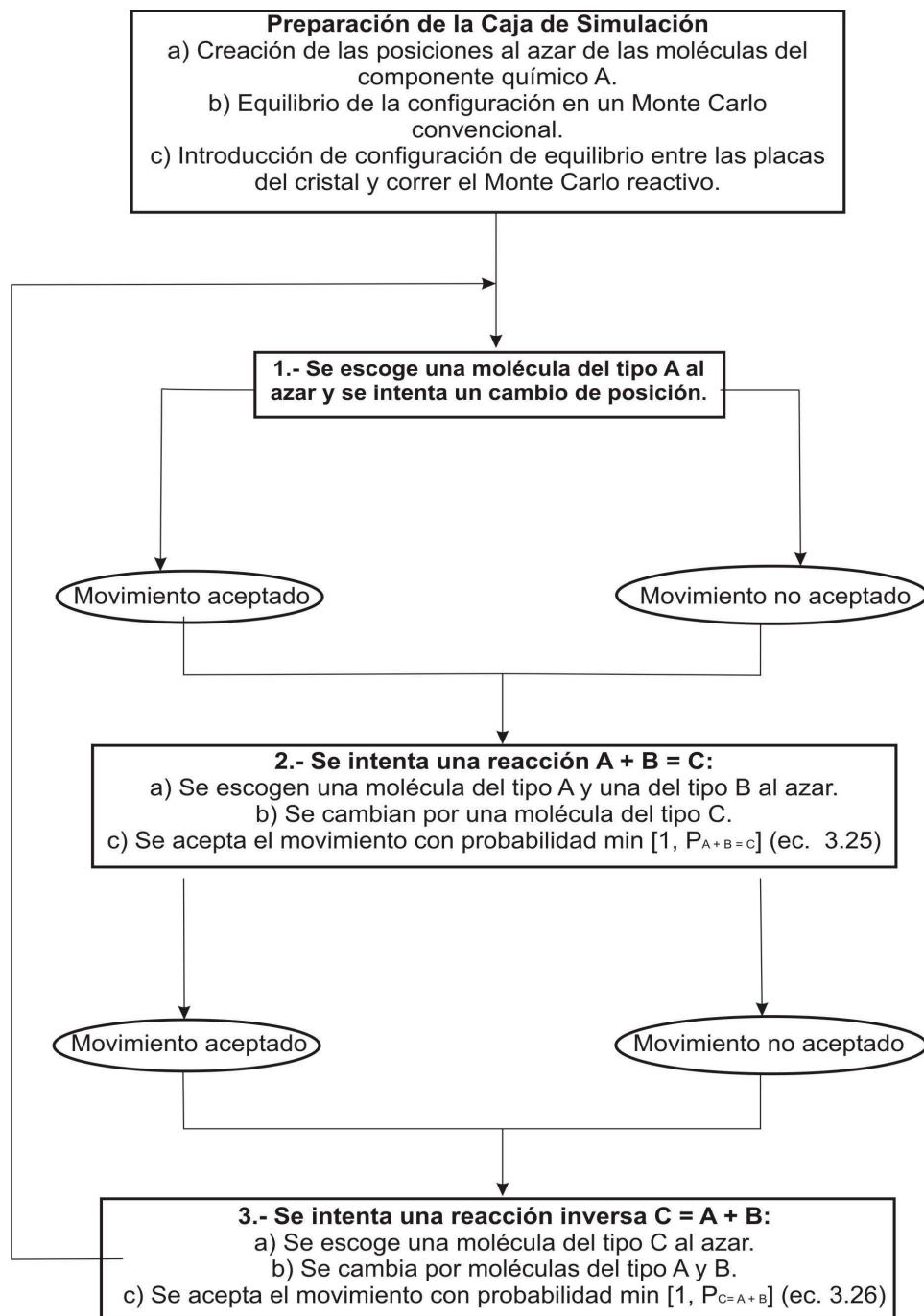


Figura 7. Diagrama de Flujo del paso de Monte Carlo.

Capítulo 5

Aplicación.

Para tener un punto de comparación de los resultados del modelo con las tendencias obtenidas en experimentos de laboratorio, se introducirán parámetros para el caso de bióxido de carbono CO_2 absorbido en óxido de litio Li_2O [17]. La reacción química 4.1 se convierte en:



La hipótesis se planteó de la siguiente forma:

Materiales cerámicos¹ compuestos de litio particularmente óxido de litio (Li_2O), presentan una buena absorción de bióxido de carbono (CO_2) a altas temperaturas [17].

Con las especies químicas descritas en la reacción 5.1 se tienen presentes las siguientes interacciones en el modelo:

¹Los materiales cerámicos están formados por la combinación química de elementos metálicos con elementos no metálicos.

	<i>Interacciones</i>
1	$CO_2 \leftrightarrow CO_2$
2	$CO_2 \leftrightarrow Li_2O$
3	$CO_2 \leftrightarrow Li_2CO_3$
4	$Li_2O \leftrightarrow Li_2O$
5	$Li_2O \leftrightarrow Li_2CO_3$
6	$Li_2CO_3 \leftrightarrow Li_2CO_3$

Tabla 1. Distintas interacciones presentes en el modelo.

El hamiltoniano² 1.2 del sistema es:

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + U_{tot}(r) \quad (5.2)$$

donde $U_{tot}(r) = U_{CO_2-CO_2} + U_{CO_2-Li_2O} + U_{CO_2-Li_2CO_3} + U_{Li_2O-Li_2O} + U_{Li_2O-Li_2CO_3} + U_{Li_2CO_3-Li_2CO_3}$, donde:

$$U_{A-B} = \begin{cases} 4\varepsilon_{A-B} \left[\left(\frac{\sigma_{A-B}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{A-B}}{r} \right)^6 \right] - U(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

y donde $U(r_c) = 4\varepsilon_{A-B} \left[\left(\frac{\sigma_{A-B}}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{A-B}}{r_c} \right)^6 \right]$. El radio de corte utilizado es $r_c = 5\sigma_{CO_2-CO_2}$.

²No se consideran efectos de campos externos.

5.1. Cálculo de los Parámetros ϵ y σ .

Como punto de partida para la aplicación del modelo se calcularon los parámetros de Lennard - Jones utilizando un método gráfico que consiste primero en obtener los parámetros³ para las interacciones CO_2-Li , $CO_2 - O$, y $CO_2 - C$ empleando las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot descritas en la ecs. 2.1, dichas interacciones se suman para obtener los potenciales⁴:

$$U_{CO_2-Li_2O} = 2U_{CO_2-Li} + U_{CO_2-O} \quad (5.3)$$

$$U_{CO_2-Li_2CO_3} = 2U_{CO_2-Li} + U_{CO_2-C} + 3U_{CO_2-O}. \quad (5.4)$$

Los valores utilizados son:

<i>Interacción</i>	ϵ/k_B [K]	σ [Å]
$CO_2 \leftrightarrow CO_2$ ⁵	195.200	3.30
$Li \leftrightarrow Li$ ⁶	83.040	1.51
$C \leftrightarrow C$ ⁷	28.130	2.76
$O \leftrightarrow O$ ⁸	78.180	2.95

Tabla 2. Parámetros para especies iguales.

Para obtener $\sigma_{CO_2-Li_2O}$ y $\sigma_{CO_2-Li_2CO_3}$ se resuelven para r las ecuaciones:

$$U(r)_{CO_2-Li_2O} = 0$$

$$U(r)_{CO_2-Li_2CO_3} = 0$$

³Los parámetros para las interacciones individuales son conocidos (tabla 2).

⁴En la literatura existen valores para los parámetros ϵ y σ para el CO_2 (Tabla 2).

⁵[20]

⁶[22]

⁷[10]

⁸[10]

Para calcular $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}$ y $\varepsilon_{CO_2-Li_2CO_3}$ se obtiene el mínimo del potencial resolviendo para r y evaluando las ecuaciones:

$$\frac{dU_{CO_2-Li_2O}}{dr} = 0$$

$$\frac{dU_{CO_2-Li_2CO_3}}{dr} = 0.$$

Los valores así encontrados son:

Interacción	ε/k_B [K]	σ [Å]
$CO_2 \leftrightarrow Li_2O$	230.765	2.98
$CO_2 \leftrightarrow Li_2CO_3$	452.298	3.01

Tabla 3. Parámetros para especies diferentes (Fluido - Sólido).

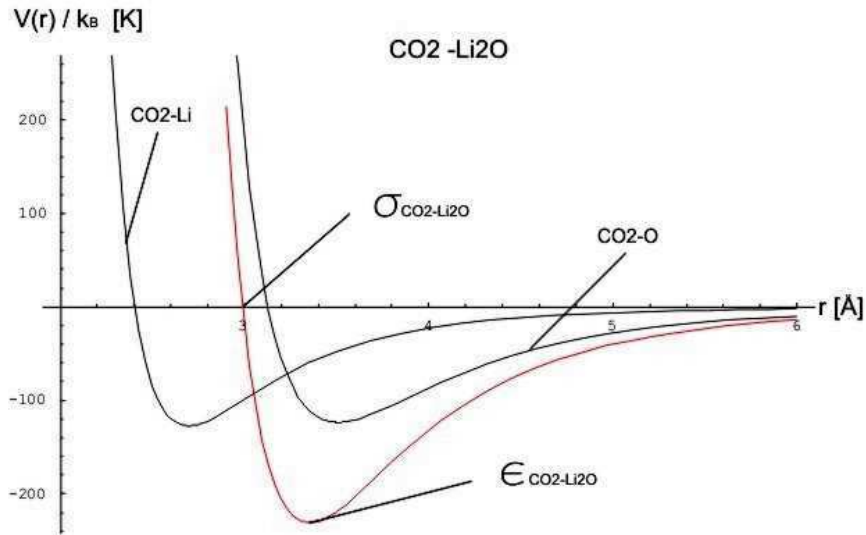


Figura 8. Potencial Lennard - Jones para la interacción $CO_2 - Li_2O$ (rojo) obtenido como suma de los potenciales $CO_2 - Li$ y $CO_2 - O$.

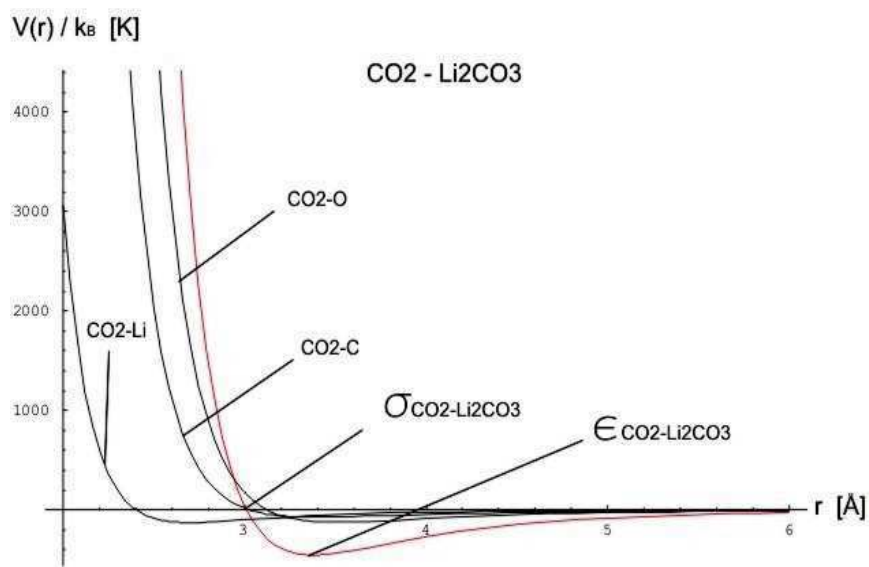


Figura 9. Potencial Lennard - Jones para la interacción $CO_2 - Li_2CO_3$ (rojo) obtenido como suma de los potenciales $CO_2 - Li$, $CO_2 - O$ y $CO_2 - C$.

Con estos parámetros y usando las reglas de mezclado Lorentz - Berthelot 2.1 se obtienen los parámetros para las interacciones entre las especies químicas que forman el sólido (tabla 4).

Interacción	$\epsilon/k_B [K]$	$\sigma [\text{Å}]$
$Li_2O \leftrightarrow Li_2O$	272.7920	2.670
$Li_2O \leftrightarrow Li_2CO_3$	534.6723	2.695
$Li_2CO_3 \leftrightarrow Li_2CO_3$	1048.0092	2.717

Tabla 4. Parámetros para las interacciones dentro del sólido

5.2. Variables Reducidas.

El uso de variables reducidas en física teórica permite simplificar el manejo algebraico de las relaciones matemáticas. En el caso de las simulaciones el uso de las mismas además de simplificar las expresiones permite trabajar con valores numéricos cortos que contribuyen a la disminución de tiempo - máquina. Generalmente para reducir una variable o parámetro se elige alguna cantidad que adimensionalice a la vez que normalice las cantidades que se quieren cuantificar. En el caso del modelo aquí planteado, los parámetros han sido reducidos con respecto a los valores de los parámetros para el CO_2 .

5.2.1. Ecuaciones Fundamentales.

Para obtener el factor de Boltzman en unidades reducidas se emplean la temperatura, volumen y masas reducidas definidas como $T^* = k_B T / \varepsilon_{CO_2-CO_2}$, $V^* = V / \sigma_{CO_2-CO_2}^3$, $m_{CO_2}^* = 1$, $m_{Li_2O}^* = m_{Li_2O} / m_{CO_2}$ y $m_{Li_2CO_3}^* = m_{Li_2CO_3} / m_{CO_2}$ que junto con las ecuaciones 3.25 y 3.26 se obtienen las siguientes ecuaciones reducidas:

$$P_{CO_2+Li_2O \rightarrow Li_2CO_3} = e^{-\beta \delta u} \left(\frac{2\pi k_B \varepsilon_{CO_2}}{h^2} \right)^{-3/2} \left(\frac{m_{Li_2CO_3}^*}{m_{CO_2} m_{Li_2O}^*} \right)^{3/2} \sigma_{CO_2}^{-3} \times \quad (5.5)$$

$$\times \frac{N_{CO_2} N_{Li_2O}}{N_{Li_2CO_3} + 1} V^{*-1} T^{*-3/2}$$

$$P_{Li_2CO_3 \rightarrow CO_2+Li_2O} = e^{-\beta \delta u} \left(\frac{2\pi k_B \varepsilon_{CO_2}}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_{Li_2CO_3}^*}{m_{CO_2} m_{Li_2O}^*} \right)^{-3/2} \sigma_{CO_2}^3 \times \quad (5.6)$$

$$\times \frac{N_{Li_2CO_3}}{(N_{CO_2} + 1)(N_{Li_2O} + 1)} V^* T^{*3/2}$$

Las ecuaciones 5.5 y 5.6 son las que se usaron numéricamente en el código.

5.2.2. Masas.

Las masas de los compuestos son:

<i>Especies</i>	[g/mol]	[kg] ⁹	*[kg/kg] ¹⁰
<i>CO₂</i>	44	7.306×10^{-26}	1
<i>Li₂O</i>	30	4.981×10^{-26}	0.6818
<i>Li₂CO₃</i>	74	1.228×10^{-25}	1.6818

Tabla 6. Masas de las especies presentes.

5.2.3. Parámetros.

Los parámetros reducidos¹¹ son:

<i>Interacción</i>	ε^*	σ^*
<i>CO₂ ↔ CO₂</i>	1.0	1.0
<i>CO₂ ↔ Li₂O</i>	1.1822	0.9052
<i>CO₂ ↔ Li₂CO₃</i>	2.3171	0.9117
<i>Li₂O ↔ Li₂O</i>	1.3975	0.8104
<i>Li₂O ↔ Li₂CO₃</i>	2.7391	0.8169
<i>Li₂CO₃ ↔ Li₂CO₃</i>	5.3689	0.8234

Tabla 5. Parámetros reducidos.

Para calcular el parámetro de red $a_0 = 4r/\sqrt{2}$ se considera $r = (\sigma_{Li_2O-Li_2O}^*)/2$ tomando el valor expresado en la tabla 5 obteniendo $a_0^* = 1.146078$. En unidades reales el parámetro de red tiene un valor $a_0 = 3.78 \text{ \AA}$, la distancia de separación entre las placas tiene el valor $h = 275.22 \text{ nm}$ y las restantes dimensiones son $x = y = 2.26 \text{ nm}$ y $\Delta z = 1.32 \text{ nm}$, obteniendo un área de $A = 10.22 \text{ nm}^2$. Las dimensiones reducidas de la caja son $h^* = 834$, $x^* = y^* = 6$.

⁹Masa por unidad de especie química.

¹⁰Masa reducida

¹¹Se usan los parámetros del *CO₂* para reducir variables.

Capítulo 6

Resultados.

En la presente sección se muestran los resultados de las simulaciones¹. El número total inicial de moléculas es $N_t = N_{CO_2} + N_{Li_2O} = 2796$ donde $N_{CO_2} = 1500$ y $N_{Li_2O} = 1296$. La densidad reducida del sistema es $\rho^* = \rho\sigma^3 = 0.05$. El sistema es sometido a una cantidad de 11000 ciclos que cumplen con el algoritmo descrito en la sección 4.3. Se hicieron corridas independientes para cada valor de la temperatura. Se tomaron valores para la temperatura reducida desde $T^* = 0.1 \equiv -253.63 \text{ }^\circ C$ hasta $T^* = 10.0 \equiv 1678.83 \text{ }^\circ C$ para así conocer el comportamiento del modelo en un amplio espectro de temperaturas, aunque la región de interés experimental es de $T^* = 1.5 \equiv 19.64 \text{ }^\circ C$ hasta $T^* = 5.1 \simeq 720 \text{ }^\circ C$, debido que nos interesa conocer el comportamiento del CO_2 en fase fluida desde temperatura ambiente.

¹El programa computacional (RCMC) utilizado consta de un código fortran conformado por aproximadamente 1500 líneas de comando y fué creado por el Dr. H. Domínguez y colaboradores.

El código fué modificado para el presente trabajo introduciendo tres bloques nuevos en la subrutina que calcula la energía potencial mismos que calculan las tres interacciones entre las especies químicas que forman el cristal.

6.1. Curvas de Absorción.

Las siguientes son curvas que muestran el número restante² promedio de moléculas de CO_2 cuando el sistema ha llegado al equilibrio³ en función de la temperatura.

Se hicieron corridas para el sistema con todas las interacciones presentadas en la tabla 1 y para el sistema sólo con las interacciones 1, 2 y 3 de la misma tabla. Aunque es claro que un modelo apegado a la realidad debe considerar las interacciones entre las especies que forman el cristal se hicieron corridas para ambos casos para conocer de manera mas amplia los alcances y comportamiento del modelo.

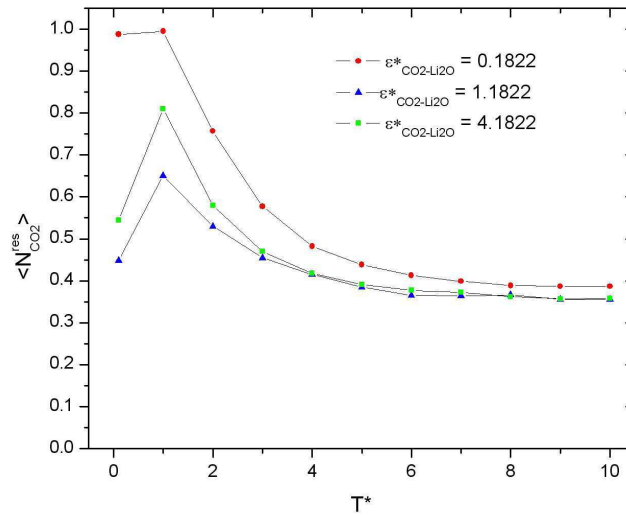


Figura 10. Curva de absorción de CO_2 en Li_2O para diferentes valores de $\epsilon_{CO_2-Li_2O}^*$ (con interacciones dentro del sólido).

Para el caso del modelo que incluye las interacciones entre las especies dentro del sólido se observa en la figura 10 una tendencia en la que aumenta la absorción conforme

² $\langle N_{CO_2}^{res} \rangle \equiv$ Número restante promedio de CO_2 normalizado al número total.

$\langle N_{CO_2}^{res} \rangle \equiv 1 - \langle N_{CO_2}^{abs} \rangle$

³ Se monitorea el valor de la energía del sistema y el número de partículas. Se considera que el sistema ha llegado al equilibrio cuando sus valores permanecen constantes salvo fluctuaciones. Esto se puede observar con 11000 ciclos.

incrementa la temperatura acercándose a un valor de $\langle N_{CO_2}^{res} \rangle = 0.35$ para altas temperaturas. Se observa una variación en la absorción de hasta 38.0 % entre $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^* = 0.1822$ y $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^* = 1.1822$ para $T^* = 1.0$. Para $T^* > 6$ los valores prácticamente no cambian en ninguna de las curvas. Para los tres valores del principal parámetro de energía es evidente la reducción en número de moléculas absorbidas de CO_2 a una temperatura $T^* = 1.0 \equiv -77.95 \text{ }^\circ C$. Se piensa que esto se debe a que la poca energía cinética del CO_2 a esta temperatura eleva la energía en cada paso de Monte Carlo y los movimientos de reacción son poco aceptados. Se debe recordar que el CO_2 solidifica a $-78 \text{ }^\circ C$, y por lo tanto, aunque tengamos cierta absorción no podemos hacer una interpretación directa.

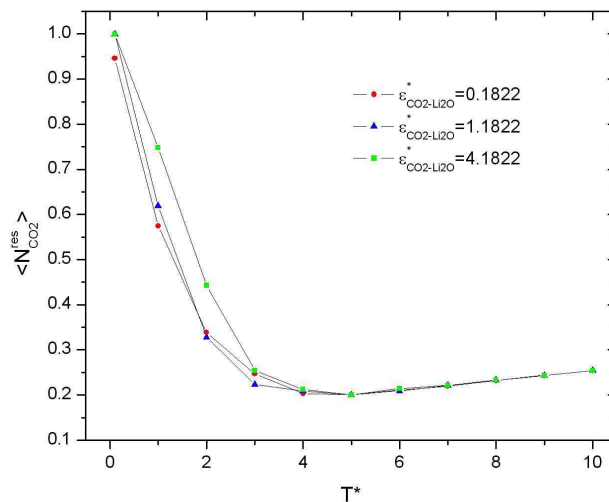


Figura 11. Curva de absorción de CO_2 en Li_2O para diferentes valores de $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^*$ (sin considerar las interacciones dentro del sólido).

Para el caso del modelo que no incluye las interacciones dentro del sólido podemos observar en la figura 11 el aumento en la absorción con el incremento en la temperatura hasta $T^* = 5.0$. Para $T^* > 5.0$ se aprecia un decremento en la absorción conforme sigue aumentando la temperatura. La mayor disminución en la absorción es del 5.0 % entre las

temperaturas $T^* = 5.0$ y $T^* = 10.0$. La máxima absorción $\langle N_{CO_2}^{res} \rangle \approx 0.2$ equivalente a 80% del total de CO_2 se presenta a una temperatura $T^* = 4.0 \equiv 507.64 \text{ }^\circ C$.

Para este caso no se observa la disminución en la absorción apreciada en la figura 10 para $T^* = 1.0$ para el modelo con interacciones dentro del sólido.

Con el fin de hacer la comparación de los resultados obtenidos con aquellos de los experimentos hacemos las gráficas de las figuras 10 y 11 en términos de la temperatura real en grados centígrados y el número promedio de CO_2 absorbido⁴.

Las corridas con diferentes valores de $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^*$ se hicieron para conocer la sensibilidad del comportamiento del modelo debido al cambio en el valor numérico de este parámetro.

Ahora para centrarnos en la región de interés experimental se presentan la gráficas anteriores de la siguiente forma:

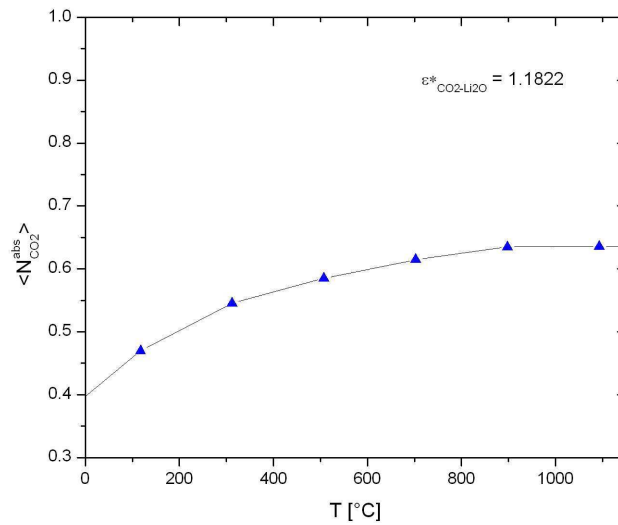


Figura 12. Curva de absorción de CO_2 en Li_2O (con interacciones dentro del sólido).

⁴ $\langle N_{CO_2}^{abs} \rangle \equiv$ Número absorbido promedio de CO_2 normalizado al número total.

$$\langle N_{CO_2}^{abs} \rangle \equiv 1 - \langle N_{CO_2}^{res} \rangle$$

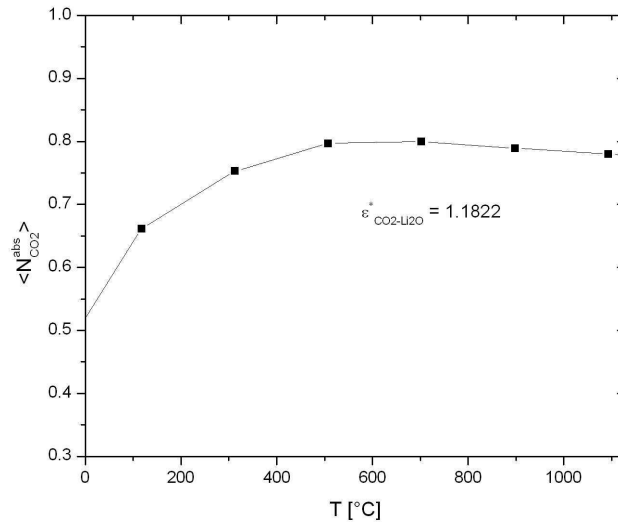


Figura 13. Curva de absorción de CO_2 en Li_2O (sin interacciones dentro del sólido).

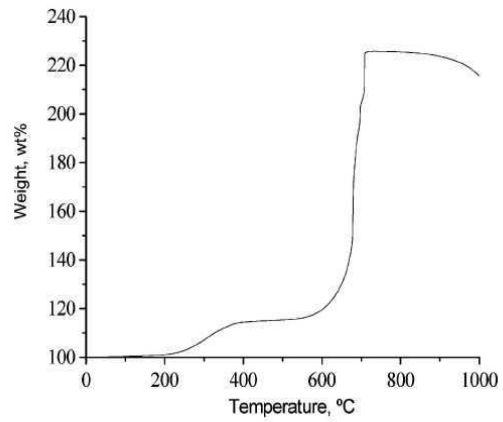


Figura 14 Curva TGA experimental del Li_2O en un flujo de CO_2 [17].

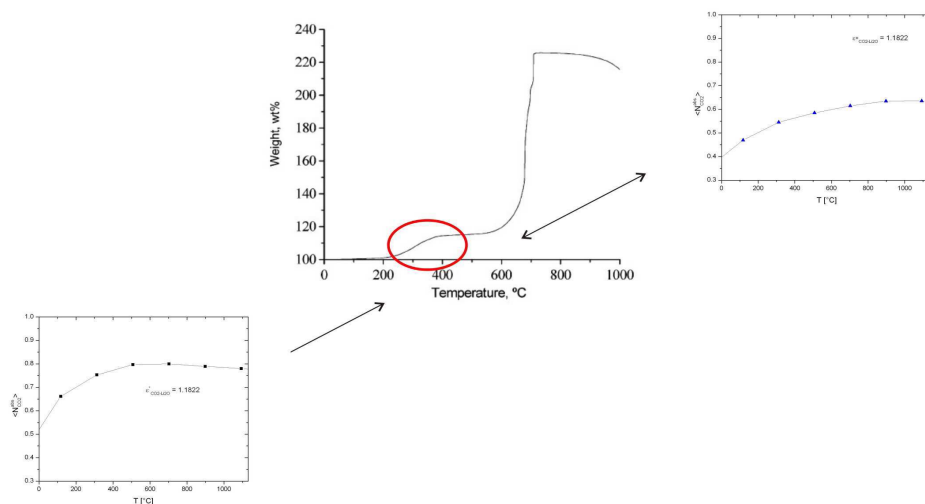


Figura 15. Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos con las simulaciones.

Podemos observar en la figura 15 que el comportamiento de la absorción encontrado con el modelo es comparable⁵ a un nivel cualitativo al comportamiento de los experimentos mostrado en la figura 14 para temperaturas entre 100 °C y 500 °C. Se ha propuesto [17] que el gran incremento en la absorción observado entre 600°C y 720°C en la figura 14 se debe a la difusión del *Li* en la red cristalina. Se espera que incorporando vibraciones en el sólido, se podrá tener mayor coincidencia de las temperaturas.

⁵El análisis termogravimétrico (TGA) es un tipo de prueba aplicada a muestras para determinar cambios en su peso con relación a la temperatura.

El número absorbido promedio de moléculas de CO_2 está relacionado de manera directa con el porcentaje de peso ganado por el material obtenido de una prueba TGA.

6.2. Perfiles de Densidad Local.

Los siguientes son perfiles de densidad local⁶ para los casos del sistema con 3 y con 6 interacciones. Se eligió mostrar perfiles correspondientes a regiones características del comportamiento mostrado en las figuras 10 y 11.

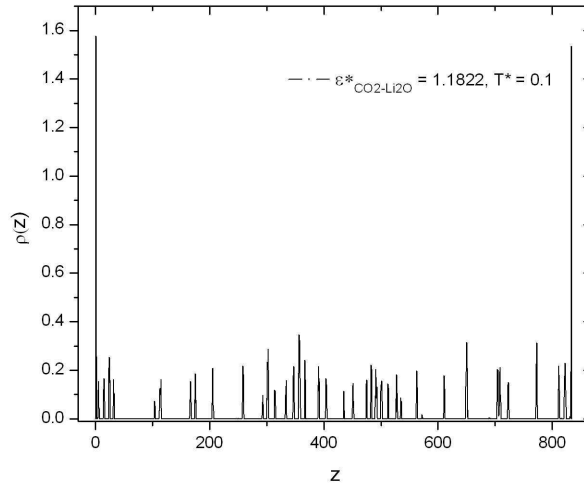


Figura 16. Perfil de densidad local para $\epsilon^*_{CO_2-Li_2O} = 1.1822$ y $T^* = 0.1$ (con interacciones dentro del sólido).

Se puede observar en la figura 16 para temperatura $T^* = 0.1 \equiv -77.95 \text{ }^\circ\text{C}$ dos picos prácticamente simétricos que representan una cantidad alta de moléculas asociadas con las superficies del sólido, es decir, el modelo presenta adsorción del fluido de CO_2 . Se tiene la hipótesis de que la poca movilidad de las moléculas de CO_2 debida a la baja temperatura provoca una distribución no homogénea de las mismas dando como

⁶Un perfil de densidad local $\rho(z)$ está definido como el número promedio de átomos o moléculas en una rebanada de ancho Δz que a su vez es paralela a la superficie sólida. La elección apropiada de la anchura Δz de las rebanadas depende de la relación entre dos factores. Un ancho muy pequeño resulta en una cantidad muy pequeña de partículas dentro de la rebanada. Si se tiene un ancho muy grande de las rebanadas se perderá la información de la dependencia de las propiedades con la distancia a la superficie. Los perfiles de densidad nos darán información sobre la distribución de la moléculas en el bulto y cerca de las superficies del material.

resultado, regiones del poro que en promedio no contienen moléculas de CO_2 y por lo tanto no se pueden observar propiedades del bulto. Así mismo la poca movilidad del CO_2 puede estar favoreciendo la adsorción. Sucede análogamente para el modelo sin interacciones dentro del sólido ver figura 17.

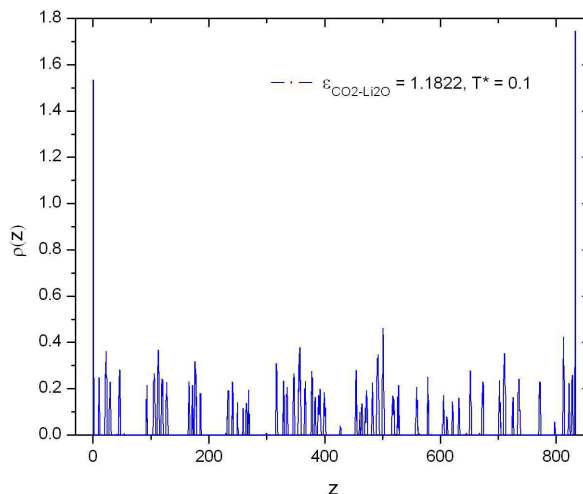


Figura 17. Perfil de densidad local para $\epsilon_{CO_2-Li_2O}^* = 1.1822$ y $T^* = 0.1$ (sin interacciones dentro del sólido).

En la figura 17 se puede observar una alta adsorción. Los picos cercanos a las superficies muestran asimetría lo que indica que una de las dos superficies adsorbió un mayor número de moléculas de CO_2 .

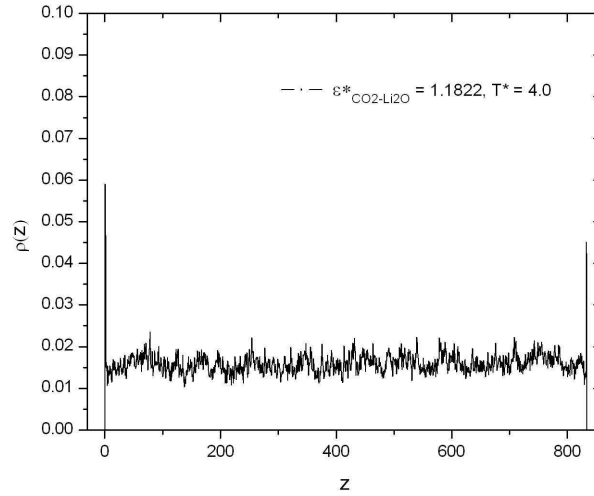


Figura 18. Perfil de densidad local para $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^* = 1.1822$ y $T^* = 4.0$ (con interacciones dentro del sólido).

Para una temperatura $T^* = 4.0 \equiv 507.64^\circ C$ podemos observar en la figura 18 una densidad promedio en el bulto $\rho^* = 0.015$ que es menor que la densidad inicial $\rho^* = 0.05$ debido a las moléculas que han sido absorbidas en el sólido. Se sigue observando asimetría en las regiones superficiales de los perfiles de densidad. Este rompimiento en la simetría sugiere la existencia de una dependencia entre la adsorción del fluido y la manera en que se van absorbiendo las moléculas de CO_2 . Por ejemplo, si en una corrida⁷ particular una de las dos placas sólidas tiene una mayor tasa de absorción del CO_2 irán apareciendo mayor número de unidades Li_2CO_3 en dicha placa lo que cambia su potencial total, de esta forma dicha placa aumenta o reduce su adsorción con respecto a la otra.

Se continúa observando asimetría en los picos, por lo que prevalece la hipotética competencia de la adsorción entre las superficies.

⁷Los resultados de una corrida corresponden al promedio de 11000 ciclos o pasos de Monte Carlo reactivo.

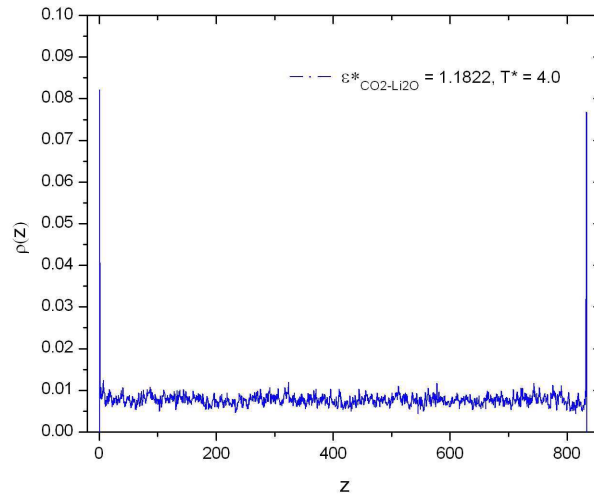


Figura 19. Perfil de densidad local para $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^* = 1.1822$ y $T^* = 4.0$ (sin interacciones dentro del sólido).

En el caso del modelo sin interacciones dentro del sólido para $T^* = 4.0$ se tiene una densidad promedio en el bulto de $\rho^* = 0.008$ y existe una importante adsorción. Observamos también asimetría en los picos aunque para este caso es menos evidente.

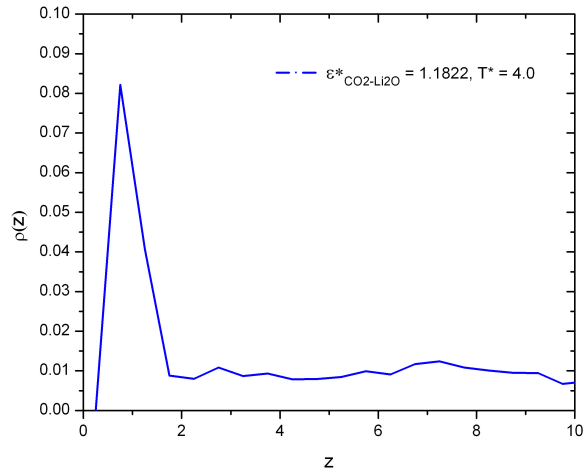


Figura 20. Acercamiento del pico en el perfil de densidad local para

$$\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^* = 1.1822 \text{ y } T^* = 4.0.$$

Haciendo un acercamiento de la figura 19 podemos observar en la figura 20 que el pico tiene un ancho aproximado de $1\sigma_{CO_2-CO_2}$ y está centrado en $0.75\sigma_{CO_2-CO_2}$. Esto significa que hay una capa de moléculas de CO_2 a distancia de $0.75\sigma_{CO_2-CO_2}$ de la superficie sólida como se puede ver esquematizado en la figura 21.

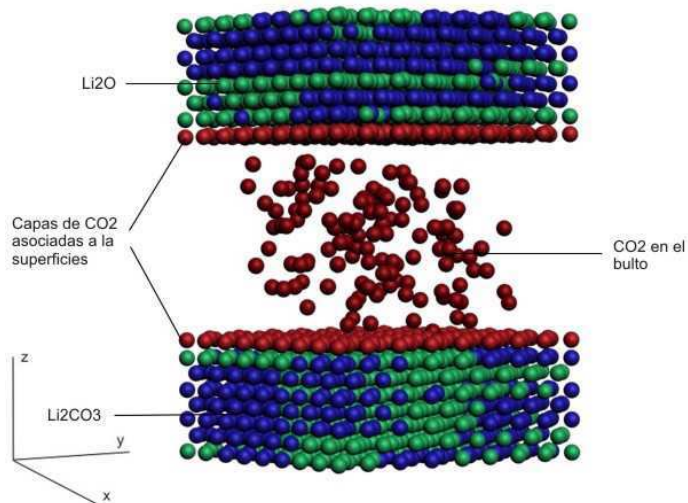


Figura 21. Esquema de la caja de simulación en un típico estado terminal.

Aunque el modelo no involucra procesos difusivos, se debe tener presente que el método Monte Carlo reactivo es tal que elige una unidad de Li_2O al azar para hacerla reaccionar con el CO_2 , inclusive unidades de Li_2O que se encuentran dentro del volumen del cristal pueden ser elegidas. La información energética de tal movimiento o paso de Monte Carlo reactivo está incluida en el hamiltoniano del sistema, es decir, en los potenciales de interacción, de esta forma, el efecto sobre la energía potencial entre unidades de CO_2 en el bulto y unidades de Li_2O dentro del volumen está considerado en el hamiltoniano del sistema. Por los resultados obtenidos de hasta el 80 % de absorción se puede concluir que la energía disminuye en la mayoría de los pasos del Monte Carlo reactivo y de esta forma, se aceptan reacciones dentro del volumen del sólido. Se debe tener en cuenta que la profundidad de las reacciones en el volumen del sólido, depende directamente del radio de corte r_c utilizado.

Con lo anterior mencionado se puede explicar la forma de la caja de simulación para un típico estado terminal mostrado en la figura 21.

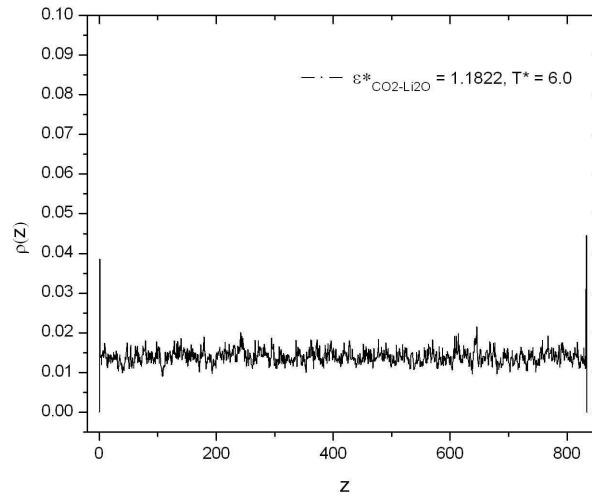


Figura 22. Perfil de densidad local para $\varepsilon_{CO_2-Li_2O} = 1.1822$ y $T^* = 6.0$ (con interacciones dentro del sólido).

En la figura 22 se sigue observando una densidad promedio del bulto $\rho^* = 0.015$ y en la figura 23 una densidad $\rho^* = 0.008$. Para ambos casos del modelo se reducen los picos lo que implica que disminuyó la cantidad de moléculas ubicadas cerca de las superficies. Debido a que la densidad en el bulto es prácticamente la misma para $T^* = 4.0$ para $T^* = 6.0$ pero los picos en las superficies han disminuido apreciablemente, se sigue que las moléculas que estaban en la superficie fueron absorbidas. Cabe preguntarse si primero reaccionan las moléculas que quedan adsorbidas o las moléculas que se encuentran en el bulto. Debido a que no se aprecia que la densidad en el bulto haya cambiado significativamente se puede esperar que las moléculas adsorbidas tienen mayor probabilidad de reaccionar con el sólido. Por lo anterior, surge la idea de la existencia de una relación de competencia dentro del modelo, entre la adsorción y la absorción química.

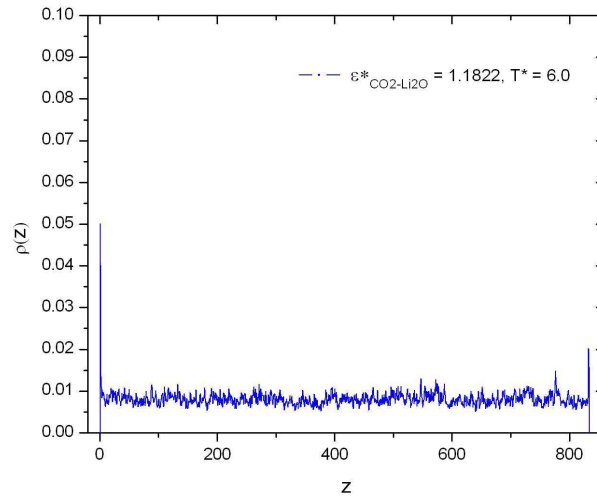


Figura 23. Perfil de densidad local para $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^* = 1.1822$ y $T^* = 6.0$ (sin interacciones dentro del sólido).

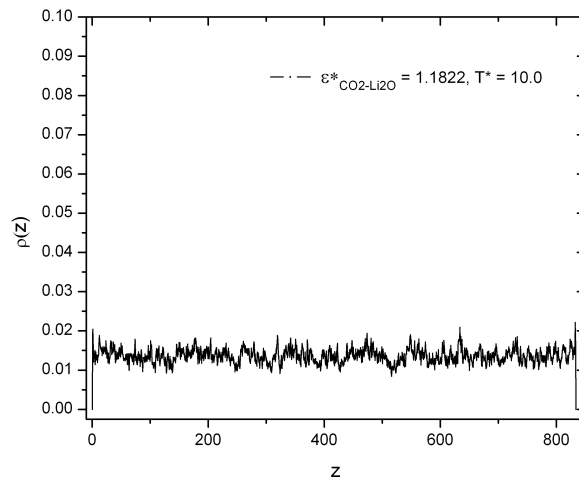


Figura 24. Perfil de densidad local para $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^* = 1.1822$ y $T^* = 10.0$ (con interacciones dentro del sólido).

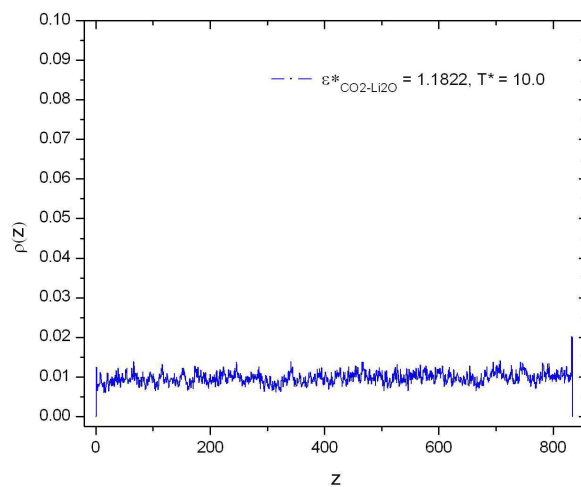


Figura 25. Perfil de densidad local para $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^* = 1.1822$ y $T^* = 10.0$ (sin interacciones dentro del sólido).

La figura 24 y 25 nos muestran que a temperatura⁸ $T^* = 10.0 \equiv 1678.83 \text{ } ^\circ C$ no hay cambio en la densidad. Sin embargo desaparecen los picos de adsorción lo que puede sugerir que a temperaturas altas la cantidad de movimiento de las moléculas no les permite localizarse sobre la superficie, pero también cabe la posibilidad de que hayan sido absorbidas químicamente las moléculas que estaban sobre la superficie. Para probar esto, se podría hacer un estudio en el que se vayan monitoreando las configuraciones del sistema cada cierto número de ciclos, para así dar seguimiento a las moléculas de CO_2 y de esta forma poder determinar cuales son absorbidas químicamente, si primero las del bulto o las que se encontraban en la superficie.

⁸La temperatura de fusión del Li_2O es $1700^\circ C$ [26]

Capítulo 7

Conclusiones

Se estableció un modelo básico de simulación para describir la sorción de CO_2 en materiales sólidos. Los resultados obtenidos reproducen a nivel cualitativo la tendencia de mayor absorción para mayor temperatura que arrojan los experimentos de laboratorio reportados en [17]. Únicamente se logró esta similitud en el comportamiento para temperaturas entre los $100\text{ }^\circ C$ y los $600\text{ }^\circ C$ y no se logró obtener la misma magnitud numérica.

Se comprobó a un nivel general la hipótesis planteada para la aplicación del modelo, encontrando en los resultados, que el Li_2O absorbe de forma adecuada el CO_2 a altas temperaturas incluso hasta $720\text{ }^\circ C$. Para temperaturas mayores a los $720\text{ }^\circ C$ el Li_2CO_3 se disocia en $CO_2 + Li_2O$ (ver figura 14). Un comportamiento análogo se observa en el modelo sin interacciones dentro del sólido en la figura 11, para temperaturas desde $T^* = 5.0 \equiv 702.84^\circ C$ la absorción se reduce.

El modelo fué probado para dos casos diferentes, el primero toma en cuenta las interacciones que hay entre las partículas que forman el sólido (6 interacciones) y el segundo caso solo toma en cuenta las interacciones que involucran al CO_2 (3 interacciones). Se decidió estudiar ambos casos debido a que se requiere saber que tan importante resulta incorporar interacciones potenciales entre las especies que forman el sólido. Con esta información se determina si el efecto de dichas interacciones es indispensable para el modelo

y así valorar su inclusión en futuros análisis con el fin de reducir el tiempo - máquina.

Como se mencionó anteriormente, la principal tendencia obtenida en ambos casos del modelo, muestra que al incrementar la temperatura del sistema aumenta la absorción de CO_2 hasta alcanzar un máximo. Para el caso del modelo con interacciones dentro del sólido la absorción siempre incrementa con la temperatura acercándose a un máximo de 65.0% de absorción. También se puede observar en la figura 10, que la absorción puede disminuirse hasta en un 8.0% al incrementar en poco más del triple el valor de $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^*$. Por otro lado, si se disminuye en un factor de más de seis el valor de $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^*$ la absorción disminuye hasta en un 38% en $T^* = 1.0 \equiv -77.95 \text{ } ^\circ C$.

Para el modelo sin interacciones dentro del cristal se observa que la absorción aumenta con la temperatura hasta un valor máximo de 78.0% para $T^* = 4.0 \equiv 507.65^\circ C$. Para este caso del modelo, arriba de $T^* = 4.0 \text{ } ^\circ C$ la absorción disminuye hasta en un 5% respecto al valor máximo. Al incrementar o disminuir el valor de $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^*$ no se aprecian cambios significativos en el comportamiento de la absorción. Para ambos casos del modelo para temperaturas reducidas entre $T^* = 3.0$ y $T^* = 6.0$ las curvas para los distintos $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^*$ toman prácticamente los mismos valores como puede observarse en las figuras 10 y 11.

Incrementar o disminuir el valor de $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^*$ significa hacer más grande o más pequeña la interacción potencial entre el bióxido de carbono y el óxido de litio. Esta información nos indica la sensibilidad del modelo a ese parámetro y también nos dice que pasa si usamos parámetros con valores diferentes obtenidos por métodos diferentes al aquí empleado. Podemos concluir que en lo general el modelo no cambia su comportamiento cualitativo cuando se cambia el valor del parámetro central $\varepsilon_{CO_2-Li_2O}^*$.

Los resultados de los experimentos químicos presentados en [17] muestran una tendencia de aumento en la absorción con el incremento de la temperatura sobre todo entre $200 \text{ } ^\circ C$ y $400 \text{ } ^\circ C$ y entre $600 \text{ } ^\circ C$ y $720 \text{ } ^\circ C$ y presentan una disminución en la absorción arriba de los $720 \text{ } ^\circ C$. En nuestro caso se logra observar una pequeña disminución en la absorción arriba de los $720 \text{ } ^\circ C$ solo para el modelo sin interacciones dentro del sólido.

En la bibliografía [17] se propone un mecanismo que explica la forma de la curva TGA

mostrada en la figura 14. El mecanismo sugiere la formación primero de una multicapa de Li_2CO_3 entre $200\text{ }^\circ C$ y $400\text{ }^\circ C$. Entre $400\text{ }^\circ C$ y $700\text{ }^\circ C$ el sólido es agrietado favoreciéndose la difusión de Li y por lo tanto aumentando la absorción. Los resultados del modelo pueden ser relacionados fenomenológicamente con la formación de la multicapa de Li_2CO_3 análogamente a lo propuesto [17].

Observando los perfiles de densidad se puede concluir que existe una importante adsorción entre el fluido de CO_2 y el material sólido. Dicha asociación con la superficie disminuye conforme aumenta la temperatura, para lo cual una posible explicación es que el incremento de la energía cinética debido al incremento en la temperatura domina sobre los potenciales $U(r)_{CO_2-CO_2}$, $U(r)_{CO_2-Li_2O}$ y $U(r)_{CO_2-Li_2CO_3}$ principales causantes de la adsorción. La reducción con el aumento de la temperatura de los picos superficiales en los perfiles de densidad local, sugiere un estudio sobre la relación que existe entre la adsorción y la absorción mediante el monitoreo de las configuraciones del sistema en distintos tiempos de la simulación para así determinar qué mecanismo es el que rige este fenómeno en la simulación.

Como siguiente paso para la ampliación del modelo se introducirán vibraciones en la red cristalina para así simular el efecto de la temperatura en el sólido. Con esto se espera poder observar difusión del CO_2 en el material sólido esperando así un importante incremento en la absorción para altas temperaturas así como una mayor coincidencia de las temperaturas entre el modelo y los experimentos. Se investigará sobre la forma de implementar un cristal real. Para esto se deben establecer criterios para las reacciones de cada unidad química que forma el sólido. Así mismo se investigará para poder simular los cambios de estructura del sólido con las reacciones químicas.

Cuando se cuente con un modelo con mayor alcance, se aplicará para diferentes compuestos que actualmente se están estudiando tales como Li_2ZrO_3 , Na_2ZrO_3 , Li_5AlO_4 , Li_4SiO_4 y Li_4TiO_4 , esto con la finalidad de continuar evaluando el modelo al comparar con los resultados experimentales.

También se pueden probar poros con diferentes geometrías tales como toroidales,

cilíndricas y amorfas. Con esto se encontraría una geometría que mejore la estadística del modelo.

Se analizará la paralelización del código para aumentar el poder de cómputo y con esto poder simular sistemas con un mayor número de componentes y con más complejas subrutinas que permitan introducir al modelo más elementos físicos como las vibraciones en el sólido o cambios de estructura.

Una vez que el modelo se encuentre completamente caracterizado se espera que sea adecuado para marcar tendencias lo suficientemente confiables para indicar nuevos caminos a los experimentales. Por ejemplo actualmente se dopan distintos materiales para estudiar de que manera cambia su comportamiento de absorción de los contaminantes. El presente modelo podría servir para simular diferentes modificaciones a los materiales e indagar sobre su posible desempeño.

Bibliografía

- [1] Hutson, N. D.; Speakman, S. A.; Payzant, E. A. *Chem. Mater.* 2004, 16, [4135 : 4143].
- [2] Hwang, C. S.; Wang, N. C. *Mater. Chem. Phys.* 2004, 88, [258 : 263].
- [3] Kato, M.; Yoshikawa, S.; Nakagawa, K. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002, 21, [485 : 487].
- [4] Ida, J. I.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Sep. Purif. Technol.* 2004, 36, [41 : 51].
- [5] Hockney, R. W. and Eastwood, J. W. *Computer Simulation Using Particles*. McGraw-Hill, New York 1981, [4 : 5]. Allen M. P. & Tildesley D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications 1987. [1.2, 3.2, 3.2.1, 5.3.2, 5.5.4].
- [6] Essaki, K., Nakagawa, K., Kato M. and Uemoto H. *J. Chem. Eng. Jpn.* 2004, 37, [772 : 777].
- [7] A. Jackson E., *Equilibrium Statistical Mechanics*, Dover Publications 1968, [115 : 126].
- [8] Goldstein H., *Classical Mechanics*, Addison - Wesley 1980, [1.3.1, 3.1, 3.3, 3.3.1].
- [9] Verlet L., *Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard - Jones Molecules*; *Physical Review*, volume 159, number 1, 5 July 1967.
- [10] Allen M. P. & Tildesley D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications 1987, [21, 24, 28, 40].

- [11] Born M. and Von Karman, *Über Schwingungen in Raumgittern*. Physik. Z. 1912, 13, [297 : 309].
- [12] Metropolis N. and Ulam S, *The Monte Carlo Method*, J. Am. Stat. Ass. 1949, 44, 335 – 41.
- [13] Newman M. E. J. and Barkema G. T., *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Clarendon press, Oxford 1999, [21].
- [14] Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A. and Teller E., *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*, J. Chem. Phys. 1953, 21, [1087 : 1092].
- [15] Hinrichsen H., *Nonequilibrium Phase Transitions*, Physica A, Elsevier 2006, 369, [3, 4].
- [16] Abraham, F. F., *Statistical Surface Physics: A Perspective Via Computer Simulation of Microclusters, Interfaces and Simple Films*. Rep. Prog. Phys 1982, 45, [1113 : 1161], [4, 5, 11, 3].
- [17] Mosqueda H. A., Vazquez C., Bosch P. and Pfeiffer H., *Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O)*, Chem. Mater, 2006, 18, [2307 : 2310].
- [18] Pfeiffer H., Vazquez C., Lara V. H. and Bosch P., *Termal Behavior and CO₂ Absorption of Li_{2-x}Na_xZrO₃ Solid Solutions*, Chem. Mater, 2007, 19, [922 : 926].
- [19] Alcérreca I., Fregoso E. and Pfeiffer H., *CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes*, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, [6520 : 6525].
- [20] Xiaoning Y. and Xiaopeng Y., *Adsorption and Structure of Lennard-Jones Model in Slit - Like Amorphous Silica Nanopores*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, 301, [166 : 173].

- [21] Ida J. I., Lin Y. S., *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, [1999 : 2004].
- [22] Salah B., Salah N., *Local Order in Aqueous Lithium Chloride Solutions as Studied by X - Ray Scattering and Molecular Dynamics Simulations*, *Journal of Molecular Structure*, 2007, 837, [206 : 213].
- [23] 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*, 1994, 81, 3, [717 : 733].
- [24] Callen H. *Thermodynamics. And an Introduction to Thermostatistics.* 2^{ed}, 1985, [13].
- [25] Laboratory for Molecular Modeling Research, University of Notre Dame. *Molecular Simulations of Wall Slip*. www.nd.edu/~ed/Research.html.
- [26] Pfeiffer H., Sánchez J. and Álvarez L. J., *Lithium and Tritium Diffusion in Lithium Oxide (Li₂O), a Molecular Dynamics Simulation*, *Journal of Nuclear Materials*, 280 (2000) 295 – 303.