



Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Estudio de la Adsorción de Materiales
Mesoporosos Simples y Complejos mediante
Simulación Molecular**

Tesis que presenta:

Miguel Ángel Balderas Altamirano

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias

Asesor de Tesis

Dr. Salomón Cordero Sánchez

Jurado Calificador

Presidente: Dr. Enrique Díaz Herrera

Secretario: Dr. Marcos Esparza Schulz

Vocales: Dr. Armando Gama Goicochea

Dr. José Elías Pérez

Dr. Salomón Cordero Sánchez

México D.F., Marzo, 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
(UNIDAD IZTAPALAPA)**

CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

AREA DE FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

Tesis de Doctorado

“Estudio de la Adsorción en Materiales Mesoporosos Simples y Complejos
mediante Simulación Molecular”

Miguel Ángel Balderas Altamirano

Asesor: Dr. Salomón Cordero Sánchez

Vo. Bo. _____

email: nyfg@xanum.uam.mx



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00108

Matrícula: 200381424

ESTUDIO DE LA ADSORCION EN
MATERIALES MESOPOROSOS
SIMPLES Y COMPLEJOS MEDIANTE
SIMULACION MOLECULAR

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 31 del mes de marzo del año 2015 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA
- DR. JOSE ELIAS PEREZ LOPEZ
- DR. SALOMON CORDERO SANCHEZ
- DR. ARMANDO GAMA GOICOCHEA
- DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: MIGUEL ANGEL BALDERAS ALTAMIRANO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



MIGUEL ANGEL BALDERAS ALTAMIRANO
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA

VOCAL

DR. JOSE ELIAS PEREZ LOPEZ

VOCAL

DR. SALOMON CORDERO SANCHEZ

VOCAL

DR. ARMANDO GAMA GOICOCHEA

SECRETARIO

DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

Contenido

Agradecimientos	1
Acrónimos	2
Resumen	3
1 Capítulo Uno: Estudio de la Adsorción en Materiales Mesoporosos	
1 Introducción	4
1.1 Importancia tecnológica de los sólidos porosos mediante la sorción de gases	4
1.2 Caracterización de sólidos porosos mediante la sorción de gases	5
1.3 Tipos de Isotermas	7
1.4 Elección del Adsorptivo	8
2 Capítulo Dos Métodos Macroscópicos para Estudiar la Adsorción en Materiales Porosos	
2.1 Introducción	10
2.2 Ecuación de Kelvin	11
2.3 Limitaciones de la Ecuación de Kelvin	13
2.4. Método MDSE	13
2.5. El fenómeno de Histéresis	14
2.5.1 Geometría del Menisco	15
2.5.2 Bloqueo de Poros	16
2.5.3 Cavitación	17
2.6 Evolución en el estudio de la histéresis de sorción	18
2.7 Objetivos	24
3 Capítulo Tres: Métodos Microscópicos y Mesoscópicos para Estudiar la Adsorción en Materiales Porosos	
3.1 Introducción	26
3.2 Simulación Molecular: Métodos Microscópicos	27
3.2.1 Dinámica Molecular	27
3.2.2 Monte Carlo	28
3.3 Ensamble Estadístico	30

3.3.1	Ensamble Canónico	31
3.3.2	Ensamble Gran Canónico	31
3.3.3	Implementación de un Programa MC NVT	32
3.3.4	Implementación de un Programa MC GCMC	33
3.4	Comparación entre Ensamblés	34
3.5	Modelo de Ising 3D	37
3.6	Modelo de Dinámica Disipativa de Partículas DPD	39
3.7	Teoría de Funcionales de la Densidad	39
3.8	Conclusiones	40
4	Capítulo Cuatro: Importancia de la Longitud del Poro en los procesos de Adsorción Desorción	
4.1	Introducción	41
4.2	Metodología	42
4.3	Resultados	43
4.4	Conclusiones	47
5	Capítulo Cinco: Aplicaciones al Modelo de Ising 3D: Isoterma Promedio	
5.1	Introducción	48
5.2	Metodología	49
5.3	Resultados	52
5.4	Conclusiones	59
6	Capítulo Seis: Analizando el Ciclo de Histéresis en Estructuras Complejas	
6.1	Metodología	61
6.2	Resultados.	62
6.2.1	Sección I Isoterma a diferentes Temperaturas	62
6.2.2	Sección II Energía Libre	66
6.2.3	Sección IV Calculando la Fracción del Líquido y Vapor de una Isoterma	68
6.3	Conclusiones	69
7	Conclusiones Generales	70

8	Perspectivas	71
Anexo I Comparación entre Ensamblés		
	AI.1 Introducción	72
	AI.2 Metodología	73
	AI.3 Detalles de la Simulación	76
	AI.4 Resultados y Discusión	77
	AI.5 Conclusiones	87
Anexo II Ensamble Gran Canónico con Potenciales Continuos		
	AII.1 Sistemas Modelo	89
	AII.2 Potenciales de Interacción	89
	AII.3 Resultados	92
	AII.4 Curva de Adsorción	94
	AII.5 Comparación con otros Modelos	96
	AII.6 Conclusiones	96
Anexo III Microporos conectando Mesoporos		
	AIII.1 Introducción	98
	AIII.2 Métodos y Modelos	98
	AIII.3 Resultados	99
	AIII.4 Conclusiones	102
9	Bibliografía	103

Artículos publicados con esta tesis:

“Comparison of mesoscopic solvation pressure at constant density and at constant chemical potential”, M.A. Balderas Altamirano, A. Gama Goicochea, *Polymer*, **2011**, 52, 3846.

“Adsorption desorption processes on mesoscopic pores connected to microscopic pores of complex geometry using the Ising model”, M.A. Balderas Altamirano, S. Cordero, G. Román and A. Gama Goicochea, *Adsorption*, **2015**, arxiv: 1503.04384.

“Importance of the length pore in adsorption process: A molecular simulation study” M.A. Balderas Altamirano, S. Cordero, R. López Esparza, E. Pérez, A. Gama Goicochea, estatus: enviado.

Artículos publicados en esta temporada:

“The role of the dissipative and random forces in the calculation of the pressure of simple fluids with dissipative particle dynamics”, A. Gama Goicochea, M.A. Balderas Altamirano, J.D. Hernández, E. Pérez, *Computer Physic Communications*, **2015**, 188, 2015, 76.

Capítulos de libro:

“Selective Aromatics Extraction form hydrocarbon mixtures”, M.A. Balderas Altamirano, A. Trejo, B.E. García Flores, and *Computation Fluid Mechanics*, Springer, **2014**, XXIV, 473. DOI:10.1007/978-3-319-00116-6_41, ISBN: 978-3-319-00115-9.

“Folding of the Apolipoprotein A1 driven by the salt concentration as a possible mechanism to improve cholesterol trapping”, M.A. Balderas Altamirano, A. Gama Goicochea, E. Perez. *Selected Topics of Computational Fluid Mechanics, Environmental Science and Engineering*, Editorial Springer, **2015**. DOI: 10.1007/978-3-319-11487-3_18. ISBN:1863-5520

“Textural Study of simulated dimorphic porous substrates”, Ubaldo Gil Cruz, Miguel Ángel Balderas Altamirano, Salomón Cordero Sánchez, *Colloids and Surfaces A*, **2010**, 357, 84.

¡Gracias al CONACYT por una beca de proyecto y al COMECYT por una beca para financiar mi estancia!.

uaslp.academia.edu/maba

www.researchgate.net/profile/Ma_Ba9

scholar.google.es

miguelangel.balderas@gmail.com

Agradecimientos:

¡Es que algo tiene que ser mío!

Agradezco, al grupo de Elías Pérez por el apoyo para realizar esta tesis, y en especial a él mismo, un buen asesor y amigo. Otro excelente amigo Armando Gama; sin su ayuda conjunta esto nunca habría sido escrito. Otro buen amigo, es Ricardo, gracias por apoyarme en la lectura y corrección de este trabajo. Bueno el miguelion también ayudo, leyendo mi trabajo de maestría.

Saz y apareció Eva, Iseo y todo el conglomerado de gente que me apoya, ¡gracias!

A mis padres, que en su lejanía siempre los he tenido en mi mente.

Sin su apoyo, esto hubiera sido una epopeya casi imposible.

Estos años, fueron difíciles, mucho fue solo alzar la cabeza y mirar al frente. En algún momento ya no pude más pensar, en otro solo miraba a un lado. Solo hay un lugar para ver. Y ese lugar que apetezco es necesario construirlo. Es necesario hacerlo nuestro.

A mis hermanos, a mis sobrinos, y a todas los buenos amigos que he podido conocer en estos tiempos, las cuales me han dado un poco de aliento en esta travesía titánica.

Era un camino herrado; era un camino honesto, entonces dime tu, donde esta lo funesto.

Agradezco, a los amigos de la UAM, esos cuates siempre estuvieron tratando de impulsarme para terminar este trabajo.

¡Soy un zombi!, soy un centeno, quizá mejor un obrador de sueños.

¡Esto se terminó!, ¡no hay más que agregar!, ¡Gracias a todos los que me dieron una pequeña oportunidad, más allá de un simple y rotundo silencio de amistad!

Perdí la magia, perdí el sueño, perdí la noción del tiempo, perdí las ganas. Al final, debí entender que es personal el reto, no hay más que agregar.

A todos los amigos, que con el tiempo me refrendaron un cariño sincero. Al miguelion, por esas tertulias. Eso es todo, a veces solo escuchar, gracias amigos.

Y vibraron mis sentidos y se quebraron mis sueños, dime entonces a donde llevas ese peso; porque no lo dejas en el camino espeso, en la llama del olvido o en el terror de lo prohibido. En las faldas de aprehensivo y en la lluvia de tus sueños.

Me falta en extenso, dar gracias al por mayor. Amigos, que puedan, un abrazo les doy, gracias por hacerme patente, que la amistad tiene muchos sortilegios que se han ido proyectando ya entonces muy lejos, por supuesto y claro mucho está en la mente. ¡Gracias a todos!

Acrónimos

AFM, Atomic Force Microscopy, Microscopio de Fuerza Atómica
IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
MCM, Mobil Crystalline Material, Materiales cristalino del laboratorio de Mobil
SBA, Santa Barbara Amorphous, material amorfo de Santa Barbara
DFT, Density functional theory, Teoría de funcionales de la densidad
DPD, Dinámica Disipativa de Partículas
DM, Dinámica Molecular
MC, Monte Carlo
TCN, Teoría Clásica de Nucleación.
MDSE, Modelo Dual Sitio Enlace
MFT, Mean Field Theory, Teoría de Campo Promedio
MKT, Mean Field Kinetical Theory, Teoría de Campo Promedio Cinético
NVT, ensamble a N número de partículas, V Volumen y T temperatura, constantes
 μ VT, ensamble a μ potencial químico, V volumen y T temperatura, constantes
GC, Gran Canónico
GCMC, Monte Carlo Gran Canónico
SFA, Surface Force Apparatus, Aparato de Fuerzas Superficiales

Resumen

El estudio del proceso de adsorción gas - sólido involucra la interacción fluido - sólido principalmente. Existen otros factores que promueven la interacción con el sólido, uno de ellos es la estructura del sólido.

Uno de los fenómenos que no está totalmente comprendido es la adsorción-desorción de moléculas sobre una superficie; este proceso da lugar a la formación del ciclo de histéresis, o la histéresis capilar si el fenómeno se lleva a cabo en tubos pequeños.

En el presente trabajo reportamos un estudio de simulación molecular aplicado a sólidos porosos, utilizando principalmente el modelo de Ising en 3D y algunas otras técnicas. En el capítulo 1, damos una introducción general y en el capítulo 2 el estado del arte de la adsorción en sistemas mesoporosos. También en el capítulo 2, damos un resumen general de la ecuación de Kelvin, pieza clave en el desarrollo de la física implicada en la adsorción de materiales porosos. En el capítulo 3, hacemos un análisis para determinar el mejor ensamble estadístico para simular la adsorción en poros. En el capítulo 4, hacemos un estudio del efecto de tamaño finito en un cilindro perfecto, la importancia de la longitud y la fase vapor. En este capítulo encontramos que la longitud de un poro cilíndrico afecta el ciclo de histéresis y que si queremos modelar la isoterma de desorción es necesario dejar un espacio de vapor en la periferia del poro dentro de la caja de simulación para imitar la interface entre el gas y el líquido.

Proponemos una manera de calcular la isoterma promedio entre estructuras propuestas (capítulo 5). En este capítulo reportamos un promedio de una colección de isotermas generados con nuestro programa, lo cual resulta en una isoterma que se asemeja a las BJH reportadas en trabajos experimentales. Finalmente analizamos mediante un barrido de temperaturas, (capítulo 6) los distintas formas del ciclo de histéresis.

Capítulo Uno

“Estudio de la Adsorción en Materiales Mesoporosos: Generalidades”

1.- Introducción

Para introducirnos al tema hablaremos un poco de la importancia y definiremos algunos conceptos que se encuentran en la investigación de la adsorción en mesoporos.

1.1 Importancia Tecnológica de los Sólidos Porosos

La adsorción es un proceso en el que moléculas se adhieren a la superficie de un material. Existen dos tipos de adsorción, la química y la física. En la adsorción química las moléculas se adhieren a la superficie mediante un enlace. Y en la adsorción física el material se adhiere a la superficie mediante fuerzas de dispersión (van der Waals). Otro proceso común es la absorción, que consiste en la adhesión de una molécula adentro de algún material.

La adsorción y absorción son procesos que van de la mano en cada momento, por eso la IUPAC (IUPAC, siglas en inglés de Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) recomienda usar el término sorción para involucrar a los dos procesos. De esta manera, basta tener una superficie, y cualquier material que se adhiera a ella, físicamente, es un proceso de sorción.

Podemos distinguir procesos de sorción en toda la naturaleza [1], en las rocas de la corteza terrestre, en las sustancias provenientes de diversos organismos vegetales o animales, o construidos por el hombre como: los materiales de construcción, los filtros, el papel, el cuero, los adsorbentes, los catalizadores, etc. Dentro de estas dos últimas clases de sólidos porosos se pueden mencionar a los óxidos inorgánicos (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2), los vidrios porosos, los carbones (carbón activado, fibras, tamices moleculares, fullerenos y nanotubos), las arcillas (zeolitas), y recientemente un nuevo tipo de materiales llamados Materiales Mobil Cristalinos MCM (de las siglas en inglés: Mobil Crystalline Materials [2] o materiales como el Amorfo de Santa Barbara SBA (de las siglas en inglés de Santa Barbara Amorphous) [3], o materiales como los MOF (de las siglas en inglés, Metal Organic Frameworks, estructuras

orgánicas metálicas) [4] las cuales poseen la cualidad de almacenar hidrogeno a temperatura ambiente y poseen áreas superficiales de gran magnitud, etc.

La IUPAC [5, 6] recomienda clasificar a los sólidos porosos de acuerdo al tamaño de poro: Sólidos con poros de diámetro menores a 2 nm (nanómetros) son denominados microporos; sólidos con poros de diámetro entre 2 y 50 nm son denominados mesoporos y sólidos con poros de diámetro mayor a 50 nm son denominados macroporos.

Por otro lado, materiales mesoporosos, como el MCM 41 y el SBA 15 [1,2], poseen una gran área superficial y han sido utilizados en aplicaciones en biosensores y en la portación de principios activos para el desarrollo de fármacos. Estos materiales tienen la particularidad de tener estructuras tipo cilindro. Otro tipo de materiales mesoporosos con estructura definida tipo poro tintero son los SBA16 [7].

La caracterización de materiales porosos es una manera de conocer la magnitud de propiedades como la rugosidad, el área superficial, etc. Características que son útiles cuando se trata de buscar aplicaciones potenciales.

Existen muchos métodos para tratar de conocer la composición y morfología de los sólidos mesoporosos, algunos de ellos son: la sorción física de un gas absorbible, difracción de rayos X, porosimetría de mercurio, microscopía electrónica, resonancia magnética nuclear, etc. La técnica de mayor uso, y que concierne a este trabajo de investigación, es la “Adsorción física aplicada a materiales mesoporosos”, la cual discutiremos a continuación.

1.2.- Caracterización de Sólidos Porosos mediante la Sorción de Gases

Para tratar de introducir al lector al tema de esta tesis mencionare tres conceptos importantes en la adsorción, así mismo responderé a la brevedad que es una isoterma y los dos tipos de isoterma de interés en esta tesis, la isoterma de adsorción y desorción.

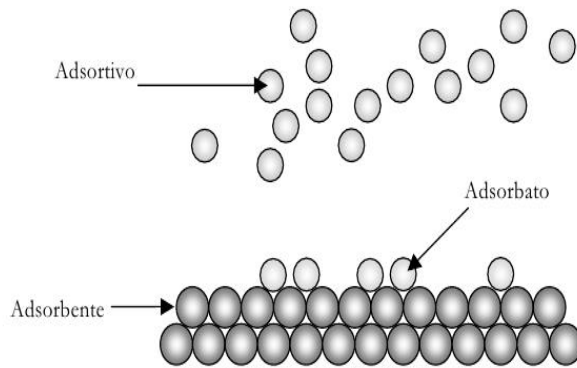


Figura 1.1 Esquema que ilustra la diferencia entre adsorbente, adsorbato, adsorptivo y adsorbente [8].

Cuando un sólido poroso se pone en contacto con un gas, el sólido comienza a atraer gas hacia sus paredes. En este tipo de experimentos el material adsorbido por el sólido (adsorbente) es llamado adsorbato, y el adsorptivo es la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido (Fig. 1.1). La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas de gas.

Una isoterma (ver Fig. 1.2a) describe el equilibrio de adsorción de un adsorptivo en la superficie de un sólido a temperatura constante. Este equilibrio comienza cuando adicionamos partículas al sistema (o aumentamos la presión) (Fig. 1.2b I) y comenzamos a observar la formación de una monocapa (Fig. 1.2b II). Adicionando más partículas al sistema podemos ver la formación de múltiples capas hasta un valor crítico de espesor (Fig. 1.2 III). Si seguimos adicionando partículas el sistema condensa, y forma una gota de líquido. El proceso inverso no sigue el mismo camino de ida, se mantiene estable en un intervalo de presión (Fig. 1.2 a y c IV), hasta obtener el valor adecuado evapora (Fig. 1.2c III). Una vez evaporado el líquido, la curva se vuelve reversible. El ciclo formado entre la isoterma de adsorción y desorción se conoce como ciclo de Histéresis. Un ejemplo de un poro cuya estructura produce una isoterma así, es un cilindro abierto en ambos extremos, como el representado en la Fig 1.2 b) y c).

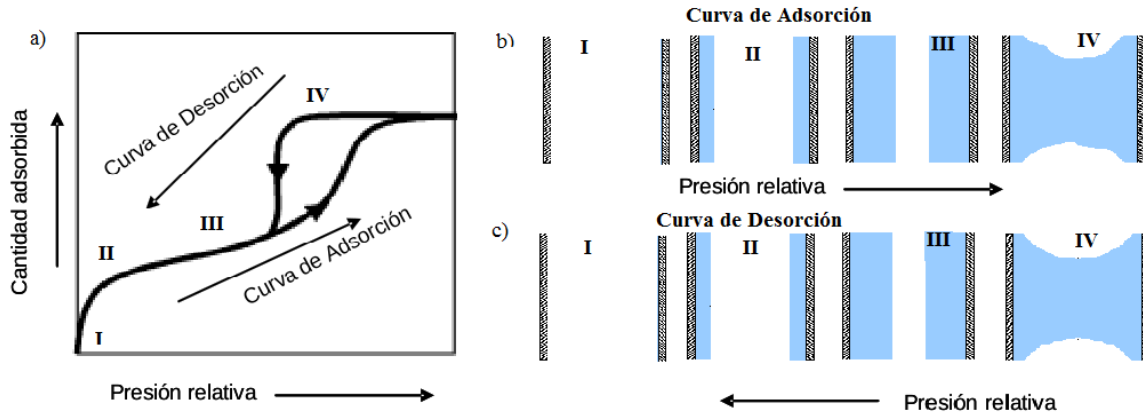


Figura 1.2 a) Ciclo de Histéresis en un poro cilíndrico abierto en ambos lados. Los número romanos señalan los pasos para formar la isoterma, I es el inicio, II el llenado de la monocapa, III el espesor crítico y IV el condensado. En el proceso inverso, el condensado en IV, no vacía de manera inmediata, los demás pasos son similares a la curva de adsorción (ver Fig. 1.2b). Cada etapa del proceso de adsorción y desorción puede verificarse con ayuda de la Fig. 1.2b y c, en ella podemos observar el llenado (aumento de presión) Fig. 1.2b y vaciado (disminución de la presión) Fig. 1.2c.

En el fenómeno de adsorción, la cantidad de gas adsorbido (n) está en función de la presión relativa (P/P^o), temperatura (T), el gas y el material poroso. La isoterma obtenida la podemos representar de la siguiente manera:

$$n = f\left(\frac{P}{P^o}\right)_{T, \text{gas/sólido}} = f(\Delta\mu)_{T, \text{gas/sólido}} \quad (1.1)$$

P^o es la presión de saturación del gas adsorptivo y $\Delta\mu$ es el cambio del potencial químico.

1.3 Tipos de Isotermas

La literatura reporta muchos tipos de isotermas ver *Greg y Sing, (1982)* [6]; una clasificación recomendable es la dada por la IUPAC [5] y que mostramos en la *Fig. 1.3*.



Figura 1.3 Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC. Las primeras 5 fueron propuestas por Brunauer, et al. (1938) [8,9], y es conocida como la clasificación BDDT.

En la Fig. 1.3, reportamos la clasificación de isothermas según la IUPAC, en la tabla de la misma figura podemos ver características de algunos tipos de isothermas que se pueden obtener en la naturaleza.

El estudio de la adsorción en materiales mesoporosos, es una tarea muy compleja ya que los sólidos suelen ser sistemas con estructuras erráticas. En últimos años se han desarrollado métodos de síntesis que producen solidos porosos con ciertas características, SBA-15 [10] y MCM 41 [11] (materiales cilíndricos), SBA-16 (materiales tipo poro tintero) entre otros, que han hecho que se mejore la comprensión del fenómeno de adsorción-desorción. Esto ha mejorado la manera en como las teorías se acercan a lo experimental.

1.4 Elección del adsorptivo

La adsorción de nitrógeno se ha convertido en el método estándar y de uso general para el análisis de tamaño de poros en materiales mesoporosos. Las recomendaciones experimentales y los procedimientos computacionales involucrados están descritos en varias publicaciones [5].

Hay diversas razones por las que se considera al nitrógeno (N_2 a 77K) como el mejor adsorptivo para el análisis de tamaño de mesoporos. En primer lugar, el espesor de las multicapas de N_2 es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes. En segundo lugar la misma isoterma puede ser usada para el análisis de tamaño y para el cálculo de la superficie específica. Sin embargo, es cada vez más habitual el uso de otro adsorptivo complementario para una mejor caracterización del material.

Virtualmente todos los procedimientos computacionales usados para el análisis de los datos de adsorción asumen que los poros son rígidos y con una geometría bien definida. La mayoría de los investigadores representan a los sólidos mesoporosos como arreglos regulares de cilindros, esfera, placas paralelas, etc. Sin embargo, son muy pocos los adsorbentes reales cuya forma sea exactamente alguna de esas. Por lo que es importante tener en cuenta que la mayoría de los adsorbentes de importancia tecnológica son compuestos de redes porosas de una gran complejidad, interconectadas entre si y de geometría irregular.

Capítulo Dos

Modelo Continuo

“Métodos Macroscópicos para Estudiar la Adsorción en Materiales Mesoporosos: El Ciclo de Histéresis”

2.1 Introducción

Podemos definir los métodos utilizados para estudiar la adsorción en sólidos mesoporosos en métodos macroscópicos, mesoscópicos y microscópicos. En este trabajo trataremos los métodos mesoscópicos básicamente (la aplicación de métodos microscópicos la podemos encontrar en el Anexo II), pero primero describiremos el método macroscópico más ampliamente utilizado para estudiar los materiales mesoporosos: La ecuación de Kelvin [8,11]. En este capítulo daremos detalles generales de esta ecuación. Además comentaremos un poc acerca del MDSE, el cual permite modelar el llenado y vaciado de poros en una red de poros.

Durante la adsorción tenemos una caída fuerte de presión y aparece la condensación del fluido. La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso y permite determinar la distribución de tamaños de poros en solidos mesoporosos. Esto es posible gracias al efecto que produce la curvatura de la interfase sobre la presión de condensación del vapor.

Como ya lo mencionamos anteriormente, el estudio de sólidos mesoporosos está estrechamente vinculado al concepto de condensación capilar, la cual se expresa en forma cuantitativa a través de la ecuación de Kelvin. Prácticamente todos los procedimientos utilizados para el cálculo de la distribución de tamaño de poros a partir de las isotermas del tipo IV se basan en esta ecuación. Su correcta aplicación nos permite obtener información sobre el tamaño de poros que componen la muestra de sólido poroso, información que no podemos obtener de otra manera, o que implica el uso de técnicas muy costosas y de difícil acceso. En consecuencia, es necesario reconocer los límites impuestos por la termodinámica

y tener sumo cuidado con las diversas suposiciones que se hacen para su deducción. Estas serán mejor apreciadas a través de las bases físicas que llevan a obtener la ecuación.

La ecuación de Kelvin está íntimamente relacionada con la curvatura de un menisco líquido que se forma cuando la condensación capilar toma lugar. La ecuación que relaciona ambas cantidades es la ecuación de Young-Laplace. Una lectura imprescindible para tener más conocimiento de esta última ecuación es el capítulo I del libro de Gregg y Sing [6]. Aquí solo daremos detalles generales.

2.2 La Ecuación de Kelvin

Consideremos ahora el proceso de la condensación capilar. Para un líquido α en equilibrio con su vapor β a temperatura T constante, la condición de equilibrio material está dado por la ecuación 2.1:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \quad (2.1)$$

donde μ es el potencial químico.

Consideremos ahora el efecto de un cambio dr_m a T constante, ecuación de Young Laplace:

$$dP^{\beta} - dP^{\alpha} = d\left(2\frac{\gamma}{r_m}\right) \quad (2.2)$$

P^{β} , P^{α} , son las presiones de la fase vapor y líquida de fluido, r_m es el radio de curvatura, γ es la tensión superficial.

Además

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta} \quad (2.3)$$

En general cada fase coexistente estará gobernada por una ecuación de Gibbs-Duhem:

$$S^\alpha dT + V^\alpha dP^\alpha + d\mu^\alpha = 0 \quad (2.4)$$

$$S^\beta dT + V^\beta dP^\beta + d\mu^\beta = 0$$

donde S^α , S^β y V^α , V^β son las entropías y los volúmenes molares respectivamente.

Como estamos trabajando a T constante, la ecuación 2.2 junto con la 2.3, nos conducen a:

$$V^\alpha dP^\alpha = V^\beta dP^\beta \rightarrow dP^\alpha = \frac{V^\beta}{V^\alpha} dP^\beta \quad (2.5)$$

Luego a la ecuación 2.5 y 2.3 la podemos escribir como:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = \frac{-RT}{V^\alpha} dp^\beta \quad (2.6)$$

Como el volumen molar del líquido V^α , es muy pequeño en comparación con el del vapor, y suponiendo que el vapor β se comporta como un gas ideal ($V^\beta = RT/p^\beta$)

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = \frac{-RT}{V^\alpha} \frac{dp^\beta}{P^\beta} \quad (2.7)$$

ó:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = \frac{-RT}{V^\alpha} d\ln p^\beta \quad (2.8)$$

e integrando desde una superficie plana ($r_m = \infty$, $p = p_0$) hasta una de radio de curvatura r_m ($p = p$) (suponiendo que v^α y α no cambian con p^β y r_m respectivamente).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (2.9)$$

donde $V_L(V^\alpha)$ es el volumen molar del líquido y P^0 es la presión de saturación del vapor, la que corresponde a $r_m = \infty$. A la ecuación (2.10) se la conoce con el nombre de *ecuación de Kelvin*. Y en su deducción se ha supuesto que V_L es independiente de la presión, es decir, el fluido es incompresible. Lo que se infiere de la ecuación de Kelvin es que, si el vapor está del lado cóncavo de la interfase líquido-vapor (burbuja), la presión de vapor p será menor que la correspondiente a una interfase plana (presión de saturación P^0). Por lo que, cuanto menor sea el radio de curvatura r_m , menor será la presión a la que condense el vapor. En consecuencia, la condensación capilar del vapor en un dado poro de tamaño r_m ocurrirá a una presión P (menor que P^0), siempre y cuando el menisco sea cóncavo. De esta forma, el resultado esencial que nos dicta la ecuación de Kelvin y que puede ser extrapolado a todo tipo de sistemas es que los poros de radio chico llenan primero, los más grandes después. Esta premisa la retomaremos más tarde.

2.3 Limitaciones de la Ecuación de Kelvin

En poros de tamaño menor a 2 nm (microporos), existen fuertes desviaciones a la predicción de la ecuación de Kelvin; la fuerza con que las moléculas son atraídas hacia la pared parece la misma. De aquí que se considere que el intervalo posible de aplicación de la ecuación de Kelvin sea entre 2 nm y 200 nm aproximadamente.

Después de 200 nm, la curva líquido vapor parece no estar bien definida.

2.4 Método MDSE

Otro modelo macroscópico es el Modelo Dual Sitio Enlace (MDSE), el cuál propone construir la masa porosa para después llenarlo de fluido através de alguna ecuación como la de Kelvin. Considera que para describir un poro solo bastan esferas (sitios) y cilindros (enlaces) interconectados. Con esta idea básica, se generan de manera aleatoria y controlando el tipo de esferas y cilindros y sus interconexiones, solidos mesoporosos modelo [12,13, 14].

Con este simple desarrollo se pueden atacar problemas macroscópicos como el fenómeno de percolación y escalar sistemas de mucho mayor tamaño, comparados con una simulación microscópica y mesoscópica.

Gran parte del desarrollo histórico del estudio del ciclo de histéresis fue gracias a la ecuación de Kelvin; enseguida describimos la clasificación, algunos conceptos desarrollados y hacemos un estudio histórico del fenómeno hasta nuestros días.

2.5 El Fenómeno de Histéresis

La histéresis es la tendencia de un material a conservar una de sus propiedades, en ausencia del estímulo que la ha generado [5,6].



Figura 2.1 Ciclos de histéresis clasificados según la IUPAC [5,6], en cada figura podemos ver una figura representativa que puede generar un ciclo de histéresis como el que se muestra. Los puntos continuos representan la presencia de microporos, lo cual es común en este tipo de poros.

Algunos conceptos que explican el ciclo de histéresis en materiales mesoporosos son: Geometría de la interfase líquido-vapor (Menisco), Efectos de Bloqueo de Poros, Cavitación, Fenómenos Percolativos, Esfuerzo Ténsil y Presencia de rugosidades en las paredes sólidas. A continuación definimos a **grosso modo**, los primeros tres conceptos.

2.5.1 Geometría del Menisco

El llenado y vaciado de un poro cilíndrico, puede explicarse en base a la formación de un radio de curvatura en la interfase líquido - vapor. La ecuación que relaciona el radio de curvatura y la presión de adsorción, es la ecuación de Kelvin -Cohan.

Durante la adsorción, para una interfase liquido - vapor (menisco), formada por una capa adsorbida de espesor t , dentro de un poro cilíndrico de radio R , la condición del límite de estabilidad está dada por:

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = \frac{-\gamma V}{R_g T} \left(\frac{1}{R-t}\right) \quad (2.10)$$

donde P es la presión del gas en contacto con el sólido y P_o es la presión de saturación del adsorptivo, γ es la tensión superficial, V el volumen molar del líquido, R_g la constante del gas ideal y T la temperatura.

A partir de la ecuación anterior, se observa que a medida que aumentamos R , tenemos un valor de P mayor; de esta forma, sí se tienen poros cilíndricos, el proceso de llenado evolucionará de los poros más chicos a los más grandes a medida que la presión del gas aumenta gradualmente. De la misma manera que el llenado, durante el vaciado o desorción, la geometría de esta interfase (menisco) ahora es hemisférica. De este modo la ecuación correspondiente estaría dada por:

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = \frac{-2\gamma V}{R_g T} \left(\frac{1}{R-t}\right) \quad (2.11)$$

La ecuación anterior indica que la evaporación capilar tomará lugar en poros de tamaño mayor a R , a una presión dada, en tanto que poros de tamaño menor o igual a R permanecerán llenos de condensado capilar. De este modo, durante la desorción, el proceso de vaciado de poros se verificará en un orden de los poros más grandes a los más chicos a medida que la presión del gas se reduce.

Las dos ecuaciones anteriores establecen un dato crucial para entender el fenómeno de histéresis. Para un mismo valor de P , los tamaños de los poros que llenan y vacían de condensado capilar no coinciden. Designemos a estos tamaños R_{ads} y R_{des} , respectivamente. De acuerdo a las ecuaciones (2.10) y (2.11):

$$(R_{ads} - t) = \left(\frac{1}{2}\right)(R_{des} - t) \quad (2.12)$$

A partir del análisis anterior podemos observar entonces, que una de las causas de la aparición de la histéresis es la diferencia de la geometría del menisco durante los procesos de adsorción y desorción. Este principio básico, es el que regula el llenado y vaciado de poros y con el cual podemos entender la adsorción de poros simples como los que forman cilindros o esferas.

2.5.2 Bloqueos de Poros

Durante los procesos de evaporación capilar, en medios porosos, puede presentarse lo que se conoce como efecto de bloqueo. Este fenómeno aparece cuando se tienen poros de diferente tamaño y geometría, interconectados entre sí. La evaporación de un líquido en un poro, el cual se encuentra conectado a la fase vapor a través de poros más estrechos llenos de condensado capilar, es retrasada y ocurre espontáneamente después del vaciado de alguno de los poros adyacentes, en contacto con la fase vapor. Este efecto de desorción controlada por el bloqueo de un poro, es llamado comúnmente el efecto del poro tintero, es una explicación convencional de la histéresis de condensación capilar tipo H2 según la IUPAC. Para ejemplificar este efecto, consideremos la *Fig. 2.2* donde tenemos tres poros conectados a la superficie vía un poro B de tamaño medio entre C (de mayor tamaño) y A (de menor tamaño). De acuerdo a la figura anterior, si aumentamos la presión mediante un gas como nitrógeno, la adsorción se llevara a cabo en orden de tamaño, de la manera siguiente: A, B y C (o del radio más pequeño al más grande). En el proceso inverso, disminuyendo la presión de saturación de argón, el orden de vaciado debería ser similar, de mayor a menor radio. Sin embargo, esto sucede de diferente manera. El poro más grande C no puede evacuar el

condensado sorbido debido a que el poro B obtura su salida, lo cual provoca el ciclo de Histéresis en este tipo de poros.

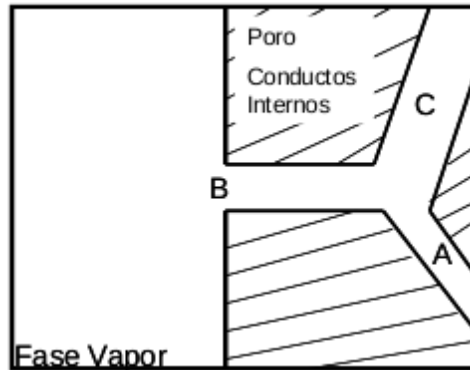


Figura 2.2 Bloqueo de poros. Tres poros interconectados de menor a mayor tamaño ABC, vaciarán de manera BCA, debido al bloqueo que hace el poro B, y el cuál debe ser vaciado antes de vaciar el poro A, el poro más pequeño. Este retraso en el vaciado produce el ciclo de histéresis.

Esto último se conoce como efecto de bloqueo. Dado que el poro en C, no está en contacto con la fase vapor y no puede vaporizar a su presión específica, el líquido meta estable permanece en su cavidad hasta que el poro en B comienza a evaporar a su valor de presión respectivo. El orden final de evaporación sería B, C y A.

El concepto del bloqueo de poros fue discutido primeramente en los trabajos pioneros de Kraemer et al. [15], McBain et al. [16] y Cohan et al. [17], para la histéresis de condensación capilar de materiales mesoporosos.

2.5.3 Cavitación

La cavitación, es un fenómeno en el que una burbuja del fluido, se forma dentro de un poro bloqueado a la fase vapor a través de poros más estrechos; véase el sistema ejemplificado en la Fig. 2.2. De acuerdo al efecto de bloqueo de poros, la cavidad evaporaría sólo cuando se verifique la evaporación a través de alguno de los canales conectados a la cavidad. Este sistema tan sencillo, descrito anteriormente, fue estudiado por medio de experimentos de

simulación con Métodos de Monte Carlo y Dinámica Molecular [18]. El efecto neto sobre el ciclo de histéresis, sería un desplazamiento a valores mayores de presión de la curva de desorción. Muchos trabajos señalan que el mecanismo de formación de una burbuja se lleva a cabo en la pared [19, 20].

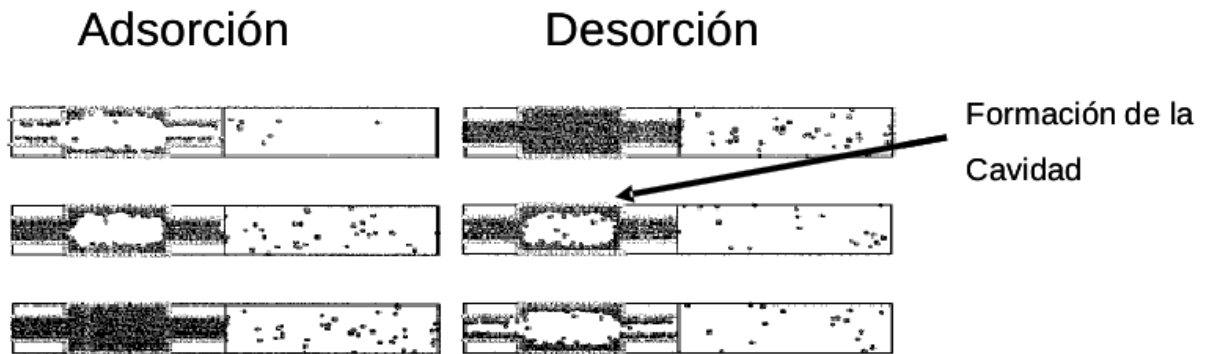


Figura 2.3 Cavitación, formación de burbujas en un poro tintero (una cavidad conectada a dos canales más estrechos) [21].

2.6 Evolución en el Estudio del Ciclo de Histéresis.

Los sistemas que exhiben histéresis pueden ser resumidos en aquellos sistemas donde el resultado depende no solo de los parámetros de entrada, sino que también de la historia de cómo el estado ha sido obtenido. En el caso de un sistema determinista, uno puede predecir el resultado en algún instante de tiempo solo conociendo el estado actual del sistema. Numerosos ejemplos de tales sistemas incluyen la histéresis de magnetización en materiales ferromagnéticos, histéresis elásticas, la temperatura de comportamiento de los termostatos, la histéresis en los procesos económicos, la histéresis de reacción sobre estímulos neuronales en las neurociencias, y muchas otras.

En general, los sistemas complejos están compuestos de subdominios con interacciones entre ellos que pueden exhibir varios tipos de histéresis. También es intuitivamente claro que es típico de sistemas fuera del equilibrio y así, esto es un signo de la salida del equilibrio global. La falta de habilidad para mantener un estado de equilibrio global, por ejemplo el estado más favorable con la más baja energía, lleva al comportamiento

histerético. Consecuentemente, la histéresis señala la existencia de cuasi equilibrios, estados meta estables, representando los mínimos locales en la energía libre, donde los sistemas llegan a estar atrapados por largos periodos relativos de tiempo.

Los fluidos confinados en materiales mesoporosos [22], con tamaños de poros de 2 a 50 nm, usualmente exhiben la tan llamada histéresis de adsorción, variando parámetros como la presión, potencial químico o temperatura en el intervalo debajo de la temperatura crítica [23].

La adsorción de gases puede ser comprendida como el enriquecimiento de las moléculas en la capa interfacial adyacente a una pared sólida.

La fisisorción es el tipo de adsorción considerado en este trabajo. La cantidad adsorbida en el equilibrio en una superficie está determinada por las interacciones intermoleculares involucradas (sólido - fluido y fluido - fluido) y variables como la temperatura y presión del gas. Sin embargo, si uno considera superficies curvas, comunes en los materiales mesoporosos, los procesos de fisisorción pueden ocurrir irreversiblemente. Por ejemplo, las cantidades adsorbidas bajo incremento y disminución de la presión de gas no coinciden sobre cierto intervalo de presiones. Este fenómeno está asociado con las transiciones de fase gas líquido bajo el confinamiento de poros, el cuál es referido como condensación capilar. En 1871, Sir William Thomson, (también conocido como Lord Kelvin) describió el cambio en la presión de vapor debido a una interfase curva líquido vapor. Este hallazgo ayudo a comprender el fenómeno capilar, en el cuál un fluido condensa a una presión de vapor debajo de la presión de vapor saturado del bulto. La ecuación correspondiente, que relaciona la interfase curva gas líquido y la transición a la presión de vapor, es denominada la ecuación de Kelvin.

Hay una gran diversidad de estudios en el comportamiento de adsorción y la condensación capilar en mesoporos reportado desde hace más de un siglo. A lado del interés fundamental, hay una gran discusión acerca de la histéresis de adsorción y la condensación capilar en materiales porosos, ya que los experimentos de adsorción son considerados instrumentos poderosos para determinar los estados y propiedades estructurales de los materiales.

En 1907, Zsigmondy [24], postuló que la histéresis puede surgir de la diferencia entre los ángulos de contacto entre los fluidos y la pared durante el llenado y vaciado. Mc Bain, [16] (1935) por otra parte, propuso que la estrechez de la apertura de los poros puede

deteriorar el acceso a la fase gas externa al poro interior en la desorción. Hoy en día, este fenómeno es referido como el bloqueo de poros o efecto de poro tintero. Tomando en cuenta este efecto, se supone que durante la adsorción los poros se están llenando de fluido en el orden del poro de radio más pequeño al más grande, predicho por la ecuación de Kelvin, mientras que durante la desorción las dimensiones de los cuellos de los poros (partes estrechas de la estructura porosa) controlan el vaciado de los poros. Este fenómeno ha sido objeto de intenso estudio y ha sido mostrado que depende fuertemente de detalles particulares como la geometría del poro y la interacción fluido sólido [18]. Más tarde, en 1938, Cohan [17], propuso una teoría que sigue aceptándose en la actualidad la cual relaciona la histéresis a las diferentes geometrías de la interfase gas líquido durante la adsorción (cilindros cóncavos) y desorción (cóncavo semiesférico).

Para tomar en cuenta una estructura compleja y sus distribuciones de tamaño de poro típicos para muchos materiales porosos, Everett et al. [21], propusieron el modelo de los dominios independientes [25, 26]. La principal suposición de esta teoría está basada en la representación de la red porosa como un conjunto de poros independientes, cuyo comportamiento durante la condensación capilar y la evaporación no dependen de uno solo. Considerando las condiciones críticas a las cuales las transiciones líquido - vapor y vapor - líquido ocurren, el fenómeno de histéresis de adsorción fue después explicado en el nivel de un solo poro y alcanzó a dar entendimiento al nivel de la red porosa completa. Este modelo puede capturar las características básicas para un sistema de canales paralelos independientes con diámetros variables despreciables a lo largo de los poros, como pudo mostrarse en MCM41 [27] o algunas conformaciones de materiales como SBA15 [28].

Una característica importante de este modelo es que puede explicar las llamadas curvas de barrido, en donde se observa la cantidad adsorbida en el llenado y vaciado parcial. Tales curvas de barrido muestran una jerarquía completa de subciclos dentro del ciclo de histéresis. En general, el comportamiento de las curvas de barrido es muy importante para la validación de un modelo teórico desarrollado [29]. A pesar que el modelo de dominio independiente es un avance sustancial en el campo, Everett señaló que una teoría más general de la adsorción

es necesaria, la cual debe considerar las correlaciones que surgen entre los espacios en una red porosa para interpretar adecuadamente los experimentos de adsorción [30].

Con respecto a los estudios de barrido en MCM-41, McNall et al. (2001) [31] concluyen que ningún modelo simple puede tener en cuenta todos los detalles de la medición del ciclo de histéresis [32]. Aún en el caso de los canales ideales de MCM-41, hay impurezas, rugosidades y defectos los cuales pueden tener efecto en el comportamiento de adsorción del ciclo de histéresis [33].

En materiales porosos con estructura de poro aleatoria, por ejemplo, en vidrios porosos o geles de sílice, los efectos de red parecen tener una influencia muy fuerte y son un argumento muy probable para explicar el fenómeno de histéresis de adsorción. Para explicarlo, Mason introdujo un modelo de red en los años 80 [34, 35] considerando los efectos de las interconexiones en los procesos de condensación capilar en poros interconectados. Para poros con una cavidad interna simple y cuatros conexiones a esta cavidad y a otras adyacentes, el llenado y vaciado de los poros puede tener varias configuraciones de tales vecinos vacíos y llenos. Estas diferentes configuraciones han sido usadas en el análisis del comportamiento del material durante la adsorción. El modelo de adsorción predijo una relación simple entre las curvas de barrido dentro del ciclo de histéresis sin tomar en cuenta el número de interconexión de los poros.

Las últimas décadas han sido marcadas por el rápido desarrollo de las tecnologías de la información en cualquier campo de la ciencia. El número de publicaciones en este campo muestra la importancia particular de los métodos desarrollados, tales como Monte Carlo (MC), teoría de funcionales de la densidad (DFT), dinámica molecular (MD), y cálculos de redes. Por medio de la teoría de funcionales de la densidad (DFT), Evans, Marconi y Tarazona [36] calculan las transiciones de fase en geometrías confinadas. Sus resultados confirman la necesidad de revisar la ecuación de Kelvin para el análisis de los experimentos de adsorción. Los autores asociaron el paso de la transición capilar con el límite de la estabilidad de la capa líquida adsorbida en las paredes de los poros. El pliegue conocido como rodilla en la rama de la desorción fue relacionado al límite de estabilidad mecánica del líquido condensado capilar en los poros.

Por otra parte, Marconi y Van Swoll (1989) [37], reconsideraron la regla del menisco, en la histéresis de adsorción por medio de la teoría de campo promedio DFT. Utilizando un modelo de red de un poro entre placas para estudiar los procesos de condensación capilar en un poro finito e infinito, comprobaron que el comportamiento de adsorción en un poro entre placas con longitud finita es muy diferente del poro con longitud infinita (el cuál considera las condiciones periódicas). De esta forma, la interfase líquido - vapor, parece tener una fuerte influencia en el comportamiento de adsorción.

De igual manera, Sarkisov y Monson [18], presentaron un estudio de la adsorción y desorción en geometrías de poro bien definidas tomando en cuenta la transferencia de masas usando MD. El resultado más significativo de este trabajo fue la ausencia del efecto de bloqueo de poros en una estructura tipo tintero que debería presentar el bloqueo de poros. Los autores han mostrado que la evaporación de una cavidad larga puede ocurrir aun cuando el cuello del poro permanece lleno de líquido. Notablemente, una variedad de modelos de histéresis (poro tintero, en redes interconectados) están basados en la suposición del bloqueo de poros dando una simple explicación del fenómeno de histéresis. Los autores sugieren que el desarrollo realístico de modelos porosos describe los materiales reales y confirma el comportamiento del fluido en poros, como se observa en experimentos [38, 39].

Más tarde, Woo et al, [40], estudiaron la desorción en materiales mesoporosos desordenados tales como el vidrio Vycor, por medio de simulaciones de Monte Carlo MFT (Mean Field Theory, Teoría de Campo Promedio) con la dinámica de Kawasaki [41]. Ellos han observado que las configuraciones que el fluido adopta a lo largo de las isothermas de sorción, son debido a los avances de interfases macroscópicas hacia el interior. Mencionan que es importante señalar que el progreso de la interfase fue precedido, y, posiblemente, iniciado por la nucleación de una burbuja (o cavitación) en una escala de longitud determinada por el tamaño del poro y la razón de interacción del fluido con la pared. La transición entre la cavitación y los regímenes de bloqueo de poros por la evaporación de un poro de tipo tintero ha sido observada por Ravikovitch et al. (2002), estudiando la dependencia de la temperatura en el ciclo de histéresis [42].

La suposición de que el vapor o aire atrapado en una superficie con defectos de escala nanométrica en la TNC (Teoría de Nucleación Clásica) homogénea, es la culpable de la

disminución de la barrera de energía que produce la nucleación, es necesario revisarse. Literatura actual cita que la cantidad de energía necesaria para producir una gota en el seno del líquido requiere de mucha energía. Esto resulta de interés general ya que siempre se ha considerado que la rugosidad es un factor determinante en la formación de núcleos que provoquen la formación de una burbuja. Trabajos recientes en el ámbito de simulación muestran que la energía necesaria para producir una gota depende también del tamaño del poro [43]. Resultados experimentales indican que es necesario reflexionar el problema, puesto que la energía necesaria estimada para generar un núcleo en el seno del líquido es menor a lo esperado. Experimentos actuales señalan que esto puede no ser necesariamente cierto en una escala microscópica [44].

La transición entre cavitación y bloqueo de poros esta reportada en el trabajo de Ravikovitch et al., ellos encuentran un límite crítico entre estos dos fenómenos en un poro tintero. Los análisis de los ciclos de histéresis y las isothermas de barrido revelan que la evaporación de las cavidades bloqueadas, está controlado el tamaño de poros conectados (poro tintero clásico o efecto de bloqueo de poro), pero también la evaporación espontanea provocada por la cavitación del líquido metaestable. Así, se ha encontrado una evaporación cerca del equilibrio de evaporación en la región de histéresis desde cavidades no bloqueadas que tienen acceso a la fase vapor externa [43]. Los mismos investigadores estudiaron la adsorción en cavidades esféricas con diámetros de poros por medio de DFT no local. El método muestra que para pequeñas cavidades con diámetro de poro entre 3 y 6 nm, la condensación capilar ocurre reversiblemente, mientras en grandes cavidades la adsorción corresponde al límite termodinámico de estabilidad de la capa adsorbida. [45]

Recientemente, Woo et al. (2003) [46] aplicaron la simulación de Monte Carlo en sistemas modelos a nivel molecular. Los autores muestran que, para una red de poros desordenada las interacciones atractivas entre las paredes de los poros y el fluido pueden suprimir la separación macroscópica. Esto hace que la razón de la densidad de relajación, por ejemplo, la redistribución de fluido en los poros, se incremente lentamente [47].

La aproximación de la teoría de campo promedio MFT ha sido aplicada por Monson et al., ellos estudiaron las transiciones de fluidos bajo confinamiento [48]. Este método permite, el cálculo del ensamble promedio de muchas trayectorias dinámicas de la evolución de un sistema. Para tiempos suficientemente largos, MKFT (Mean Field Kinetical Theory) predice

el comportamiento termodinámico idéntico a aquel de MFT (Mean Field Theory), prediciendo los estados metaestables caracterizados por el mínimo local de la energía libre.

A pesar del gran desarrollo de métodos experimentales y computacionales, existen muchas interrogantes que resolver, algunos de ellos puede resumirse de esta manera [49,50]:

- 1) Los efectos de red y transición de los modelos de poro independiente a las redes de poros. Es necesario una mejor comprensión de la naturaleza de los efectos cooperativos de histéresis capilar en poros corrugados y los poros interconectados en la red [51, 52] y desarrollar mejores modelos de percolación [53] basados en la descripción de poros individuales [54].
- 2) Estudiar la deformación inducida por la adsorción en estructuras porosas. Muchos modelos suponen estructuras solidas inertes y no cambian durante la adsorción. Sin embargo, todos los materiales se contraen y expanden durante la adsorción dependiendo de la estructura porosa específica. Este efecto es despreciable para silicas [55] y carbones [56], pero no para aerogeles [57] y MOF, los cuales pueden moverse y estirarse durante la adsorción cambiando el volumen 10% más. [58]
- 3) Desarrollo de mejores teorías que puedan tomar en cuenta moléculas más complejas.[59]

2.7 Objetivo de esta tesis

*Estudiar el efecto de la estructura de un mesoporo, en la adsorción de moléculas de gas.

*Decidir entre ensambles NVT y μ VT, cuál de los dos representan mejor el fenómeno de adsorción en poros.

*Analizar el efecto de tamaño finito en simulaciones de poro cilíndricos.

*Aplicar el método de Monte Carlo, con potenciales discretos a sistemas de poros interconectados.

En este trabajo presentamos, un esquema general del ciclo de histéresis en materiales mesoporosos (capítulo I), el método más común y que acierta al modelar poros cilíndricos y esféricos, ecuación de Kelvin (capítulo II) y el MDSE. En el capítulo III, presentamos modelos de simulación molecular y presentamos un pequeño estudio de la equivalencia entre

ensambles. En el capítulo IV hacemos un estudio acerca de la longitud de poro y de la necesidad de crear la interfase líquido vapor cuando se estudian medios porosos. Aplicamos una isoterma promedio a nuestras estructuras propuestas (capítulo V). El último capítulo (VI), presenta la aplicación de la temperatura, el cálculo de la energía libre y el tamaño del ciclo de histéresis a los sistemas porosos propuestos. Ya por último, proponemos nuevas direcciones de este trabajo, en Perspectivas.

Información suplementaria puede ser encontrada en los anexos I, II y III de este trabajo. En el primero reportamos una extensión del trabajo de la equivalencia entre ensambles y en el anexo II, reportamos el cálculo de las isotermas cuando se consideran poros cilíndricos y esféricos. En el anexo III, el llenado de un poro complejo.

Capítulo Tres

“Métodos Microscópicos y Mesoscópicos para Estudiar la Adsorción en Materiales Porosos”

3.1 Introducción

La mayor parte de los sólidos mesoporosos encontrados en la naturaleza son materiales de estructura compleja. Los investigadores experimentales han encontrado la manera de sintetizar estructuras definidas tipo cilindro, esferas, etc., con las que se puede comparar y en el mejor de los casos mejorar la teoría o comprender un poco más el fenómeno de adsorción. Hay una amplia variedad de métodos utilizados para estudiar los medios porosos, desde métodos atomísticos [60] hasta los de grano grueso [61] que permiten escalar en tamaño algún fenómeno en particular.

En este trabajo desarrollamos programas de simulación molecular a nivel atomístico y de grano grueso, que presentan ventajas (ver tabla 3.1) a la hora de representar los fenómenos micro y mesoscópico durante la adsorción de gases.

Tabla 3.I Comparación entre métodos de simulación molecular a emplear en este trabajo.

	DPD	MC	Ising 3D
Radio de corte, R_c	2σ	3σ	Primeros vecinos
Energía cinética, E_c	E_c	E_c	$E_c = \text{Constante}$
Moléculas	Beads o cuentas	Simples o complejas	Fluidos puntuales

*La simulación molecular DPD, permite ver partículas como cúmulos de ellas, el MC permite tener acceso a cualquier tipo de partícula, lo cual lo vuelve un poco complicado, es nuestro caso microscópico. El modelo 3D Ising, permite definir estructuras sólidas, siempre y cuando la forma de la molécula pueda ser representada de manera puntual.

En este capítulo explicamos brevemente la metodología utilizada en cada uno de los programas que hemos construido.

3.2 Simulación molecular: Métodos Microscópicos

En esta tesis, usamos campos de fuerza basados en métodos de simulación molecular. Esto significa que conocemos exactamente todas las interacciones de los átomos de nuestro sistema. Una vez que definimos estas interacciones, podemos calcular una variedad de propiedades estáticas o dinámicas como los calores de adsorción, isothermas de adsorción, y coeficientes de difusión. En general, hay dos métodos para obtener un campo de fuerza [62]:

1.- De cálculos de mecánica cuántica.

Resolviendo la ecuación de Schrödinger, usando varias aproximaciones, obtenemos funciones de onda entre diferentes átomos y moléculas. Estas funciones de onda pueden ser fijadas en un campo de fuerza. Esto usualmente trabaja bien para interacciones entre dos partículas.

2.- De cálculos experimentales.

Un campo de fuerza puede ser fijado de tal manera que los datos experimentales como coeficientes de difusión, calores de adsorción, o equilibrios de fase puedan ser reproducidos.

Una vez que tenemos un campo de fuerza calculamos las propiedades estáticas (propiedades que no dependen del tiempo, como la posición) o dinámicas (propiedades que dependen del tiempo, como la difusión, etc.) de nuestro sistema.

3.2.1 Dinámica Molecular

El concepto básico de Dinámica Molecular, (DM), es la segunda ley de Newton aplicada a cada una de las partículas del sistema, la cual establece que la segunda derivada de la posición (la aceleración de la partícula) es proporcional a la fuerza:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} \quad (3.1)$$

En el cuál t es el tiempo, m_i es la masa de la partícula i , F_i es la fuerza de la partícula i , x_i es la posición de la partícula i . La velocidad v_i es la derivada del tiempo con la posición.

$$v_i = \frac{dx_i}{dt} \quad (3.2)$$

Excepto para unos casos triviales, estas ecuaciones pueden ser solo resueltas numéricamente para un sistema de más de dos partículas (problema de los tres cuerpos de Newton). Un algoritmo popular para resolver estas ecuaciones de movimiento es el tan llamado algoritmo velocity Verlet [62, 63] que toma como base de cálculo las posiciones y velocidades de las partículas:

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m_i}(\Delta t^2) \quad (3.3)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{F_i(t + \Delta t) + F_i(t)}{2m_i}(\Delta t) \quad (3.4)$$

en la cual Δt es el paso de tiempo de integración. Note que este algoritmo es reversible del tiempo. Por otra parte, el promedio de una propiedad estática $\langle A \rangle$ puede ser calculado desde el promedio del tiempo de $A(t)$

$$\langle A \rangle = \frac{\int dt A(t)}{\int dt} \quad (3.5)$$

Un paso de tiempo típico para la DM tiene que ser pequeño comparado con cualquier otro tiempo característico en el sistema. Para sistemas moleculares esto es del orden de $dt=10^{-15}$ s, segundos. Eso significa que tenemos que integrar las ecuaciones de movimiento para 10^{15} pasos para optimizar una simulación de nuestro modelo para un segundo. En la práctica, estamos limitados a simulaciones del orden de 10^{-6} s debido a las limitaciones de las computadoras modernas. Esto significa que usando MD directamente, no podemos obtener propiedades estáticas o dinámicas que tienen una escala típica de 10^{-6} s o más grande.

3.2.2 Monte Carlo

En algoritmos de Monte Carlo (MC) o de configuración, no calculamos el promedio del tiempo pero si los promedios del espacio fase. Por ejemplo, en el conjunto canónico (NVT), el promedio de una propiedad estática A es igual a:

$$\langle A \rangle = \frac{\int dx A(x) e^{-\beta U(x)}}{\int dx e^{-\beta U(x)}} \quad (3.6)$$

En donde x_i , es la posición de las partículas en todo el sistema, U es la energía total del sistema y $\beta=1/k_B T$, en donde k_B es la constante de Boltzmann. Las integrales en la ecuación 3.6 son integrales en muchas dimensiones y $e^{-\beta U(x)}$ está siempre cercano a cero, las técnicas de integración numérica convencionales no calculan el promedio de A de la mejor manera. El único método es MC, en el cuál la razón de las integrales de la ecuación 3.7 es calculado en lugar de las integrales por sí mismas. En una simulación de MC, generamos una secuencia de coordenadas x_i , de tal manera que el promedio de A puede ser calculado usando:

$$\langle A \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^{i=N} A(x_i)}{N} \approx \frac{\sum_{i=1}^{i=N} A(x_i)}{N}; N \gg 1 \quad (3.7)$$

Asegurándose que las posiciones x_i en el espacio fase son visitadas con una probabilidad proporcional a $e^{-\beta U(x_i)}$. Hay un número infinito de posibilidades para generar una secuencia de coordenadas x_i para un sistema dado de tal manera que la igualdad toma lugar. Sin embargo, para calcular $\langle A \rangle$ exactamente, algunos métodos (como la DM) necesitarán un número astronómico de estados (por ejemplo del orden de $N=100^{500}$), mientras que otras necesitan solo unos cuantos estados (por ejemplo, $N=10^5$). Esto es una ventaja de los métodos de MC, ya que se tiene la libertad de modificar el algoritmo para obtener una eficiencia óptima. En las simulaciones de DM usualmente no existe tal libertad.

Un simple método de MC es el método de Metrópolis, en el cuál una posición k es generada por adicionar un desplazamiento aleatorio en el intervalo $[-\Delta, \Delta]$ para x_i . Cuando una distribución aleatoria de números entre 0 y 1 es más pequeña que $e^{-\beta(U(k)-U(x_i))}$, elegimos $x_{i+1}=k$, de otra manera nos quedamos con la posición anterior. El desplazamiento máximo Δ puede ser ajustado para obtener una cierta fracción de movimientos de prueba aceptados (alrededor del 50%). Se puede probar que en este método la densidad del espacio fase de x_i es proporcional a $e^{-\beta U(x_i)}$ para i suficientemente grande [63,64,65].

Para un resumen de los métodos de simulación molecular aplicados hoy en día se puede consultar [66, 67].

En las siguientes secciones, definiremos dos ensambles típicos en termodinámica estadística, el ensamble NVT y el μ VT; su implementación en un programa de MC, y una comparación para saber que ensamble es más idóneo a la hora de hacer simulaciones con un problema como el de la adsorción [68].

3.3 Ensamble Estadístico

Un ensamble estadístico es un conjunto que define, en base al número de eventos (microscópicos), propiedades macro de interés del fenómeno. Este ensamble se define en base a propiedades particulares como el V, T, P, N, etc. Cuando se decide estudiar un fenómeno físico, usando las herramientas de la termodinámica estadística, es necesario decidir qué tipo de ensamble es el más propio. Existen varios tipos de ensambles y dependiendo del problema podemos elegir alguno que nos represente el fenómeno de la mejor manera. Dos de estos ensambles son el NVT y el μ VT. Estos dos ensambles tienen la particularidad de definir las propiedades de un sistema a través de variables como N, número de partículas, V volumen y T temperatura de un sistema (N, V, T); en el segundo caso se fija μ que es el potencial químico del sistema, el volumen y temperatura (μ , V, T).

Otra elección importante a estudiar es el tipo de potencial relacionado a las partículas; si el potencial es de corto alcance podemos ver efectos de tamaño finito. Esto lo discutiremos en el siguiente capítulo.

Es evidente que en un problema de adsorción el número de partículas es variable. Pero también sabemos que a determinadas condiciones se impone un equilibrio termodinámico, es decir que no hay variación de alguna propiedad que se pueda medir. Esto significa que si definimos el potencial químico o la presión, el número de partículas promedio es constante. Para fines prácticos ambos conjuntos pueden ser utilizados, ya que en el límite termodinámico, ambos ensambles proporcionan la misma información. Lo que queremos entender es en que límites es necesario tomar precauciones, ya que los efectos de tamaño finito juegan un papel importante. Antes que nada definamos los dos ensambles estadísticos básicos de este trabajo.

3.3.1 Ensemble Canónico

En el ensemble canónico [67], un fenómeno macroscópico define un conjunto estadístico a través de las variables: N número de partículas, T la temperatura y V el volumen, (N, V, T). Cuando definimos un fenómeno así, podemos encontrar propiedades de interés como la energía del sistema, la presión, etc.

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{N,V,T}}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (3.8)$$

$$\bar{p} = kT \left(\frac{\partial \ln Q_{N,V,T}}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (3.9)$$

donde \bar{E} es la energía promedio del sistema y \bar{p} es la presión promedio del sistema. Q es la función de partición canónica

$$Q(N,V,T) = \sum_j e^{-\frac{E_j(N,V)}{kT}} \quad (3.10)$$

E_j es la energía de un estado termodinámico a N, y V constante; k es la constante de Boltzmann.

3.3.2 Ensemble Gran Canónico

Para trabajar con el ensemble gran canónico, definimos un fenómeno termodinámico considerando las variables μ potencial químico, V el volumen y T la temperatura. Con estas variables podemos calcular las mismas propiedades de esta otra manera:

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \quad (3.11)$$

$$pV = kT \ln \Xi(\mu, V, T) \quad (3.12)$$

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N Q(N, V, T) e^{\frac{\mu N}{kT}} \quad (3.13)$$

donde Ξ es la función de partición gran canónica y $\beta = 1/kT$.

En esta primera parte nos dedicamos a hacer una comparación entre los ensambles clásicos NVT y μ VT, usando la metodología DPD para un poro entre placas. Es de notar que estos resultados pueden ser extrapolados a cualquier tipo de propiedad y método utilizado, ya que se trata solo de averiguar los efectos de tamaño finito entre los ensambles estadísticos, para una propiedad específica como la presión de solvatación.

3.3.3 Implementación de un Programa MC NVT

Si solo hay Movimiento de translación, el ensamble usado puede ser el NVT en dos tipos de modelo DPD o MC. Para este caso, (*Fig. 3.1*), se toma una partícula al azar, se elige aleatoriamente una nueva posición, y se calcula la energía con la nueva partícula, si la nueva partícula cumple el criterio que

$$e^{\left(\frac{-\Delta U}{k_B T}\right)} < E_n \quad (3.14)$$

se acepta o rechaza. Las variables ΔU , es la energía potencial del sistema, T la temperatura, k_B la constante de Boltzmann y E_n , es la energía de una partícula con una posición elegida para efectuar la translación.

En la *Fig. 3.1*, podemos ver un diagrama en bloques para programar una simulación atomística en el ensamble NVT. Para el caso de MC, las partículas se moverán de manera aleatoria, y para el caso DPD las partículas se moverán de acuerdo a las ecuaciones de movimiento respectivas.

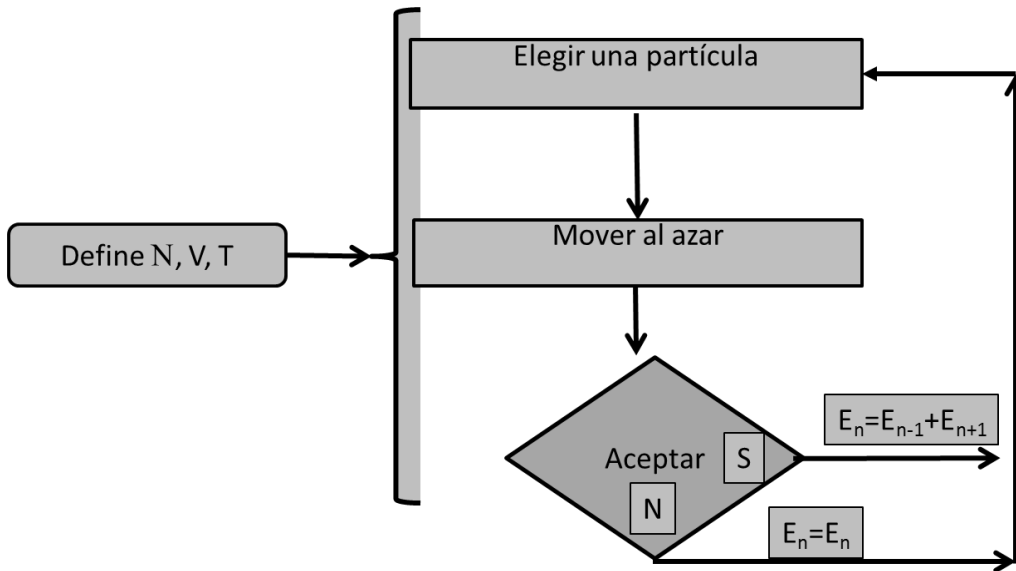


Figura 3.1. Simulación en el ensamble NVT. E_n es la energía del sistema.

De aquí en adelante ya solo nos queda definir el campo de fuerza para cada uno de los programas utilizados en esta tesis. Eso lo haremos en cada uno de los capítulos siguientes.

3.3.2 Implementación de un Programa GCMC

Para programar un ensamble GCMC, es necesario (ver Fig. 3.2) definir un potencial químico, volumen y temperatura del sistema; después elegir aleatoriamente y con la misma probabilidad: un movimiento de traslación, una inserción o una eliminación de partículas en el medio del sistema. Si elegimos moverlos debemos elegir una partícula e intentar moverla, como vimos en la sección anterior. La inserción y eliminación de partículas se muestra en la Fig. 3.2. Se elige una partícula de manera aleatoria, y después se elige moverla, insertarla o eliminarla, con la misma probabilidad. El algoritmo utilizado para insertar moléculas es:

Probabilidad de aceptar la creación, P_{crea} : [69]

$$P_{crea} = \min \left[1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} e^{(\mu - \Delta U)/k_B T} \right] \quad (3.15)$$

y Probabilidad de aceptar la destrucción, P_{dest} :

$$P_{dest} = \min \left[1, \frac{\lambda^3 N}{V} e^{(-\mu + \Delta U)/k_B T} \right] \quad (3.16)$$

donde: μ =Potencial químico, V = volumen, N = número de partículas, λ = longitud de onda térmica de de Broglie.

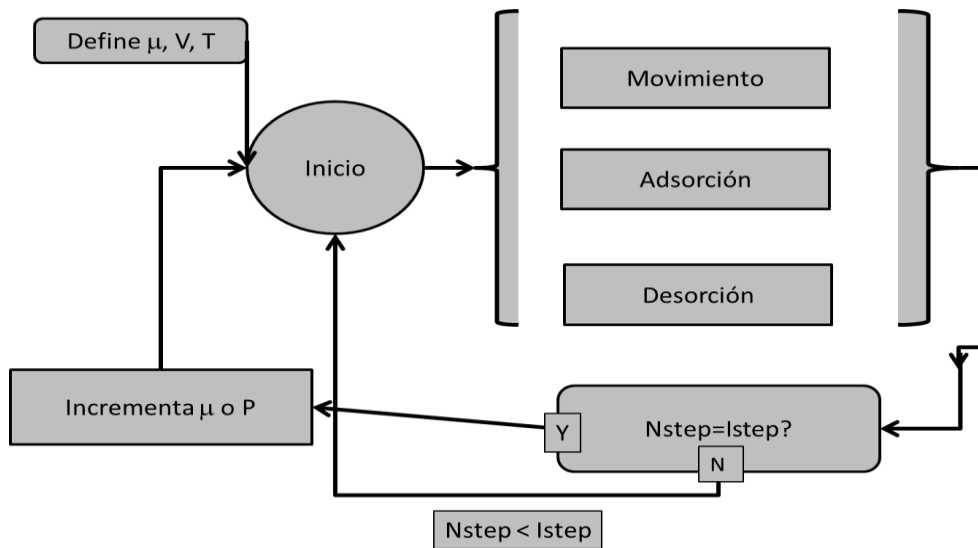


Figura 3.2 Diagrama de bloques para desarrollar un programa GCMC. N_{step} , es el número total de pasos, I_{step} es el paso i ; cuando terminamos un ciclo de N_{step} , es necesario incrementar el μ^* potencial químico, si queremos tener la isoterma de adsorción.

Esta información es suficiente para programar un ensamble NVT o μ VT, ya solo falta definir el potencial que mejor represente el fenómeno de interés.

3.4 Comparación entre Ensamblés

Antes de seguir es necesario seleccionar el tipo de ensamble a utilizar; cuando se hace una simulación molecular es prudente determinar que propiedad de interés se pretende medir. Para hacer esta comparación utilizamos la metodología DPD, la cual definiremos en el Anexo I. La propiedad que comprobaremos es la presión de solvatación Π la cual se define de la siguiente manera:

$$\Pi = P_N - P_{Bulto} \quad (3.17)$$

donde P_N es la presión Normal y P_{Bulto} la presión de Bulto del sistema. Para calcular esta variable es necesario hacer simulaciones en cada ensamble de la siguiente manera: Se define una distancia entre placas pequeña; después hacemos la simulación y medimos la presión de normal. Aumentamos la longitud de la caja, y volvemos a medir la presión normal. Aplicamos este procedimiento incrementando cada vez más la distancia entre las placas, en nuestro caso hasta que la distancia sea 14. En este último punto, en la mitad de la caja que corresponde al bulto, podemos medir la presión P_{Bulto} , y con este valor calcular la presión de solvatación para todas las simulaciones. Este experimento se lleva acabo a densidad constante (N, V, T) y después a potencial químico constante (μ , V, T). Los resultados podemos verlos en la *Fig. 3.3*:

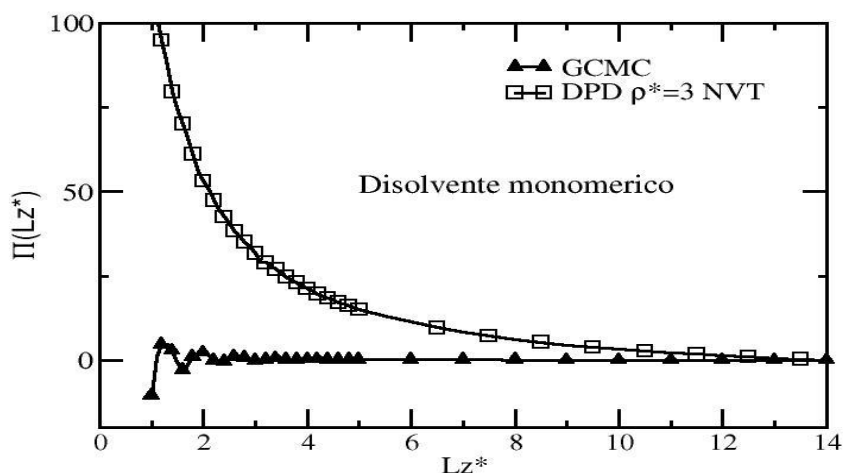


Figura 3.3 Presión de solvatación a diferentes longitudes de paredes de poro. La línea en cuadros son los datos obtenidos a ρ , ensamble NVT constante, y los de GCMC a μ^* constante. Lz^* es la distancia entre las placas. Π es la presión de solvatación [68].

En la *Fig. 3.3*, podemos ver la diferencia entre un ensamble NVT y un μ VT; es necesario recordar entonces que cuando el límite termodinámico se alcanza todas las propiedades son iguales. Esto se corrobora cuando las distancias entre las placas del poro son grandes teniendo la equivalencia entre los dos ensambles. A un valor menor de $Lz^* = 12$ podemos ver la inequivalencia, se ven oscilaciones a valores entre 1 y 4; en el caso de densidad constante, no vemos las oscilaciones. En el caso de NVT se ve una línea que decae hasta llegar a parecerse a la línea de tendencia de μ VT.

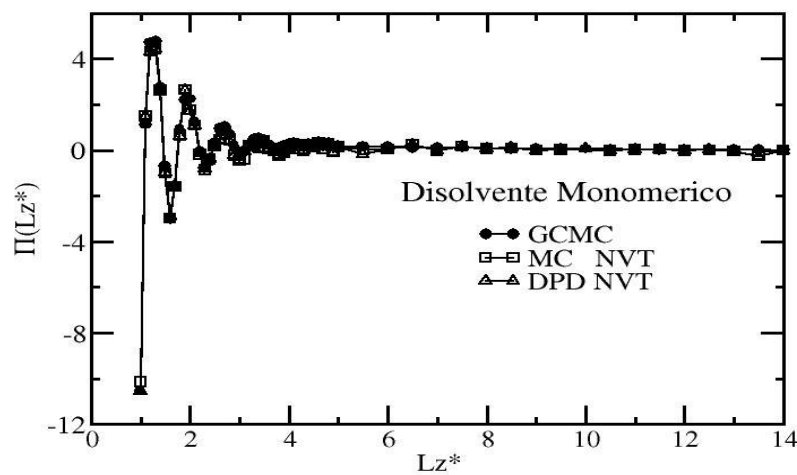


Figura 3.4 Presión de solvatación vs Lz^* longitud entre placas del poro. En este caso podemos ver los mismos resultados usando un ensamble NVT o μ VT, o con MC NVT, DPD NVT y GCMC. Siempre y cuando los valores promedios del ensamble μ VT sean conocidos. [70]

En la *Fig. 3.4*, utilizamos los valores promedios obtenidos por el GCMC y los utilizamos como dato de entrada para el ensamble NVT; los resultados los podemos ver en la gráfica. Sabemos que a ρ^* constante no podemos ver las oscilaciones cuando la caja es de un tamaño pequeño pero si pudiéramos anticipar el número de partículas tendríamos un ensamble NVT más fácil de implementar con los mismos resultados que un programa de GCMC.

La mayor parte de los experimentales, cuando reproducen datos similares a nivel nanoscópico usando aparatos como AFM o AFS, obtienen oscilaciones para la presión de solvatación como los reportados por Horn et al [71], ver *Fig. 3.5*. Con esto podemos

ayudarnos a concluir que cuando usamos un conjunto μ VT, reproducimos las oscilaciones que encuentran otros autores en sistemas similares. En cambio sí usamos un ensamble NVT, no resulta tan sencillo obtener estas oscilaciones. Por lo tanto podemos concluir que para estos sistemas el mejor ensamble cuando se habla de tamaños mesoscópicos, es el ensamble gran canónico.

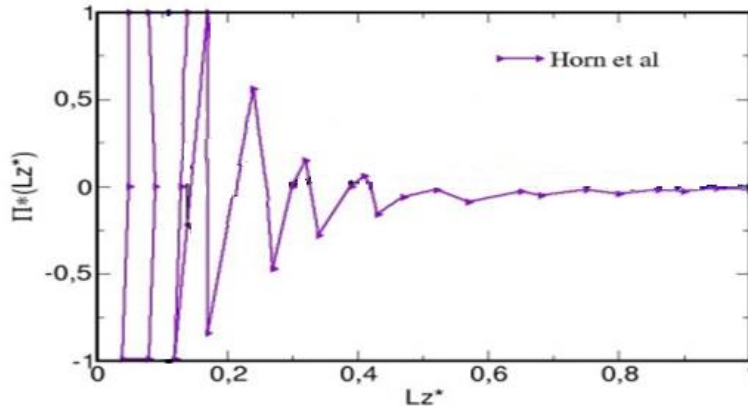


Figura 3.5 En esta figura podemos ver los resultados de Horn et al. [71]. Fueron obtenidos vía AFS. En ellos podemos ver las oscilaciones típicas de la presión de solvatación que se rescatan en simulaciones moleculares.

3.5 Modelo de Ising en 3D

Además del método de Monte Carlo DPD, existen otros métodos que permiten optimizar el tiempo de cálculo para obtener resultados en corto tiempo y extrapolar a sistemas de mayor tamaño. Una manera de disminuir el tiempo de cómputo es aplicando modelos de coarse graining (en español, grano grueso), los cuales hacen a un lado detalles microscópicos sin olvidar la física básica que los gobierna, uno de ellos es el modelo de gas de redes. En este modelo se plantea una red la cuál puede ser obtenida a partir de la réplica de alguna celda unitaria conocida (cubica, c; cubica centrada en el cuerpo, bcc (siglas en ingles body center cubic); cubica centrada en las caras, fcc (siglas en ingles face center cubic), etc.; y de esa manera queda descrita la posición y número de vecinos de todas las partículas, a diferencia del método de simulación en el microscópico en el cual las posiciones son aleatorias y es necesario calcular tantos vecinos como sea necesario. En el modelo de redes es común solo

considerar la interacción a primeros vecinos, y así junto a posiciones determinadas, disminuyen el tiempo de simulación y nos dan la oportunidad de trabajar con sistemas de un tamaño mayor como el que pretendemos atacar. En este tipo de simulación solo basta definir si la posición estará ocupada por fluido o no. Apoyados por el criterio de MC para aceptar o rechazar partículas de acuerdo a las condiciones iniciales impuestas (como presión, temperatura, potencial químico, etc).

Para nuestro modelo de redes, la energía de interacción es como la dada por el hamiltoniano de Wooh et al. [46], el cual incluye el término de potencial químico:

$$H = -J \sum n_i n_j t_i t_j - \mu \sum n_i t_i - yJ \sum [n_i t_i (1 - t_j) + n_j t_j (1 - t_i)] \quad (3.18)$$

donde H es el hamiltoniano del sistema, n_i es la variable de ocupación del fluido i, con 0 para vacío y 1 para espacio lleno; t_i es la variable de ocupación para la fase sólida y vale uno si es un sitio sólido y cero para el caso contrario.

En nuestras simulaciones es necesario definir la parte sólida. La cual para el caso del modelo de redes basta con definir qué posiciones serán sólido; el parámetro J da cuenta de la interacción entre las partículas, para nuestro caso tomamos la del nitrógeno con un valor de 94.95 K; “y” es adimensional y reescala el parámetro J, representando en conjunto la interacción con el sólido, y puede ser igual a la razón ϵ_{ff}/J , con ϵ_{ff} siendo la energía de interacción solido fluido. Las unidades utilizadas son relativas a: $T^* = T/T_c$ y $E^* = E/k_B \epsilon$, donde T es la temperatura, T^* la temperatura reducida y T_c la temperatura crítica que para el N_2 es de 126.25 K; E es la energía del sistema, k_B la constante de Boltzmann, E^* es la energía en unidades reducidas y ϵ es el pozo de potencial para el N_2 .

Los detalles de simulación para el modelo de gas de redes son muy similares, solo que ahora tendremos posiciones fijas en lugar de aleatorias y las interacciones solo se realizaran a primeros vecinos y no a un radio de interacción dado. Las posiciones son generadas en un prisma rectangular o cubo, según sea el caso (*Fig. 3.6 a*), formado por celdas unitarias; posteriormente se idea un mecanismo para seleccionar las partículas que serán sólido y fluido, las partículas que sean para fluido, intentarán incorporar una molécula de

fluido durante la simulación de acuerdo al potencial químico y temperatura establecida, y las que queden fuera serán parte de la pared del sólido (*Fig. 3.6 a y b*).

Para comprender mejor el proceso veamos la *Fig. 3.6*. En el inciso a) está la red creada, en el inciso b) los sitios o átomos del sólido y en el inciso c) los sitios o átomos que pueden ser fluido. Durante la simulación solo se decidirá si la posición será ocupada por fluido en la estructura que haya quedado para ese fin (*ver Figura 3.6 c*).

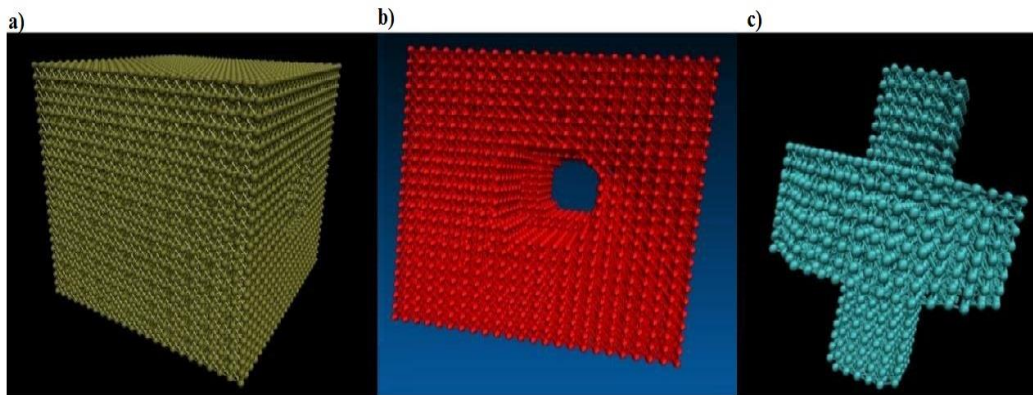


Figura 3.6 a) Red Cubica, b) Sitios sólidos e c) Sitios accesibles de fluido. En esta figura se describe la manera de seleccionar puntos que serán sólidos b) o fluido c) de una caja de simulación cúbica, esta es la manera de hacer cajas de simulación en este trabajo, utilizando el modelo de Ising 3D.

3.6 Modelo de Dinámica Disipativa de Partículas (DPD)

Otro modelo utilizado en esta tesis es el modelo DPD [61, 70, 72]. En la dinámica DPD el fluido está compuesto de partículas, regidas por las ecuaciones de Newton. La interacción entre las partículas cuenta tres términos: la Fuerza Conservativa, la Fuerza Disipativa y la Aleatoria. Cada partícula de fluido DPD es una colección de partículas, por lo que los fenómenos que pueden estudiarse son de mayor tamaño (más detalles del modelo los podemos ver en el Anexo I).

3.7 Teoría de Funcionales de la Densidad

En esta teoría se propone un funcional de la densidad el cual representa la energía cinética y potencial de un sistema de partículas. A través del cálculo de la integral de intercambio propuesta por W. Kohn y L. Sam, podemos resolver el sistema de partículas de manera clásica

y así con este desarrollo y con ayuda de la termodinámica estadística podemos resolver un problema de adsorción de partículas. [16, 43]

3.8 Conclusiones

En este capítulo reportamos una comparación *ver Tabla 3.I* de algunos métodos de simulación que se pueden encontrar en la literatura. Por un lado, tenemos los métodos microscópicos los cuáles definen un fenómeno a estudiar de manera atómica o incluso a nivel electrónica (métodos *ab initio*).

Otra opción es despreciar cierto tipo de propiedades para buscar eficiencia y resultados en corto tiempo. Un método de interés es la Dinámica Disipativa de Partículas, la cual toma como unidad puntual un cumulo de partículas denominado grado de refinamiento. La cual le permite, a través de definir un potencial adecuado, tamaños de sistemas mucho más grandes de lo que una DM pudiera representar en este momento.

Otro método de interés general es el denominado modelo de Ising, el cual, desprecia la energía cinética y considera que las interacciones son a primeros vecinos solamente. Esto le permite al modelo tratar con sistemas de mayor tamaño a diferencia de una DM atomística.

Otra conclusión rescatada en este capítulo es que el ensamble a utilizar cuando se modelan fenómenos de adsorción es el Gran Canónico (GC).

Capítulo Cuatro

“Importancia de la longitud de poro en el procesos de adsorción desorción: Un estudio de simulación molecular”

4.1 Introducción

El estudio del ciclo de histéresis en sistemas mesoporosos trae muchas interrogantes a la hora de tratar de modelar sistemas complejos. En la literatura se pueden encontrar muchos tipos de simulación enfocados a resolver problemas complejos ó sencillos, olvidándose de detalles que pueden ser importantes cuando se modela la naturaleza que nos rodea.

Cuando se aplican métodos computacionales o de simulación molecular a problemas mesoscópicos se tiene que tener en mente todos los detalles básicos que rodean el fenómeno. Por medio de métodos experimentales se ha desarrollado la síntesis de estructuras porosas cilíndricas como los materiales MCM-41y el SBA-15, los cuales reportan concordancia con modelos simples de simulación.

Usualmente cuando se obtiene el ciclo de histéresis de materiales como los anteriormente mencionados, se aplican dos procesos: el llenado del material con vapor y el vaciado del mismo. El ciclo de histéresis así obtenido corresponde a un gran número cavidades sólidas porosas. Una herramienta útil es caracterizar el radio de los poros que componen la muestra, para ello se obtiene el diagrama de distribución de tamaño de poros. Está herramienta nos aporta información del radio promedio de la muestra, pero no de la longitud del poro. Un análisis de longitud de poro puede dar resultados interesantes cuando tratamos de simular una estructura específica y así tratar de explicar el comportamiento de propiedades como la presión en tamaños pequeños de poros.

En la aplicación de la simulación molecular muchos métodos emergen ganando en tamaño y perdiendo detalles de simulación. Existen varias maneras de modelar un sistema como este, los más usados son DFT, DM, MC. Los tres métodos tienen en común que requieren de una forma de potencial con la cual se puedan reproducir propiedades de interés. Existen dos formas, mediante el uso de potenciales continuos (ver el *Anexo II*), y discretos.

En esta sección utilizamos el modelo de Ising 3D para investigar el efecto de la longitud de un poro, cuando se usa simulación molecular.

4.2 Metodología

Se usó el ensamble GCMC para describir los procesos de adsorción en dos tipos de cilindros, finito e infinito. El cilindro infinito resulta de aplicar condiciones a la frontera periódicas y el cilindro finito de aplicar un reservorio para evitar que las partículas que escapan del cilindro regresen rápidamente al poro.

Para realizar esta simulación creamos un par de poros como los que se muestran en la Fig. 4.1

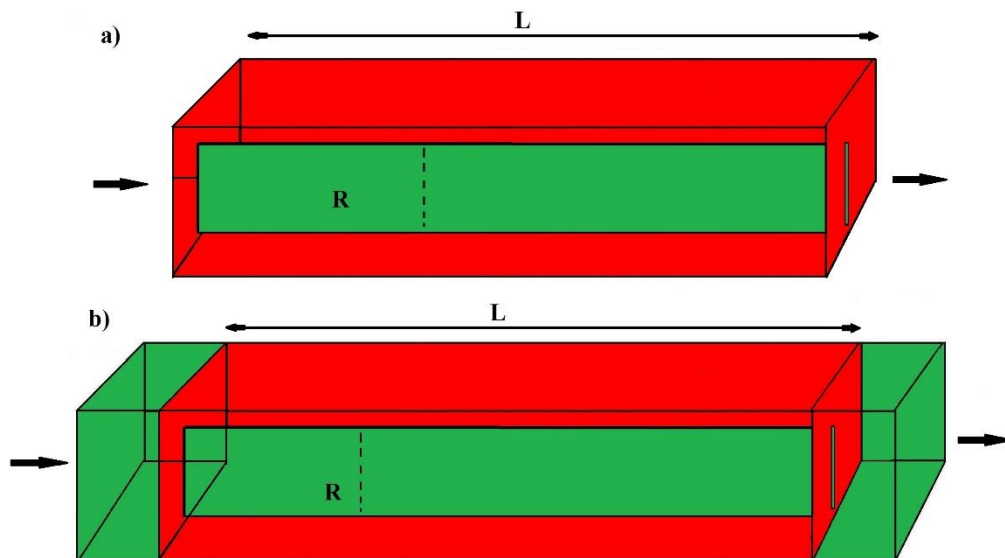


Figura 4.1. Cilindros modelados. En la Fig. 4.1a, tenemos un cilindro infinito y en la Fig. 4.1b un cilindro con un espacio para modelar la frontera con el vapor. R es el radio del cilindro y las flechas indican condiciones de frontera. La L es la longitud efectiva del poro.

La longitud de los poros investigados para este escrito son de 180, 108, 36, 12 y 2.46 nm. El radio del cilindro se mantuvo fijo a 2.1 nm.

La ecuación 3.18 fue la utilizada como modelo de potencial para estas simulaciones. Es necesario recordar que este potencial es de contacto; esto es que las partículas solo sentirán a las vecinas de su alrededor, a diferencia de otros potenciales como el reportado en el Anexo 42

II, donde las partículas sienten la atracción a determinada distancia. Esta manera sencilla de representar la interacción entre las partículas nos ayuda a simular sistemas de mayor tamaño con respecto a una simulación atómica, además que para el modelo de Ising la energía cinética es una constante. Aún con estas simplificaciones, el potencial discreto nos permite rescatar información esencial como la que reportamos en esta tesis. Los parámetros del potencial son los mismos reportados en la *sección 3.5*, y el parámetro “ y ” fue tomado como dos para este capítulo, el hamiltoniano es el reportado en la ecuación 3.18.

4.3 Resultados

Efecto de la Longitud del Cilindro

El primer resultado reportado en esta sección es el obtenido usando la *Fig. 4.1 a)*, poro infinito. La *Fig. 4.2*, reporta estos resultados, como podemos ver en la figura el ciclo de histéresis luce diferente dependiendo la longitud que pongamos en el cilindro. La curva de adsorción es similar en todos los casos al inicio de la adsorción y cuando vemos la formación de la rodilla a 0.25 de presión relativa. El incremento de la presión reporta incrementa las moléculas adsorbidas en el poro y el poro de longitud de 2.4 nm presenta una diferencia con respecto a los otros, a pesar de tener el mismo radio. Si seguimos incrementando la presión tenemos la condensación y el llenado capilar. En el proceso inverso, cuando disminuimos la presión relativa, observamos la zona donde el sistema se mantiene lleno y comienza el ciclo de histéresis; posteriormente se observan varias caídas que corresponden al vaciado del capilar pero a diferentes valores de presión. Como podemos observar la isoterma en rosa muestra el ciclo de histéresis más diferente entre todas las calculadas, esta corresponde al poro de 2.4 nm; las demás isothermas muestran el ciclo de histéresis estrechándose a medida que la longitud del poro se hace más grande. Esto es a menor longitud de poro menos estrecho, y a mayor longitud más estrecho es el ciclo de histéresis.

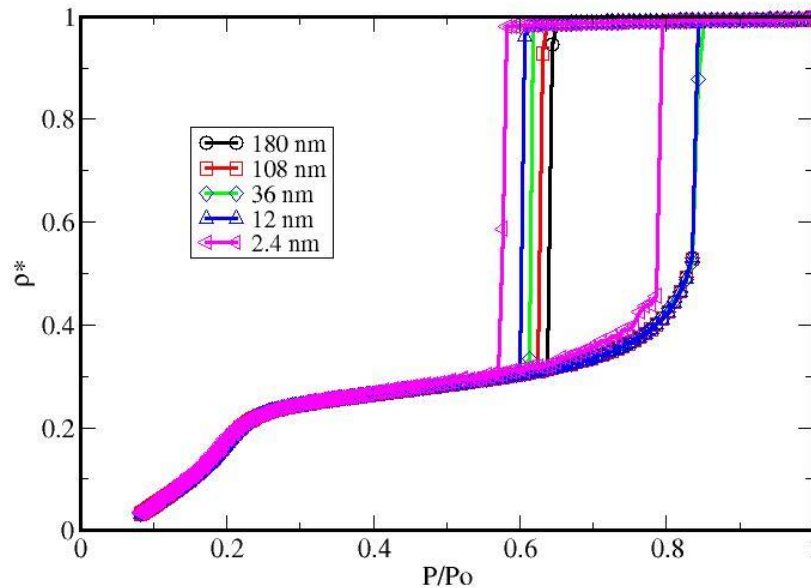


Figura 4.2. Isothermas de adsorción desorción para un cilindro de carácter infinito. Ver Fig. 4.1 a). Es de notar que la isoterma de adsorción se ve modificada a longitudes muy pequeñas pero no mayores a 12 nm.

En la siguiente figura (Fig. 4.3), reportamos los resultados obtenidos para la simulación de un poro cilíndrico de carácter finito. Como ya lo señalamos en este caso tenemos un poro con un reservorio utilizado para modelar la interfase con el vapor (ver Fig. 4.1 b). En este poro al ir aumentando la presión, vemos otra vez la formación de la monocapa a una presión relativa de 0.25 aproximadamente, todas las isothermas son similares en esta región. A medida que aumentamos la presión vemos una meseta de 0.3 a 0.55 P/Po y la condensación del fluido a 0.8 P/Po para todas las longitudes excepto la de 2.4nm de longitud, la cual presenta la condensación a 0.77 P/Po. El proceso inverso sigue pasos similares, disminuimos la presión y vemos como se mantiene la meseta correspondiente a la diferencia entre la adsorción y desorción. Posteriormente la caída, característica del vaciado capilar o el vaciado del poro, la cual ocurre de 0.58 a 0.64 P/Po. En esta figura es de notar que también, hay una diferencia con el poro más pequeño simulado en este caso el poro de 12 nm. La curva de adsorción es muy similar en todos los casos. En la parte superior izquierda de la Fig. 4.3, podemos ver un acercamiento del ciclo de histéresis donde apreciamos la diferencia entre cada poro simulado.

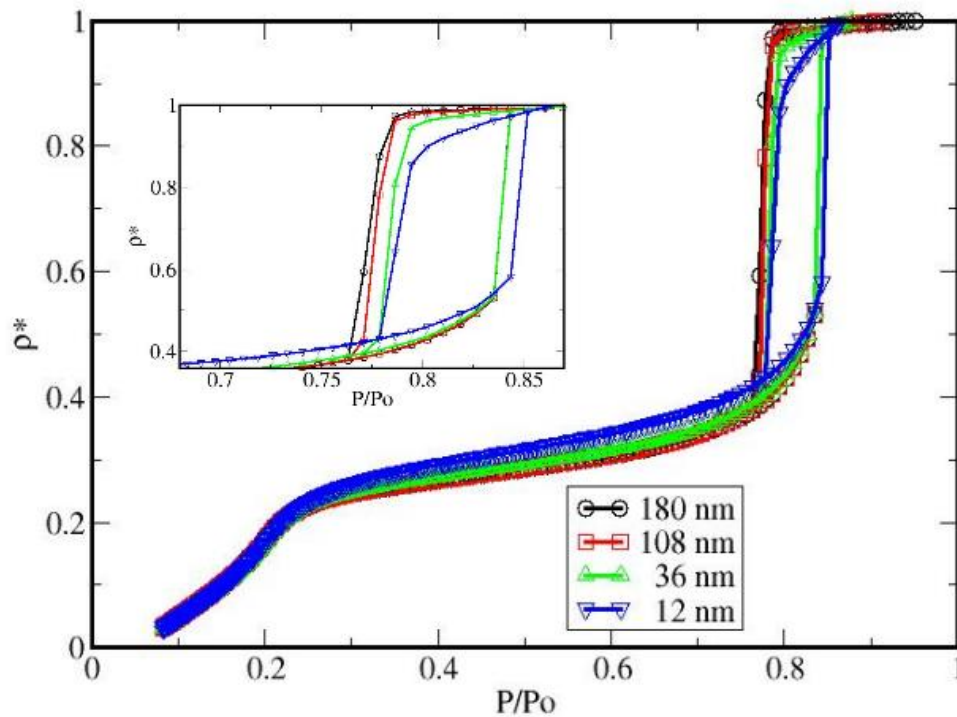


Figura 4.3 Poro cilíndrico finito a varias longitudes. En la parte superior izquierda vemos un acercamiento de los ciclos de histéresis formados para apreciar más las diferencias entre los ciclos de histéresis simulados en este trabajo. Las isotermas de adsorción para longitudes mayores de 36 nm son iguales, y a un valor de 12 nm de longitud se muestra diferente.

En la Fig. 4.3, a medida que incrementamos la longitud del cilindro, el ciclo de histéresis es mayor. La diferencia de tamaño del ciclo de histéresis aun cuando es pequeña es notoria para cada uno de los casos.

La comparación entre los dos poros la podemos observar en la Fig. 4.4. En esta figura se muestran tres isotermas una experimental de radio 2.2 nm y dos simuladas en este trabajo de radio 2.1 nm y longitud de 180 nm cada una. Una de poro infinito y la otra de poro finito ver fig. 4.1 a) y b). El ciclo de histéresis más grande se reporta para el poro infinito y el menor para el poro finito. La falta de una interfase líquido vapor en el poro infinito produce un ciclo de histéresis más grande de lo que se obtiene de manera experimental.

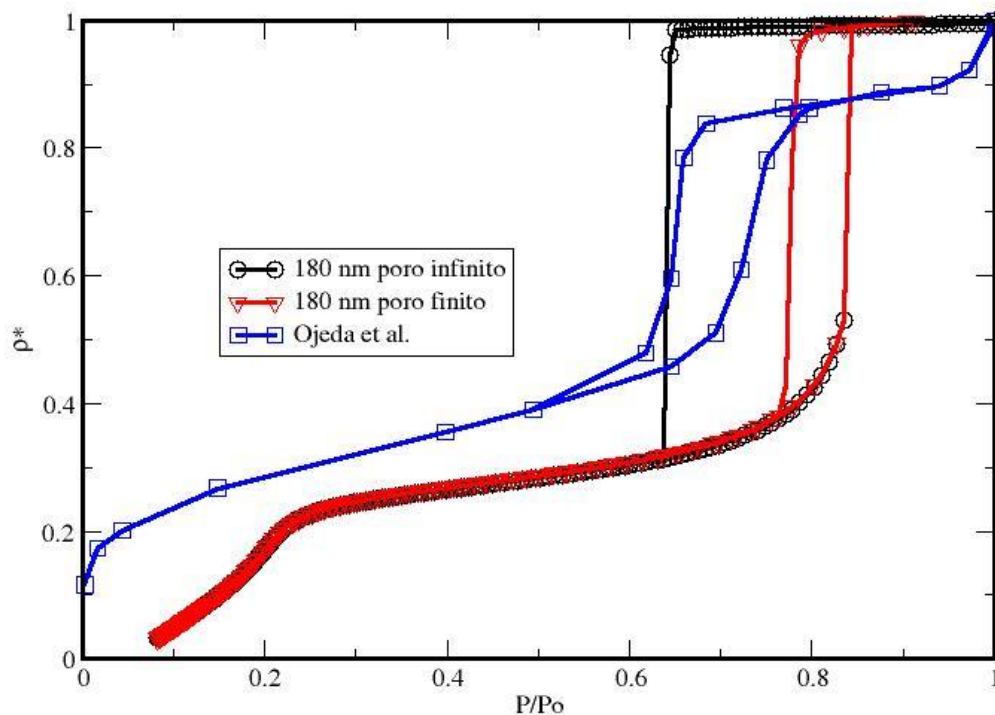


Figura 4.4. Comparación del poro finito y el poro infinito a una longitud de 180 nm, y con datos experimentales tomados de la literatura. Ojeda et al. [73]

En la Fig. 4.4, comparamos también con datos experimentales nuestros resultados de simulación y cómo podemos ver, el poro de tamaño finito se aproxima más a los resultados reportados en experimentos como los de Ojeda et al. (2003) [73]. Hay que recordar que los datos experimentales se hacen considerando muchos poros, por lo que suelen ser muy complejos comparados a los de una simulación.

Para una mejor comparación de los datos reportados en la Fig. 4.4, calculamos el área de cada histeresis y la comparamos, ver Tabla 4.1. El área reportada por cada ciclo de histeresis muestra que el poro finito y el experimental son similares en magnitud. No es así para el caso del ciclo de histeresis del poro infinito. Entonces con esta verificación de tamaño, podemos ver que el poro finito resulta ser la mejor opción cuando se modela la desorción de un poro.

Tabla 4.I. Comparación del área del ciclo de histéresis.

Infinito	Finito	Experimental [73]
0.131	0.033	0.030

4.4 Conclusiones

En este capítulo vemos que cuando modelamos estructuras porosas sencillas, como los cilindros, es necesario tener en mente la longitud del cilindro. Ya que la investigación del ciclo de histéresis es un tema complejo y entender cada una de las variables que afectan el sistema, nos ayudará a entender efectos macroscópicos que podemos leer con nuestros aparatos experimentales.

De estos resultados podemos concluir que cuando se modela un poro cilíndrico infinito la isoterma de adsorción es similar cuando tenemos poros de 12 nm. En cambio la isoterma de desorción se encuentra aumentada, debido a que cuando se forma el condensado no se toman en cuenta las partículas en la interfase y así la energía del sistema suele ser mayor que la de un poro finito. En este tipo de experimentos los poros tienen longitud finita, entonces la energía total del sistema es menor.

Capítulo Cinco

“Aplicaciones del Modelo de Ising: Isoterma Promedio”

5.1 Introducción

La importancia del estudio de los isothermas de adsorción tiene su origen en las aplicaciones tales como el secado de gases y líquidos por zeolitas, producción de nitrógeno del aire por medio de tánicos de carbón, biocompatibilidad en materiales, tratamiento de agua, aplicaciones ambientales, bombas de adsorción de calor, etc.[73]. Las aplicaciones más conocidas de la adsorción de gases son la caracterización del área superficial de un sólido y la evaluación del espacio reactivo de compuestos sólidos. Si uno llena un material mesoporoso con vapor e incrementa la presión o el potencial químico, una isoterma de adsorción puede ser obtenida; el proceso inverso lleva a una línea de desorción. Los mecanismos para explicar la histéresis de adsorción no están completamente comprendidos. A groso modo tres modelos son usados generalmente para la explicación del fenómeno de histéresis en materiales mesoporosos: poros independientes, redes de poros, poros desordenados. El primero establece que el ciclo de histéresis proviene de la formación de la interfase líquido vapor (menisco), y a través del proceso de condensación forma una interfase cilíndrica, y una esférica durante el proceso de evaporación [74]. La red de poros, está pensada como una consecuencia de la interconectividad de poros; un pliegue en la isoterma de desorción es considerado usualmente como un signo de la interconexión de los poros. Un poro conectado a la fase vapor vía un poro más pequeño, actúa como un cuello (poro tintero). El proceso puede ser comprendido como cavitación, cuando el límite de estabilidad mecánica se ha alcanzado. En una escala macroscópica, percolación, el espacio poroso es vaciado progresivamente cuando la condición de vaciado de los poros más pequeños, bloqueando el acceso de la fase gas interna, es completada. Los poros desordenados, requieren conocimiento de la red porosa en suma a la complejidad de la geometría del poro [43,75, 76]. El desarrollo de materiales porosos con estructuras específicas, tales como aquellas llamadas SBA-15 [77] y el MCM-41 [78], ha ayudado en el estudio del ciclo de histéresis en este fenómeno. Estos materiales están construidos con una gran área superficial y un determinado tamaño (poro de 2 -30 nm); estos desarrollos abren el camino a nuevas aplicaciones en áreas

tan diversas como la liberación de drogas y la adsorción de carbón. Además, el desarrollo de tecnologías de cómputo ha abierto el camino para modelar grandes problemas de adsorción. Los esfuerzos experimentales, teóricos y computacionales enfocados al estudio de la sorción en estructuras complejas han permitido avanzar en nuestra comprensión de este fenómeno. En el ámbito de la simulación computacional, el desarrollo de modelos como el Modelo Dual Sitio Enlace (MDSE) [79], el cual puede representar un material sólido poroso complejo, da una buena representación de un sólido poroso, pero el llenado y vaciado de los poros no está bien comprendido.

Otro modelo que puede ser usado para intentar comprender estos fenómenos es el modelo Ising tridimensional (3D) [80]. Algunos autores han aplicado el modelo de Ising (3D) para estudiar una estructura compleja con algunas variaciones, como Edison et al. [81] quienes reportaron un modelo de paredes planas de carbón y simularon el ciclo de histéresis adicionando un punto anisótropo en el sistema. Por otra parte, Naumov et al. [82], sumaron rugosidades al cilindro poroso, mientras que Passinetti et al. [69], modelaron la adsorción en un canal unidimensional, etc. En este contexto, nuestro propósito es diseñar y optimizar simulaciones desde las cuales uno puede obtener un mejor entendimiento de la distribución del poro en un sólido complejo.

Nuestro trabajo aplica el modelo de Ising 3D [83] a tres diferentes clases de estructuras porosas. Estas tres estructuras simples tratan de proponer un marco conceptual para reproducir resultados experimentales como las isotermas. Nuestras estructuras fueron propuestas gracias a los trabajos acerca del MDSE [70]. Cada estructura propuesta, combinada con R1 y R2, genera una isoterma; la cual tomamos en conjunto con todas las demás para tratar de reproducir isotermas y diagramas de distribución de tamaño de poro.

5.2 Metodología

Modelamos tres tipos de estructuras (*Fig. 5.1*), la estructura a) es similar a una estructura cilíndrica pero con oscilaciones a lo largo del eje z usando una función seno. Tenemos dos valores R1 y R2, de radio; R1 es el valor de radio más alto en una estructura y R2 el más pequeño, R1 es la distancia cresta a cresta comparando ambas paredes, y la R2 es la distancia valle a valle. La estructura b) está compuesta de un cilindro interconectado con una esfera, la esfera tiene un valor de radio que llamamos R1, y la estructura cilíndrica la cual está

conectada a través de la esfera tiene un radio igual a R_2 ; la tercera estructura es c) la cual está compuesta por una caja rectangular interconectada con un valor R_1 , como la mitad del eje z de la caja, R_2 es la misma distancia como la R_1 pero con la caja más pequeña en la estructura. Para todas las estructuras en la Fig. 5.1, R_1 es más grande que R_2 . En la estructura b) y c) tenemos 5 unidades (cada unidad puede ser una esfera, cilindro o región seno) con R_1 y seis unidades con R_2 interconectadas con una fase de vapor, siempre tendremos la R_2 conectada a la fase de vapor.

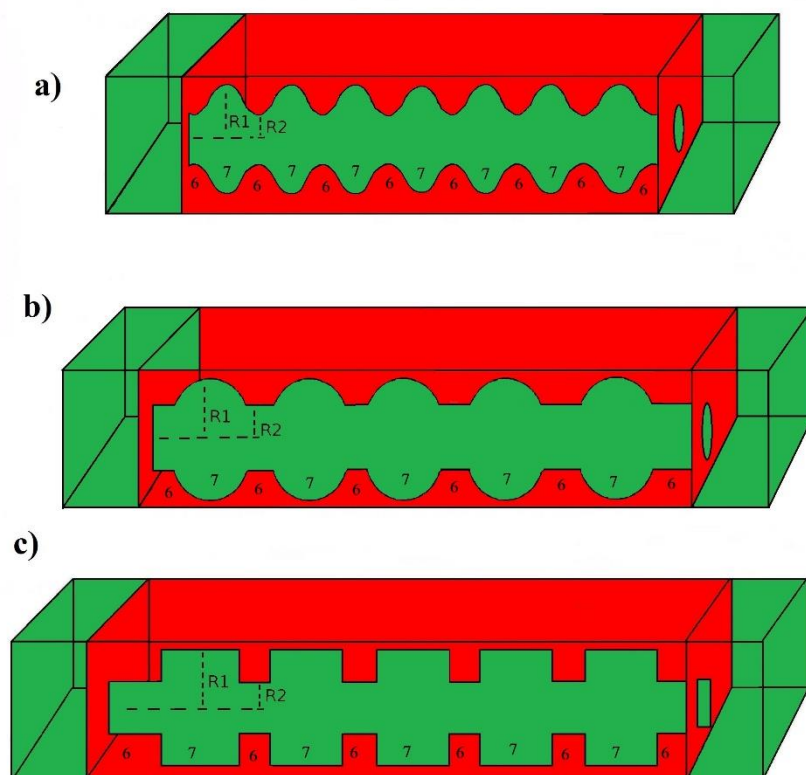


Figura 5.1. a), b) y c); son nuestros modelos de estructuras porosas. R_1 o R_2 son la longitud o radio en la figura, de manera indistinta le llamamos radio. Tenemos once unidades interconectadas, cinco R_1 y seis R_2 para hacer una sola estructura, excepto para la estructura a). El gris intenso representa las moléculas sólidas, y el gris ligero representa el espacio que el vapor puede ocupar. La estructura que tiene $R_1=R_2$, son estructuras cilíndrica tomadas como referencia a lo largo de este análisis.

El tamaño de la celda tiene varios valores, dejamos al menos dos capas de moléculas sólidas para representar la estructura porosa, esto supone que nuestras estructuras tienen siempre un número variable de átomos en el sistema, pero tratamos de mantener el número a 40 000

aproximadamente, para tratar de tener un volumen similar en todos los casos. Aplicamos condiciones periódicas en los tres ejes x, y, z. Todas las unidades en este trabajo son unidades reducidas, $U^* = U/k_B T_c$, $T^* = T/T_c$ y $\mu^* = \mu/k_B T_c$, donde U es la energía potencial del sistema, k_B es la constante de Boltzmann y T_c es la temperatura crítica del nitrógeno, 127K.

Una vez que cada una de las celdas es construida aplicamos el ensamble Gran Canónico (μ, V, T). La simulación de cada estructura reportada en este trabajo toma 10^4 pasos de Monte Carlo, cada paso de Monte Carlo considera N (número de moléculas) iteraciones para incluir una molécula de vapor en el sistema de adsorción, así que finalmente tenemos $N \times 10^4$ pasos de Monte Carlo. Los primeros $N \times 10^3$ pasos de Monte Carlo fueron usados para equilibrar el sistema, luego tomamos cada 40 pasos de MC el valor de N para calcular el promedio. Para optimizar el resultado de nuestras simulaciones, cada configuración fue iniciada con las posiciones ocupadas del potencial químico simulado anterior. Comenzamos con un potencial químico necesario para tener una adsorción muy baja, después incrementamos el potencial químico con un valor de 0.01, hicimos esto hasta que finalmente llenamos el sistema con líquido. Luego, reducimos el potencial químico para vaciar la estructura. La temperatura tomada en estas simulaciones fue de 0.6 en unidades reducidas y corresponde al valor común en laboratorios experimentales. El valor del parámetro $\beta \mu$ fue 2.0, 1.5, 1.2 y 0.9, “J” fue tomado como 0.7447 [45, 84] de acuerdo a la constante de interacción del nitrógeno (ver ecuación 3.18). La longitud de cada estructura es variable dependiendo del volumen de la estructura cilíndrica perfecta tomada como referencia, la cual es la estructura con $R_1=R_2$. Para construir la estructura fijamos el radio máximo R_1 y el más pequeño como R_2 , la longitud de la estructura R_2 depende del volumen tomado como referencia.

Físicamente detuvimos la simulación cuando la estructura principal está completamente llena de gas, y después comenzamos a vaciarla automáticamente. No necesitamos detener la simulación, solo calculamos el volumen disponible para llenar con vapor, y ese fue el valor para disminuir el potencial químico.

Una vez tenido todas las simulaciones; para todos los sistemas tomamos el valor de N promedio a un potencial químico dado y creamos un isoterma. Después, sumamos todas las isotermas y dividimos para el volumen total; así creamos una isoterma promedio. Esto lo hicimos para cada grupo de simulaciones que presentamos en la Tabla 5.I. Finalmente usamos

los resultados para calcular la distribución de los poros como un medio de comparación; la función de distribución fue calculada usando el método BJH [85].

Tabla 5.I Composiciones R1 y R2 para cada estructura simulada.

R1	R2	R1	R2	R1	R2
7	7				
7	6	6	6		
7	5	6	5	5	5
7	4	6	4	5	4
7	3	6	3	5	3
7	2	6	2	5	2
7	1	6	1	5	1

R1 y R2 representan la mitad de la longitud, o el radio de la estructura porosa, las llamamos radio indistintamente, *ver Fig. 5.1*. Como se puede ver, R1 es siempre el radio máximo en nuestras estructuras, y R2 el más pequeño. Cuando R1=R2, tenemos el poro cilíndrico perfecto. Cada par R1 y R2 y alguna estructura a), b) o c), son una simulación en este trabajo.

5.3 Resultados

En la primera parte de nuestro trabajo, optimizamos algunas simulaciones para checar nuestra metodología. La primera aproximación fue crear algunas estructuras y ver como las isotermas fueron modificadas cuando incrementamos el tamaño del radio del poro. En la *Fig.5.2*, vemos los resultados de estas simulaciones. En ellas podemos ver cómo el tamaño del ciclo de histéresis se ve afectado si incrementamos el radio. En el proceso de adsorción vemos una línea incrementando hasta ver un salto, el vapor condensa y forma una fase líquida; la monocapa no muestra una rodilla clásica en la isoterma en estas simulaciones, así las interacciones con la pared fueron débiles. El proceso inverso sigue un diferente camino, comenzamos con la estructura llena de líquido hasta que desaparece súbitamente, el líquido evapora.

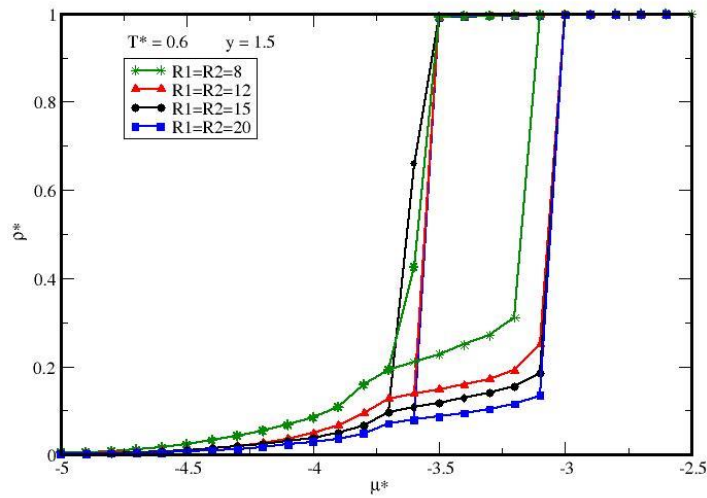


Figura 5.2. Efecto del tamaño del radio en las isothermas de adsorción. A temperatura constante $T^*=0.5$ y $y=1.5$. Las isothermas de adsorción desorción son mostradas para estructuras cilíndricas perfectas con $R1=R2=8, 12, 20$ y 15 celdas unitarias. Las líneas son solo guías para los ojos.

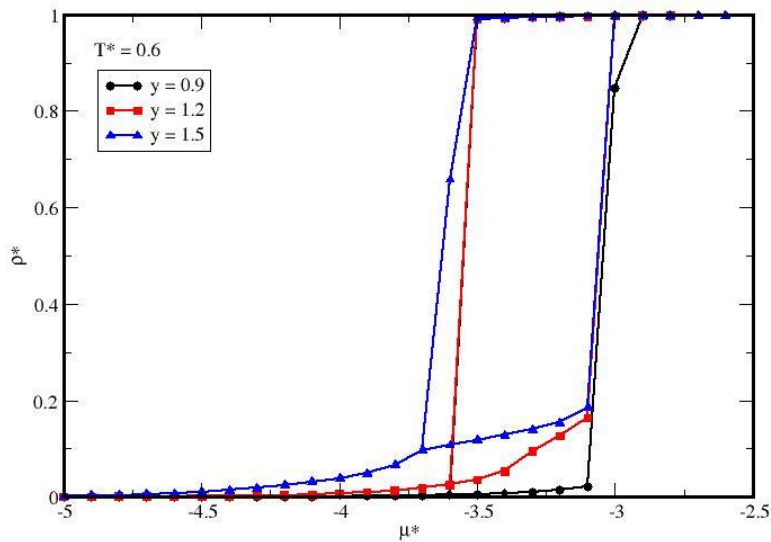


Figura 5.3. Efecto del parámetro “y” en las estructuras de radio 15. La línea con círculos, “y”=0.9, la línea con cuadrados $y=1.2$ y la línea con triángulos $y=1.5$. Las líneas son guías para los ojos.

Para explorar la influencia de la interacción superficial “ γ ”, llevamos a cabo simulaciones con valores de “ γ ” a 0.9, 1.2 y 1.5 (ver Fig. 5.3); con “ γ ” 0.9 la isoterma presenta una isoterma de adsorción pobremente atractiva comparada con las otras dos, hasta que condensa a líquido. En “ γ ” 1.2 y 1.5, la isoterma forma múltiples capas como lo indica la línea de adsorción antes de la condensación. A “ γ ” 1.5, la isoterma de adsorción presenta más moléculas de vapor antes del proceso de condensación. Así esto está de acuerdo a lo que debemos esperar, si incrementamos el valor de γ y tenemos una pared atractiva, así las moléculas de vapor pueden ser atrapadas en la superficie hasta condensar a un líquido. La adsorción no define una mono capa clásica.

Finalmente, estudiamos las estructuras que hacen el principal objetivo de este trabajo, basado en algunos trabajos publicados [15,86, 87]. En aquellos trabajos ellos usan el modelo DSBM para crear estructuras porosas complejas y analizarlas. Para comparar con ellos fijamos la temperatura a 0.6 y el parámetro γ 2.0.

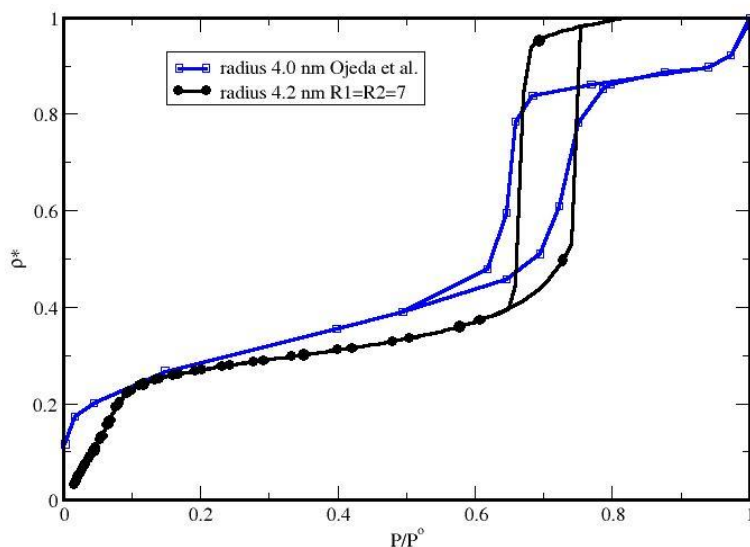


Figura 5.4. Isotermas de adsorción-desorción para estructuras cilíndricas. La línea con círculos es nuestro trabajo y la línea con cuadrados de Ojeda et al. (2003) [73]. Las líneas son guías para los ojos.

En la *Fig. 5.4*, mostramos una isoterma obtenida para un radio de 4.2 nm. La línea con círculos son nuestros resultados y la línea con cuadrados aquellos de Ojeda et al. (2003) [73]. En esta figura podemos ver un pliegue a 0.08 de presión relativa aproximadamente, esto señala la formación de la monocapa, Ojeda et al. (2003) [73], muestra la formación de la monocapa a 0.01 P/P°. Es de resaltar, la semejanza entre estas dos gráficas y como un modelo tan simple puede proveer información del ciclo de histéresis.

Las gráficas de adsorción obtenidas, en la *Fig. 5.5*, representan algunas isotermas que usamos para obtener una isoterma promedio para un sistema mesoporoso complejo. Como podemos ver, las combinaciones diferentes de estructuras pueden producir diferentes isotermas. Podemos observar que en la gráfica a), tenemos el ciclo de histéresis más grande en estas tres gráficas, en b) la isoterma forma una monocapa a un potencial químico de -5 aproximadamente, y en c) vemos el ciclo de histéresis más pequeño y también tiene un ligero pliegue a -3 de potencial químico aproximadamente; el sólido es repulsivo al nitrógeno en las estructuras a) y c), según la IUPAC, véase *Fig. 2.1*.

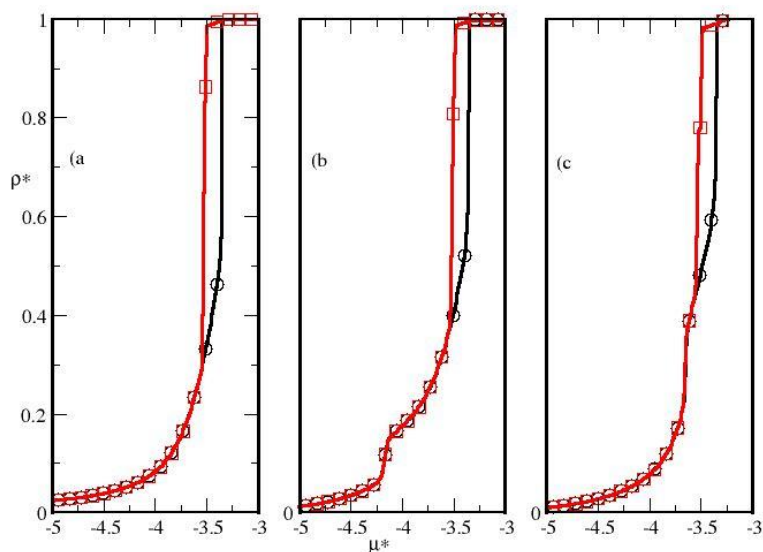


Figura 5.5. Tres diferentes isotermas para obtener una isoterma promedio para una estructura compleja porosa. La estructura a) corresponde a $R1=5$ $R2=1$, la segunda pertenece a una estructura b) con $R1=5$ $R2=2$, la última a la estructura c) $R1=5$ $R2=3$. Las líneas son guías para los ojos.

Nuestro propósito es modelar y reproducir los fenómenos de adsorción - desorción de estructuras complejas. Una isoterma experimental suele tener la información de muchos poros diferentes, aun cuando los medios para sintetizar materiales son muy precisos. Por lo tanto promediamos las isothermas (*Fig. 5.5*) obtenidas de las diferentes estructuras mostradas en la *Fig. 5.1* para producir una isoterma promedio con poros de diferente morfología y tamaño. Los resultados se presentan aquí.

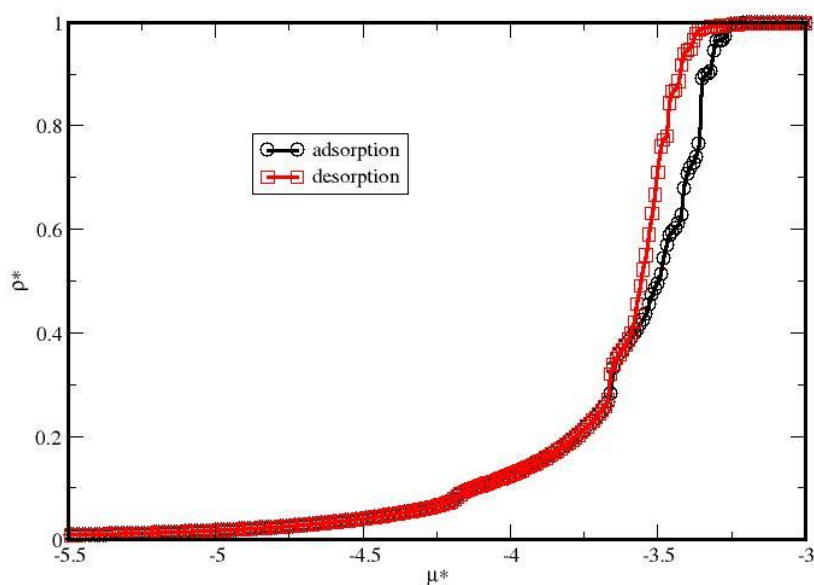


Figura 5.6 La isoterma promedio obtenida de todas las estructuras de radio $R1=5$ (ver *Tabla 5.1* y *Figura 5.5*). Las líneas son guías para los ojos.

Como podemos ver en la *Fig. 5.6*, aparecen un ligero pliegue a un potencial químico igual a -4.2 aproximadamente, esto significa que la mayor parte de los isothermas deben tener un pliegue por el cual en el promedio sobresale en las vecindades de este valor de potencial químico. Esto señala la incipiente formación de una monocapa de moléculas gaseosas. Tal monocapa desaparece por la formación de algunas otras monocapas cuando μ^* es incrementado. También podemos ver en esta figura la condensación capilar de -3.4 a -3.3 , el ciclo de histéresis, se observa con variaciones, y también sucede con la línea de desorción.

Estas oscilaciones, señalan que necesitamos más datos de isoterma para obtener una mejor definición de nuestra isoterma promedio.

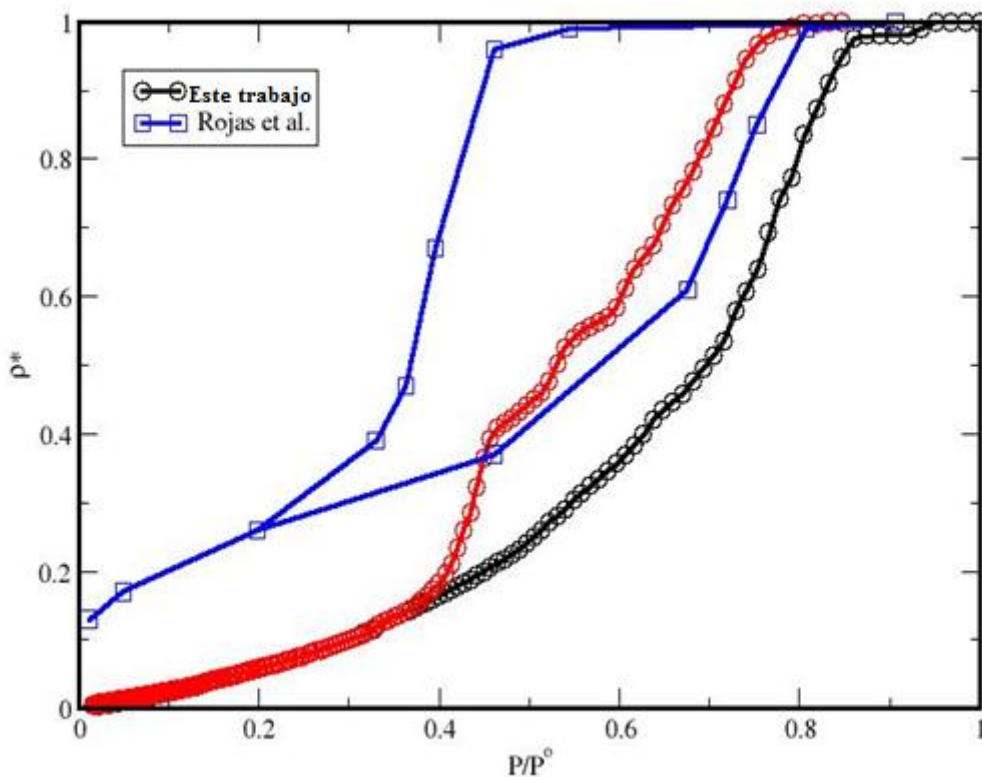


Figura 5.7. Isoterma promedio de todas las estructuras simuladas en este trabajo (ver Tabla 5.1). Las líneas con círculos representan nuestra isoterma promedio y las líneas con cuadrados los de Rojas et al. [87]. Las líneas son guías para los ojos.

Por ultimo tomamos todas nuestras isotermas y obtuvimos una isoterma promedio para comparar con otros resultados de simulación tomados de la literatura. Para esta isoterma promediamos 54 isotermas, 18 corresponden a cada estructura (Fig. 5.1). Las variaciones en la Fig. 5.5, desaparecen en la Fig. 5.6 porque tenemos más isotermas para adicionar al promedio. En este caso podemos ver que la rodilla de adsorción ha desaparecido, esto es porque la mayor parte de los datos no deben presentar un pliegue en este punto o en la

mayoría de las simulaciones hechas en este trabajo, lo cual es atribuible a la interacción de la pared con el fluido. Necesitamos un valor más grande de γ , si queremos obtener una pared más atractiva.

Tabla 5.I. Comparación del área del ciclo de histéresis.

Rojas et al [87] MDSE	Prom1
0.1778	0.0795

En suma a nuestros resultados, podemos ver en líneas con cuadrados los resultados de Rojas et al. (2002) [87]. En su trabajo, ellos usaron el modelo DSBM para crear una red de poros compuesta de estructuras cilíndricas y esféricas interconectadas. Ellos usaron algunas estructuras similares a las que nosotros usamos para este trabajo. Podemos ver como la isoterma tiene algunas similitudes. Esperamos tener una mejor definición si incluimos más isotermas como los resultados de *Rojas et al. 2002* [87], los cuales incluyen sistemas mucho más grandes a los nuestros.

En la *Fig. 5.8*, comparamos nuestra isoterma promedio con la distribución obtenida en el trabajo de Rojas et al. (2002) [87]. En esta figura *Rojas et al. (2002)* reportan una función de distribución de tamaño de poro obtenida por una isoterma de adsorción y la ecuación de Kelvin; por lo tanto llevamos a cabo el mismo procedimiento para obtener nuestros resultados. Los ejes son adimensionales. Es importante notar como la comparación de la distribución así obtenida se mejora si adicionamos más isotermas. Los datos etiquetados como Prom 1 representan los 15 isotermas para obtener el promedio mientras el Prom 2, 54. Es de notar que las líneas se ven mejor definidas si adicionamos más isotermas al promedio. Por lo tanto esperamos que si adicionamos más isotermas podemos obtener una función de distribución de tamaño de poro como aquellas encontradas en experimentos.

En la *Tabla 5.I*, reportamos una comparación del tamaño de la isoterma, este resultado representa la diferencia en área, del área de la curva de desorción menos el área de la curva

de adsorción. Podemos concluir que el modelo MDSE, arroja valores diferentes a los esperados con nuestros poros, debido a la cantidad de poros que toma en cuenta. En nuestro caso el número de poros es limitado y el promedio resulta muy pequeño.

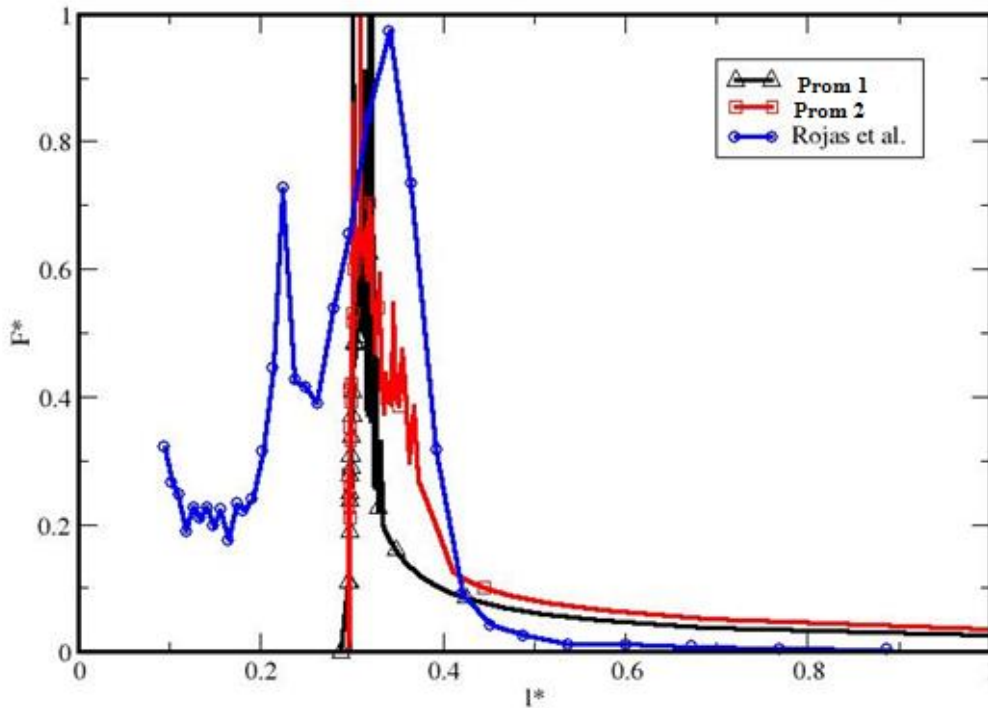


Figura 5.8. La distribución de tamaño de poro. La línea con triángulos, Prom 1, fue obtenido con los datos de la Fig. 5.5, y la línea con cuadrados, Prom 2, de la Fig. 5.6. Las líneas con círculos son los de Rojas et al. (2002) [87]. Las líneas son guías para los ojos. Para comparar ambas distribuciones usamos unidades reducidas, usando el valor máximo de F^* y l^* del eje, normalizamos los ejes.

5.4 Conclusión

En este capítulo reportamos una serie de simulaciones para el llenado y vaciado de estructuras complejas en 3D. Estas estructuras fueron propuestas a través de los trabajos reportados por el Modelo Dual Sitio Enlace.

Estudiamos la influencia de algunos factores, tales como el radio de los poros, la intensidad del parámetro de interacción superficial y , y la geometría de las estructuras. De esta manera cotejamos que nuestros resultados reportan propiedades conocidas dentro de la naturaleza.

En relación al efecto del tamaño del poro, encontramos que el incremento del tamaño del radio uno obtiene ciclos de histéresis más grandes. El efecto de incrementar el parámetro de interacción superficial “ y ”, es la aparición de múltiples capas de partículas.

Las estructuras que construimos son simples y las variaciones de los parámetros que las definen, tales como el radio y longitud, son suficientes para reproducir algunos resultados que se pueden ver en sistemas experimentales complejos disponibles en la literatura, o aquellos obtenidos con metodologías más sofisticadas. Lo que es de suma importancia es la optimización de algunos conjuntos de simulaciones en sólidos con diferentes geometrías, y variaciones de los parámetros estructurales; de tal manera que las isothermas promedio puedan obtenerse.

La aproximación que seguimos en este trabajo estuvo basada en la modelación relativa de poros complejos, hechos de promedios de algunas estructuras básicas, manteniendo el fluido absorbido tan simple como sea posible. Otra posibilidad sería comenzar con estructuras simples tales como paredes planas, e investigar el poder computacional en la modelación de la adsorción en sistemas de fluidos complejos, por ejemplo, de polímeros, surfactantes y disolvente [88]. Sin embargo, nuestro propósito principal aquí fue mostrar como un modelo simple puede proveer resultados útiles que ayudan en la comprensión de experimentos de adsorción en sistemas más complejos. Esperamos que nuestros resultados sean útiles para mejorar la recuperación del petróleo, en los tratamientos para almacenar residuos de materiales radiactivos, y en el diseño de nuevos materiales.

Capítulo Seis

“Analizando el Ciclo de Histéresis en Estructuras Complejas”

En este capítulo, hacemos una extensión del capítulo anterior; buscamos propiedades que nos ayuden a cotejar entre nuestros resultados de manera particular y general. Utilizamos las mismas estructuras reportadas en el capítulo anterior, el mismo modelo, pero generamos una nueva tabla de datos para trabajar con ellos (*Tabla 6.1*). Esta tabla de datos toma la tabla reportada en el capítulo 5 tabla 5.1 y adiciona radios de poros más pequeños.

6.1 Metodología

El modelo de simulación reportado en este capítulo es el modelo de Ising en 3D. Para esta sección de resultados generamos tres tipos de estructura como la que se ve en la *Fig. 5.1*. Para las simulaciones reportadas en este capítulo tomamos en cuenta las presentadas en la *Tabla 6.1*, que fueron realizadas exactamente como en el capítulo 5, considerando una estructura de poros interconectados de tres geometrías, a) poro sinusoidal, b) poro con interconexiones cilindro y esfera y c) poro interconectado entre cajas. Solo se adicionan estructuras de radio R1, 4 y 3 y sus posibles combinaciones, R2. Adicionalmente, generamos un barrido de temperaturas abajo del punto crítico para las simulaciones con $R1 = 7$ y $R2 = 6$ y 3 (*ver Fig. 5.1*). También calculamos la integral de la histéresis (usando el software libre *xmgrace*), para comparar la magnitud del ciclo de histéresis a diferentes temperaturas.

Un cálculo adicional fue la cantidad de moléculas de vapor y líquido en cada punto de la simulación, solo definimos que una molécula de vapor era una molécula con máximo 4 moléculas vecinas y una de líquido con más de cuatro.

Tabla 6.I Composiciones de R1 y R2, R1 es el radio más grande y R2 el más pequeño.

R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
7	7								
7	6	6	6						
7	5	6	5	5	5				
7	4	6	4	5	4	4	4		
7	3	6	3	5	3	4	3	3	3
7	2	6	2	5	2	4	2	3	2
7	1	6	1	5	1	4	1	3	1

Todos los resultados reportados están en unidades reducidas, σ

6.2 Resultados

Dividimos la presentación de resultados de simulación en cuatro secciones. En la primera sección presentamos los resultados de simulación tomados a diferentes temperaturas. En la segunda sección, calculamos la energía libre. En la tercera, calculamos el área del ciclo de histéresis para algunos de nuestros resultados. Finalmente, mostramos la cantidad de moléculas de líquido y vapor involucradas en el proceso de adsorción para algunas isothermas.

6.2.1 Sección I Isothermas a diferentes temperaturas.

Las isothermas obtenidas a diferentes temperaturas (ρ^* vs μ^*) y estructuras (R1=7 y R2=6) se muestran en la *Fig. 6.1*. De arriba hacia abajo, vemos el aumento progresivo de la temperatura (desde 0.1 a 1.0). A menor temperatura localizamos el ciclo de histéresis de tamaño grande y

a mayor temperatura la disminución de este hasta llegar a la temperatura crítica donde la histéresis no aparece y la isoterma se vuelve reversible.

Retomando la primera gráfica $T^*=0.1$; a medida que incrementa más el potencial químico (línea con círculos, curva de adsorción), comenzamos a llenar nuestra estructura con fluido. Podemos encontrar un pliegue a un valor de potencial químico reducido de $-5.25 \mu^*$. Si continuamos incrementando el valor de μ^* , observamos la formación de la monocapa a $-4.5 \mu^*$. El incremento de potencial químico nos permite encontrar otro salto a $-3.25 \mu^*$, que podría deberse a la formación de alguna capa. Mayores valores de potencial químico nos lleva a obtener un salto repentino que nos indica que la condensación se efectúa.

Si realizamos el proceso inverso (línea con cuadrados, curva de desorción), comenzamos a disminuir el potencial químico μ^* . Podemos observar que la trayectoria de desorción no coincide con la de adsorción, formándose el ciclo de histéresis. Disminuyendo más el valor de potencial químico podemos ver otra zona la cual corresponde a la formación de un pequeño ciclo de histéresis, que pudiera relacionarse a la formación de la monocapa. Disminuyendo el μ^* podemos encontrar otro pliegue el cual pudiera corresponder a la formación de otra zona estable.

Para entender este comportamiento, debemos tener en mente que a $T^*=1$, el valor de temperatura es muy bajo, por lo que el equilibrio presente debe ser vapor-sólido en lugar del vapor líquido que estamos acostumbrados a ver a $T^*=0.6$. Lo importante de este análisis, es que podemos observar como el ciclo de histéresis se ve influenciado cuando disminuimos la temperatura a valores fuera del alcance experimental.

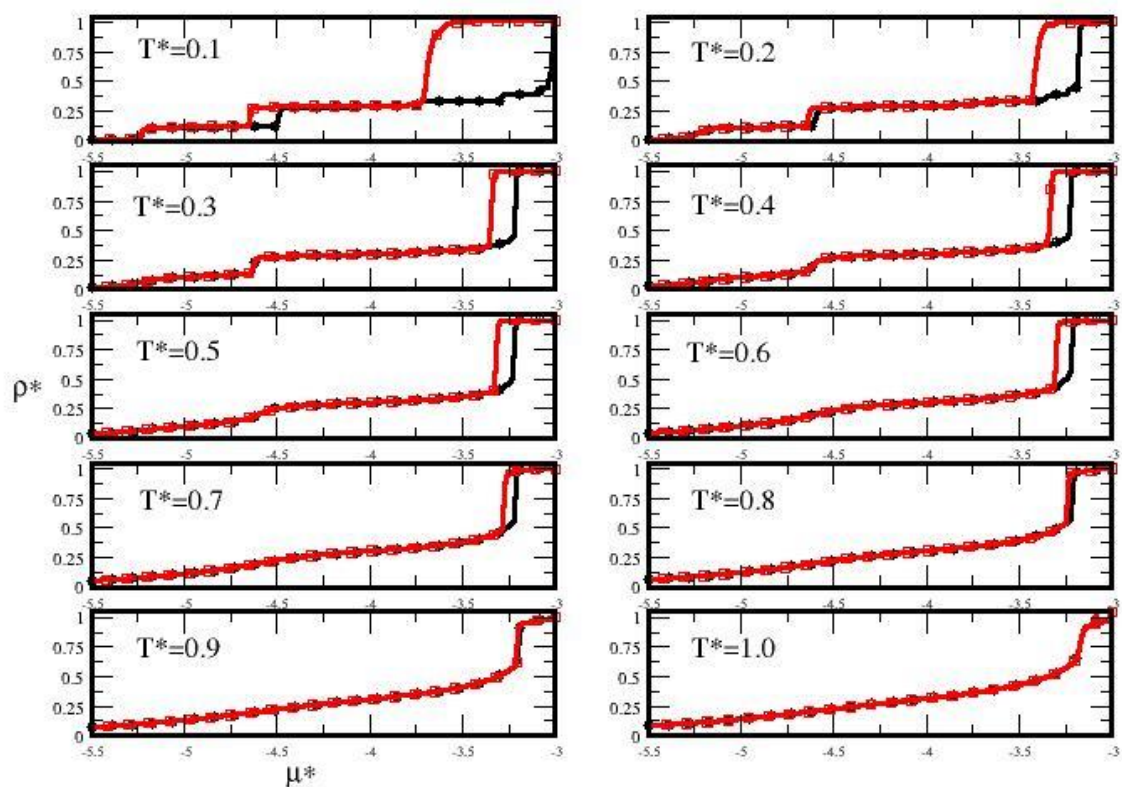


Figura 6.1. En esta figura mostramos el ciclo de histéresis diferentes temperaturas en nuestro sistema, la estructura b) con $R1=7$ y $R2=6$, ver Fig. 5.1 y Tabla 1 de este capítulo. La línea con círculos son el isoterma de adsorción y la línea con cuadrados la isoterma de desorción.

Enfocándonos en lo que acontece a $-5.25 \mu^*$, podemos observar la formación de filas de moléculas en sitios específicos como indicamos en la Fig. 6.2. También, podemos ver 5 líneas cruzando el eje z , este espacio debe ser parte de cada esfera la cual complementa la estructura.

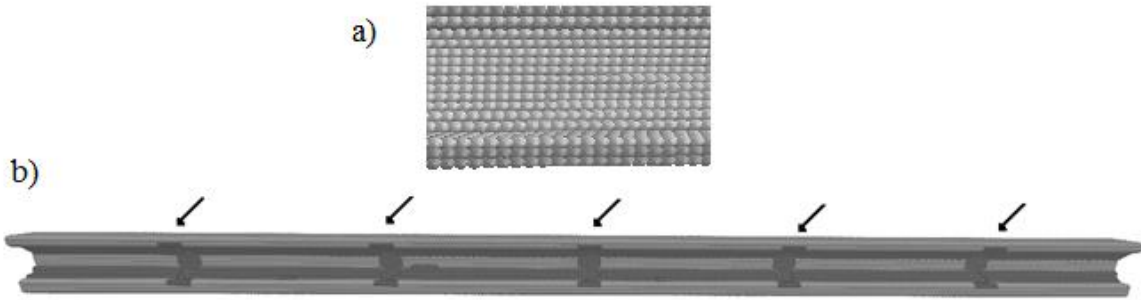


Figura 6.2. En el comienzo de la simulación a $T^* = 0.1$. En a) presentamos un acercamiento a la celda de simulación y en b) el perfil de toda la caja a lo largo del eje z . El color gris claro corresponde a la estructura sólida y el gris fuerte a la molécula adsorbida. Las flechas señalan el lugar donde la sección esférica de la estructura se encuentra, en este caso la encontramos llena de vapor.

El punto de μ^* igual a -4.5 , corresponde a la formación de la monocapa (ver el efecto en la Fig. 6.3). De igual manera, podemos ver una mejor definición de la monocapa, toda la estructura interna está llena con moléculas de vapor. Por otra parte, se observan cinco pozos, los cuales corresponden a las cinco esferas de la estructura.

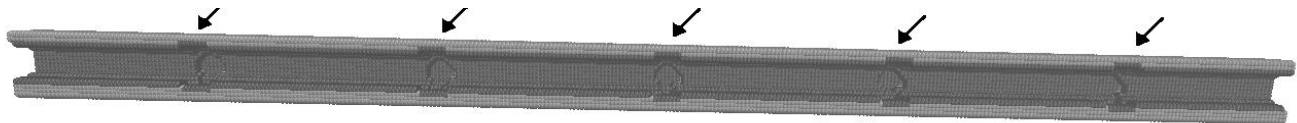


Figura 6.3. A una temperatura de $T^* 0.1$ y $\mu^* -4.5$ la formación de la monocapa. El color gris claro corresponde a la estructura sólida de las moléculas, y el gris oscuro a la molécula de vapor que interactúa con la estructura sólida. Esta celda es un corte a lo largo del eje z de una celda b). Las flechas señalan el lugar donde la parte esférica de la figura se encuentra. Podemos ver en esta figura la formación de la monocapa en toda la celda.

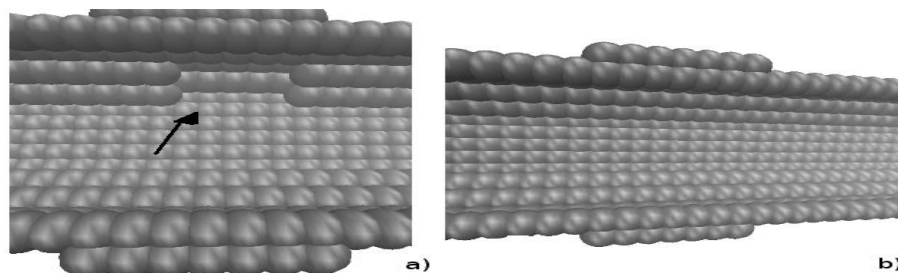


Figura 6.4. La isoterma a $T^* = 0.1$. Las flechas señalan un lugar en la isoterma a $-3.25 \mu^*$ aproximadamente, las cuales no llenan el poro hasta obtener el μ^* propio. Mostramos en a) la estructura antes y en b) la estructura después que las principales capas, podemos llamar la monocapa está llena y completa para condensar súbitamente con líquido.

La isoterma a T^* 0.1, 0.2 y 0.3 son similares a la primera, pero el tamaño de la histéresis a $-4.25 \mu^*$ disminuye hasta que solo vemos la isoterma de adsorción. Esto sucede también con el punto a $-3.25 \mu^*$, aproximadamente.

Los siguientes isotermas ($T^*=0.4 - 1.0$) son similares, pero el tamaño de la histéresis disminuye y también la definición de los pliegues. Este comportamiento se presenta de manera gradual hasta que finalmente se llega a la temperatura crítica donde ya no hay ciclo de histéresis.

En las isotermas a baja temperatura, la condensación comienza hasta que la monocapa esté llena de líquido, de 0.1 hasta 0.4.

6.2.2 Sección II Energía Libre

En esta sección presentamos una manera de discernir entre los sistemas más atractivos de nuestras estructuras. Utilizamos la energía libre que reporta cada estructura construida y la graficamos con respecto al radio R_2 de cada una de ellas (ver Figura 6.5). En esta figura, cada grafico corresponde a un radio R_1 y lo que varía es el valor de R_2 . Cuando $R_1=R_2$ tenemos el cilindro perfecto, que es el mismo en cada figura por eso caen en el mismo valor. Cada línea del gráfico corresponde a un tipo de estructura; la línea con círculos corresponde a la estructura a), la línea con cuadrados a la estructura b) y la línea con rombos a la estructura

c). En todos los casos podemos ver la energía mínima en la estructura con el menor radio. La estructura b), tiene siempre la mínima energía. La estructura a) (línea con círculos), tiene la energía media en todos los casos, y la estructura c) siempre tiene la más alta energía. Los puntos en los cuales $R1=R2$, estructura cilíndrica, solo tenemos una estructura que es la misma para todos.

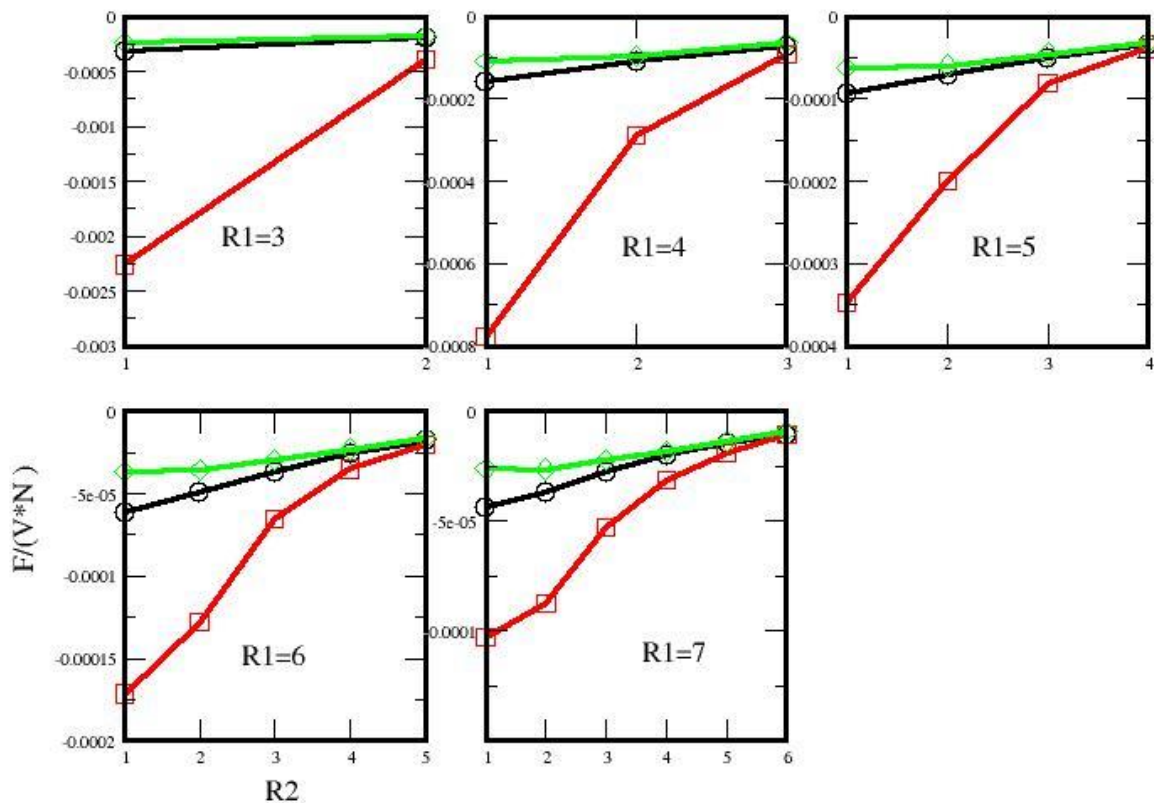


Figura 6.5. Comparando la energía libre en cada conjunto de sistemas. En este gráfico la abscisa es el radio en cada gráfico y la ordenada es la energía libre (F). Las líneas con círculos son las simulaciones con la estructura a) (ver la Fig. 5.1), los cuadrados corresponden a la estructura b) y la línea con rombos a la estructura c). Las líneas son guías para los ojos.

6.2.3 Sección 4 Calculando la fracción de líquido y vapor de una isoterma.

En esta sección presentamos los resultados para la estructura con $R1=7$ y $R2=6$ de la *Fig. 5.1*, y graficamos la cantidad de vapor y de líquido que existe en un ciclo de histéresis. En la *Fig. 6.6* podemos ver estos resultados a tres temperaturas diferentes. Para obtener estos gráficos decidimos que si una partícula está rodeada por menos de cuatro vecinos es un vapor y si tiene más es un líquido. En la *Fig. 6.7* podemos ver como el vapor se vuelve un máximo y comienza a disminuir, al mismo tiempo que el líquido comienza a aparecer hasta formar la condensación, en el proceso inverso también vemos la formación de líquido y una menor cantidad de vapor a medida que disminuimos el potencial químico hasta finalmente caer y obtener solo vapor para finalmente vaciar la estructura porosa.

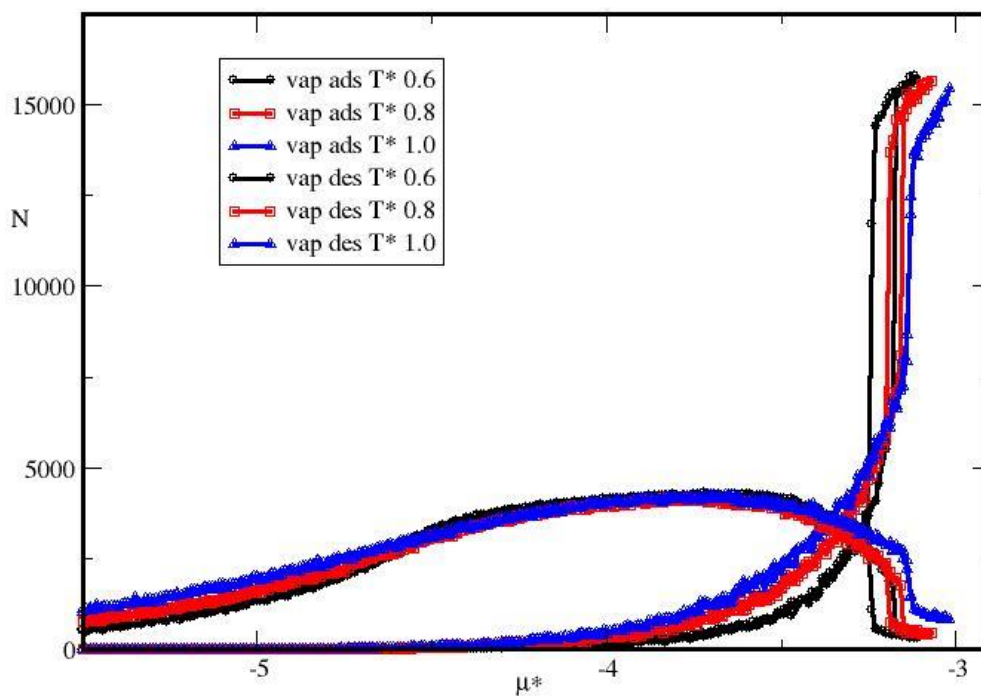


Figura 6.6. En esta figura mostramos el vapor y líquido calculado en nuestras simulaciones para la estructura con $R1=7$ y $R2=6$ de la *Fig. 5.1*. Las líneas son guías para los ojos.

Esta gráfica es importante ya que hay un máximo número de moléculas de vapor las cuales condensan hasta formar una cantidad determinada de líquido las cuales terminan nucleando a un valor de potencial químico dado.

6.3 Conclusiones

En consideración del efecto de la temperatura, es de notar que obtenemos ciclos de histéresis extra a temperaturas abajo de la T^* experimental que es 0.6. Recalamos que es el resultado de conformaciones estables, probablemente debido a anisotropías en nuestras estructuras, ya que tenemos un sistema discreto y que la interacción se comporta como esferas duras. También es necesario añadir que existe una gran ausencia de experimentos a esas temperaturas y que además se presenta la condensación vapor sólido, lo cual hace el sistema más energético. Esto implica por supuesto, la presencia de mayor cantidad de moléculas, así como la formación de la rodilla o el pliegue señal de la formación de la mono capa. La fluctuación de valores de los parámetros “ y ” y J , pueden llevarnos a obtener variaciones a estas simulaciones.

Para el caso de la sección II, calculamos la energía libre de todas nuestras estructuras. Los resultados obtenidos muestran que a un radio $R1$ menor, podemos encontrar estructuras con menor energía comparado con radios más grandes, excepto para algún conjunto de estructuras donde la energía libre fue menor cuando $R1=2$. Para todas las estructuras, la de menor energía libre fue la estructura “b” en todos los casos. Es decir, la estructura de esferas y cilindros interconectados. La estructura “c”, fue la que obtuvo el menor valor de la energía libre y la estructura “a” estuvo casi siempre entre ambas, energéticamente hablando.

Conclusión general

En este trabajo presentamos un análisis mesoscópico, aplicado a los poros de estructuras de redes ordenadas. Concluimos de manera general lo siguiente:

- El mejor ensamble para modelar la adsorción es el gran canónico, sobre todo en propiedades donde el tamaño del sistema presenta efectos de tamaño finito. Esto lo pudimos ver con el cálculo de la presión de solvatación a ρ constante y a μ constante. Este último ensamble rescata las oscilaciones que se pueden observar en experimentos usando técnicas como el AFM.
- Analizamos las simulaciones de un poro cilíndrico: la longitud y el efecto de modelar poros con fase vapor y sin vapor, que en este contexto denominamos finito e infinito. El cilindro infinito produce histéresis de gran tamaño debido a que sobrevalúa la energía libre del sistema. La longitud del poro es un factor que poco se estudia pero que afecta al ciclo de histéresis, a medida que aumentamos la longitud de un cilindro el ciclo de histéresis reporta cambios, entre más largo sea el cilindro menor es el cambio y entre más pequeño más grande es el ciclo de histéresis. Si esto mismo lo aplicamos a un poro infinito, el ciclo de histéresis es mayor a medida que aumentamos la longitud, pero la diferencia de tamaño tiende a un mínimo. El valor límite al cual podemos esperar modificaciones en el ciclo de histéresis es aproximadamente de 30 nm. .
- Proponemos una manera para calcular la isoterma promedio de nuestras estructuras porosas. Encontrando que es necesario tomar una muestra más grande de interconexiones de poro para tener una isoterma promedio que mejor representa a los poros involucrados.
- Analizamos el efecto de temperatura, aplicamos conceptos como la integral para discernir entre tamaños de histéresis. Con éste análisis observamos la presencia de ciclos de histéresis a bajas temperaturas, y encontramos transiciones de orden desorden en esos valores.
- Evaluamos la energía libre de cada estructura porosa simulada; encontramos que la estructura de esferas y cilindros interconectados presenta las energías libres más altas, por lo que son las más atractivas en nuestras simulaciones.
- Proponemos el uso del perfil de partículas, para tratar de ver de manera general en que sitios se haya la formación de condensado durante el llenado de un poro cilíndrico complejo.

Perspectivas

El análisis y desarrollo en este trabajo, tiene múltiples variantes y aplicaciones; se pueden entrar en complejidad en varios temas.

En primer lugar se sugiere hacer un análisis de las propiedades que dependan del tamaño de la caja de simulación.

De igual manera, se pueden revisar resultados experimentales en AFM y SFA, con el objetivo de analizar las oscilaciones reportadas en este trabajo.

En el tema central que es la geometría del poro, podemos sugerir lo siguiente:

Puesto que el número de capas formadas antes de obtener la condensación de un fluido es un tema central abierto. Se puede realizar un análisis más profundo para encontrar ese valor y sugerir modificaciones más precisas a la ecuación de Kelvin. O, en su defecto determinar en qué condiciones el número de capas de fluido puede afectar a la ecuación de Kelvin

Otro asunto abierto a investigar es buscar los exponentes críticos durante la adsorción en sólidos complejos, como las estructuras reportadas en este trabajo.

Consideramos igualmente, que se puede continuar la investigación con potenciales continuos para investigar el efecto del llenado asistido y retrasado en poros de tamaño nanométrico.

Como la simulación requiere de resultados experimentales para comparar con sistemas mesoporosos reales, se pueden ubicar estructuras de redes de poros con posibilidad de utilización en simulación, que permitan avanzar en la comprensión del fenómeno de histéresis en este tipo de sistemas.

Se puede analizar entre las fronteras del modelo de poro independiente y de modelos de redes.

Anexo I

“Comparación de presión de solvatación a densidad constante y a potencial químico constante.”

AI.1 Introducción

La equivalencia entre ensambles es uno de los campos más estudiados en la mecánica estadística [89]. Es ventajoso tener en mente que esto ocurre solo cuando ciertas condiciones son conocidas. Generalmente hablando, para potenciales de corto alcance interaccionando, la equivalencia entre ensambles está garantizada en el límite termodinámico [89], sin embargo, para interacciones de largo alcance, tales como la interacción electrostática la equivalencia entre ensambles no es favorable [90]. La elección del ensamble estadístico es típicamente dada por las condiciones de la situación física a la mano, y para valores de sistemas finitos de cantidades medibles que pueden ser obtenidos por diferentes ensambles. La pregunta que surge es ¿cómo es que podemos elegir el mejor ensamble?, que se adecue a nuestro problema cuando se lidia con sistemas que no están en el límite termodinámico. El propósito de este escrito es direccionar este punto a través de las simulaciones de computadoras de fluidos confinados por superficies efectivas, donde una solvatación surge precisamente por el confinamiento. Debemos mostrar cómo es que para sistemas finitos la presión de solvatación, calculada en el ensamble canónico (N, V, T), es generalmente diferente para aquellos calculados en el ensamble gran canónico (μ, V, T), sin embargo la discrepancia desaparece cuando el límite termodinámico es aproximada.

Cuando los fluidos están confinados en superficies la presión experimentada por las partículas de fluidos es en general diferente de la presión del fluido no confinado (presión del fluido en bulto); tal presión está definida como la presión de solvatación [91]. Es una propiedad importante para saber cuándo estudiar dispersiones coloidales, donde la disparidad del tamaño entre moléculas de fluido y las partículas coloidales, permiten modelar los

coloides como superficies planas, por que producen información acerca de la estabilidad de la dispersión. Esto puede ser medido a través del microscopio de Fuerza Atómica (AFM), o con el aparato de fuerza superficial (SFA). En estos experimentos el fluido está confinado solo en una dirección, y permanece libre para intercambiar partículas con el resto del fluido. De aquí, que el ensamble μVT es la elección natural entre los demás ensambles, pero desde que las simulaciones en el ensamble NVT son usualmente rápidas para optimizar y pueden proveer información acerca de las propiedades de transporte, uno puede querer saber cuan diferente pueden ser las promedios de la presión de solvatación entre estos ensambles

Con esto en mente, elegimos un modelo de interacción mesoscopica para las moléculas de fluido, conocido como el modelo disipativo de partículas [92], el cual ha probado ser exitoso cuando modelamos sistemas poliméricos complejos, entre otros. En adición a la naturaleza de corto alcance de las interacciones entre partículas, tiene la ventaja de ser más rápido que las simulaciones atomísticas detalladas como la dinámica molecular, y por construcción tiene un termostato. En la siguiente sección AI.2 presentamos brevemente el modelo DPD, la interacción superficial efectiva, y las características del fluido. En la sección AI.3 se encuentran los detalles completos de nuestra simulación, mientras nuestros resultados y sus discusiones son mostrados en la sección AI.4. Finalmente, las conclusiones se reportan en la sección AI.5.

AI.2 Metodología

En el modelo de DPD, la fuerza total entre cualesquiera dos partículas i y j está dada como

$F_{ij} = F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R$, donde F_{ij}^C , F_{ij}^D , y F_{ij}^R son las fuerzas conservativas, disipativa y aleatoria respectivamente, y tiene las formas funcionales mostradas abajo:

$$F_{ij}^C = a_{ij} \omega(r_{ij}) \hat{e}; F_{ij}^D = -\gamma \omega^2(r_{ij}) (\hat{e}_{ij} \cdot \bar{v}) \hat{e}_{ij}; F_{ij}^R = \sigma \omega(r_{ij}) \hat{e}_{ij} \zeta_{ij} \quad \text{A1.1}$$

donde $\hat{e}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$; $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$; $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$, $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$, \vec{r}_i es la posición y \vec{v}_i la velocidad de la partícula i , respectivamente. La variable ξ_{ij} es un número aleatorio uniformemente distribuido entre 0 y 1 con una distribución Gaussiana y varianza unitaria; a_{ij} , γ y σ son la magnitud de la fuerza conservativa, disipativa y aleatoria, respectivamente. El factor $w(r_{ij})$ es una función de peso espacial la cual puede ser simplemente elegida como:

$$w(r_{ij}) = \begin{cases} 1 - r_{ij} / Rc & r_{ij} \leq Rc \\ 0 & r_{ij} \geq Rc \end{cases} \quad A1.2$$

donde R_c es una distancia de corte, la cual es tomada como igual a 1. A distancias interpartículas más grandes que R_c todas las fuerzas son iguales a cero. Esta simple distancia dependiente de las fuerzas nos permite usar pasos de integración grandes en la dinámica. La relación entre la potencia entre las fuerzas aleatoria y disipativa define un termostato [93], $k_B T = \frac{(\sigma)^2}{(2\gamma)}$; k_B es la constante de Boltzmann. La función natural de distribución de probabilidades del modelo de DPD es aquella del ensamble NVT. Para más detalles y aplicaciones de la técnica de DPD, ver por ejemplo [94].

Para la modelación de un fluido confinado, en contacto con un reservorio de fluido en bulto, usamos un algoritmo híbrido de Monte Carlo en el ensamble μVT (MCGC), donde las partículas de DPD son evolucionadas en el espacio tiempo, a través de las ecuaciones de integración de la segunda ley de Newton, con las fuerzas dadas por la *ecuación 1* para 10 pasos de tiempo; luego la energía total de la décima configuración es comparada con la energía total de la primera, y aplicando el método estándar de Metrópolis, una de estas dos configuraciones es retenida. Después se procede intentar la inserción y eliminado de partículas de disolvente, con igual probabilidad para mantener μ (el disolvente) fijo, usando solo la energía configuracional DPD en el algoritmo metrópolis, desde que las partículas no se mueven en esta parte del código computacional. Detalles completos del algoritmo híbrido

GCMC – DPD han sido dados en [95]. Para modelar las partículas coloidales dispersas en el fluido hemos elegido por simplicidad una fuerza de decaimiento lineal efectiva. Más preciso, modelos auto consistentes para superficies DPD están disponibles [96] pero están más allá de este trabajo. La tan llamada fuerza de las paredes está dada por la *ecuación A1.3*, abajo, para distancias $z \leq R_c$, y es cero en otros casos.

$$F_w(z) = a_w \left\{ 1 - \frac{z}{R_c} \right\} \quad \text{A1.3}$$

En la ecuación de arriba, a_w es la intensidad de la interacción de la partícula pared, y z es la distancia entre una partícula de fluido y la posición de la superficie. La fuerza de la pared en la *ecuación (3)* es claramente de corto alcance también, como aquellas entre las partículas de fluido DPD. Dos tipos de fluido deben ser considerados aquí. El primero es un disolvente monomérico y en el segundo, introducimos un polímero lineal en suma a los monómeros de disolvente. Los polímeros están modelados como monómeros unidos con resortes armónicos rotando libremente. La propiedad que estamos interesados en estudiar, por ejemplo, la presión de solvatación Π , es calculada como la diferencia entre el componente del tensor de presión el cual es perpendicular a las paredes planas, P_{zz} , y la presión de bulto, P_B . Lo último es obtenido por simulación del mismo fluido pero sin paredes confinadas.

$$\Pi(z) = [P_{zz}(z) - P_B] \quad \text{A1.4}$$

donde los componentes del tensor de presiones, son obtenidos en nuestras simulaciones por el teorema del virial [97]. La presión de solvatación es también calculada usando algoritmos DPD en el ensamble NVT; detalles de tales algoritmos han sido publicados en [98] y no son repetidos aquí.

AI.3. Detalles de Simulación

Usamos unidades adimensionales para este trabajo. Las constantes de la fuerza disipativas y aleatorias en la *ecuación A.1* fueron fijadas a 4.5 y 3, respectivamente, para mantener la temperatura fija a $k_B T = 1$. Llevamos a cabo simulaciones para dos tipos de sistemas: el primero es un disolvente monomérico confinado por dos paredes a lo largo del eje z . El segundo es una mezcla de un polímero lineal de 20 moléculas disuelto en el fluido. Condiciones periódicas fueron aplicadas en los ejes x y y pero no en el eje z donde las paredes fueron puestas al final de la caja de simulación. El potencial químico fue fijado a $\mu = 37.7$ unidades para todos los casos, excepto donde se indica otra cosa; este valor produce una densidad promedio de 3 unidades.

Llevamos a cabo simulaciones con al menos 200 bloques, con cada bloque de 10^4 configuraciones de MC; los primeros 50 bloques fueron usados para equilibrar el sistema y el resto fue usado para la fase de producción, y así obtener buenos resultados estadísticos de las propiedades físicas. Para las simulaciones DPD llevamos a cabo simulaciones de al menos 200 bloques, con cada bloque compuesto de 10^4 pasos de tiempo, y otra vez descartamos los primeros 50 bloques. Un paso de tiempo de 0.03 fue usado para la parte dinámica del GCMC, y para las simulaciones de DPD estándar (no MC). Cada molécula de polímero está compuesta de 7 unidades DPD idénticas, unidas a un resorte. Los resortes harmónicos usados para representar enlaces entre moléculas DPD, en un polímero, tienen un valor constante K igual a 100.0 y una distancia de equilibrio $r_{eq} = 0.7$. Las dimensiones de las cajas de simulación fueron $7 \times 7 \times Lz^*$, con Lz^* variable de 1 a 14 unidades. Elegimos una intensidad de fuerza conservativa (ver ecuación AI.1), $a_{ij} = 78.3$, cuando $i = j$, mientras $a_{ij} = 79.3$ $i \neq j$. Para las interacciones entre un monómero de disolvente y la pared (ver ecuación AI.3), una constante $a_w = 120.0$ fue elegida, y para promover la adsorción del polímero en las paredes, $a_w = 60.0$ para cada cuenta del polímero. El intervalo de aceptación para el GCMC-DPD estuvo en el intervalo entre 15 y 30%, dependiendo de la compresión ejercida por las paredes del fluido.

AI.4 Resultados y discusión

Empezamos por examinar los perfiles de densidad a lo largo de la dirección perpendicular de las paredes, y vimos como el fluido confinado adquiere estructura debido a las paredes, rompiendo la simetría tridimensional por el fluido en bulto.

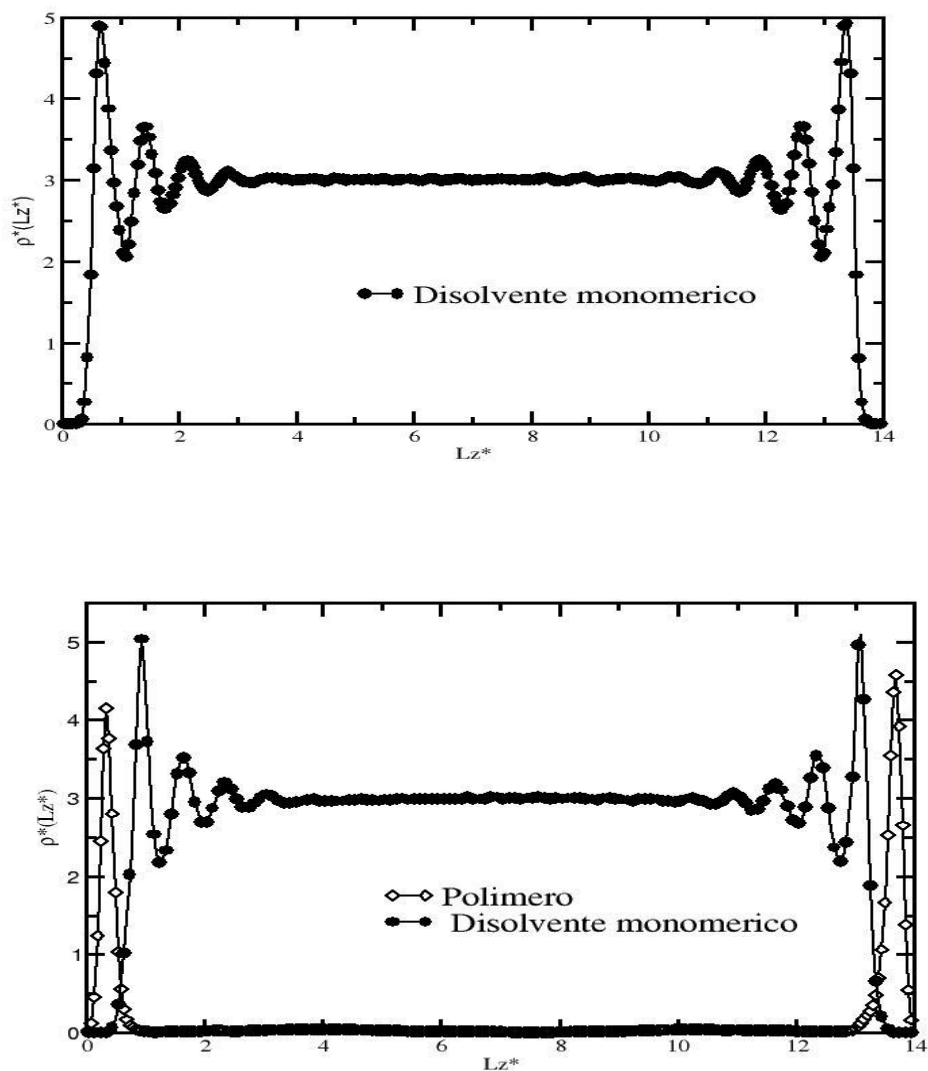


Figura AI.1. Perfiles de densidad de un disolvente monomérico puro (a), y de un fluido compuesto de moléculas de disolvente más 20 moléculas de polímero lineales (b), para un volumen de caja de simulación. Note como los polímeros (rombos vacíos) están completamente adsorbidos en ambas paredes. Las líneas son guías para los ojos.

En la *Fig. A1.1(a)*, encontramos el perfil de densidad del disolvente monomérico puro, mostrando oscilaciones simétricas en la densidad cercanas a cada pared, como es esperado que ocurra debido al ordenamiento de las moléculas en capas [99]. Esta estructura desaparece cuando la distancia desde la superficie incrementa, hasta que el fluido se comporta como si fuera no perturbado del todo (ver datos en el centro de la caja en la dirección z), con una densidad promedio igual a su densidad de bulto. La *Fig. A1.1 (b)* muestra el perfil de densidad de los disolventes y para las 20 moléculas de polímero, donde es claro que el polímero está completamente (y simétricamente) adsorbido en las paredes. Desde que la superficie entera de cada pared es cubierta por el polímero, le llamamos polímeros modificadores de la superficie.

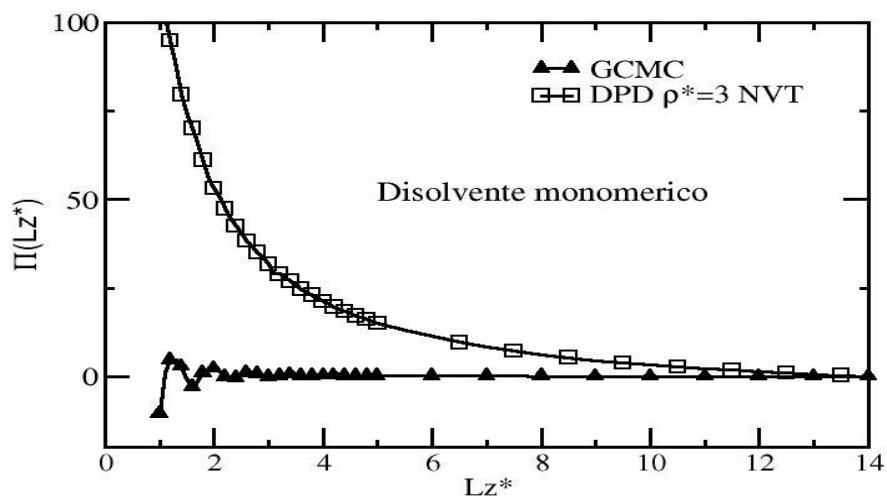


Figura A1.2. Perfiles de densidad de un disolvente monomérico puro(a), y de un fluido compuesto de moléculas de disolvente más 20 moléculas de polímero lineales (b), para un volumen de caja de simulación. Note como los polímeros (rombos vacíos) están completamente adsorbidos en ambas paredes. Las líneas son guías para los ojos.

La comparación entre la presión de solvatación calculada en el ensamble μVT (GCMC) y aquel obtenido por dinámica mesoscópica en el ensamble μVT (DPD), con ρ fija a 3 para el caso de disolvente puro está mostrado en la *Fig. A1.2*. Claramente los resultados difieren, especialmente a cortas distancias entre las paredes, con valores significativamente más grandes que los obtenidos cuando las simulaciones fueron obtenidas a densidad constante. La distancia entre las paredes se incrementa y el tamaño del sistema también, así los ensambles producen valores similares de presión de solvatación. También, las simulaciones de densidad constante fallan para capturar las oscilaciones esperadas cuando modelamos un fluido monomérico simple, pero aparecen en las simulaciones de potencial químico constante.

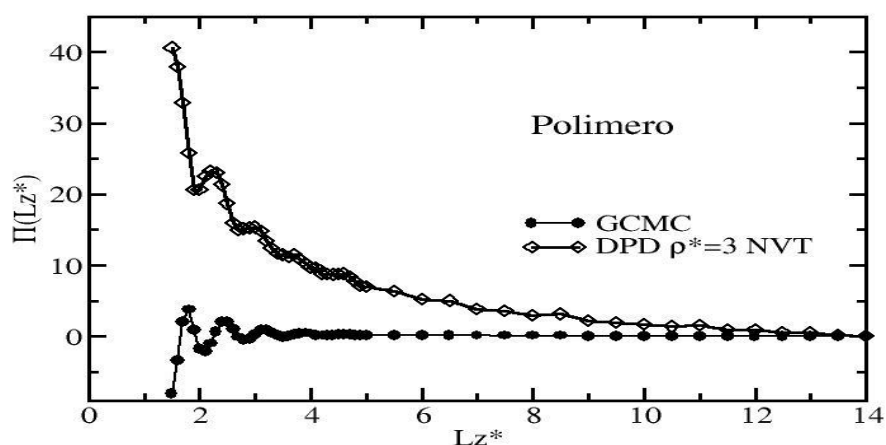


Figura A1.3 Comparación de la presión de solvatación del disolvente puro obtenido a potencial químico fijo (GCMC triángulos llenos), y a densidad fija (DPD $\rho=3$ NVT, cuadrados vacíos). Las líneas son guías para los ojos.

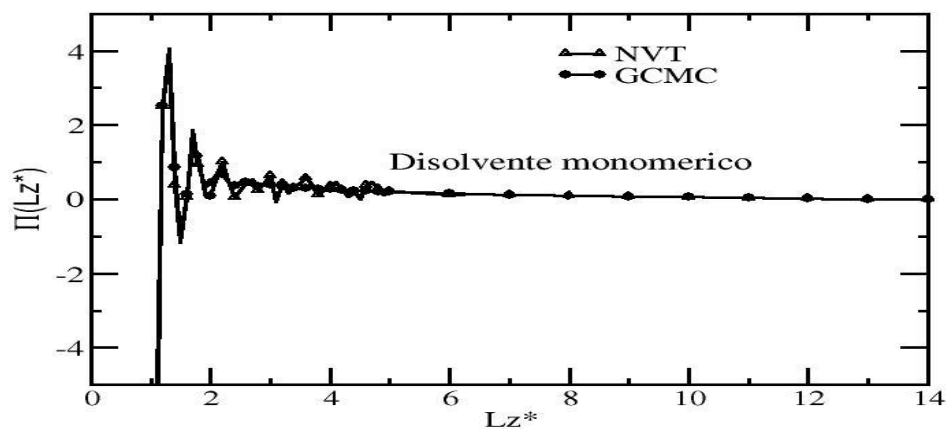


Figura A1.4. Presión de solvatación para 20 cuentas de polímero y disolvente obtenido a potencial químico fijo (GCMC, círculos vacíos), y a densidad total fija (NVT, rombos vacíos). Las líneas son guías para los ojos.

La adsorción de moléculas de polímero puede cambiar la naturaleza de las superficies, pero no cambia la tendencia en la presión de solvatación vista en la Fig. A1.2, como uno puede ver en la Fig. A1.3. Una vez más, la presión de solvatación calculada a densidad constante (y temperatura) es más grande que la obtenida de simulaciones a potencial químico constante, a relativamente distancias cortas de la pared a pared, cuando los fluidos contienen polímeros. Sin embargo, lo que hay de diferente entre este sistema con respecto al otro de la Fig. A1.2 es que las oscilaciones en Π aparecen aun para las simulaciones en el ensamble NVT, a cortas distancias. Parece que la rugosidad impartida en las superficies efectivas por los polímeros adsorbidos, y el hecho que los monómeros que componen el polímero están enlazados por resortes, son factores que promueven el arreglo del fluido en más o menos capas bien definidas. Cuando el tamaño del sistema incrementa ambos ensambles producen otra vez la misma presión de solvatación.

Resultados cualitativamente similares a aquellos de la Fig. A1.2 fueron encontrados hace tiempo para la presión de solvatación de un fluido de esfera dura confinado por paredes duras, usando simulaciones a densidad constante [100] y comparándolos con simulaciones previas a potencial químico constante [101]. Estas comparaciones muestran que hubo una reducción

drástica de las oscilaciones en Π cuando las oscilaciones fueron obtenidas a densidad constante. Por lo tanto nuestros resultados confirman la tendencia que no es única a la interacción del modelo DPD; es una consecuencia en lugar de la elección de condiciones termodinámicas bajo las cuales los cálculos fueron obtenidos.

Las tendencias observadas en la presión de solvatación obtenidas por simulaciones en GCMC y NVT son cualitativamente diferentes lejos del límite termodinámico, porque hay grandes fluctuaciones en la densidad en el GCMC, mientras en el ensamble NVT no hay. A volúmenes más pequeños simulados, las partículas pueden mejor acomodarse entre ellas por intercambio de partículas con el bulto (en el caso del GCMC), formando estados configuracionales alternados de partículas de orden desorden. Este cambio en el ordenamiento de las partículas lleva a un máximo en la presión de solvatación (cuando las partículas se ordenan en capas), seguido por un mínimo, cuando las partículas están desordenadas. Si las fluctuaciones de la densidad no están permitidas, como en el caso de NVT, será energéticamente más difícil para los sistemas acomodar partículas en capas ordenadas, y oscilaciones en la presión de solvatación tenderán a desaparecer (como en la *Fig. AI.2*) o ser grandemente reducidas en amplitud (ver *Fig. AI.3*, por ejemplo).

Para grandes volúmenes, cuando el límite termodinámico se aproxima, las fluctuaciones en el número de partículas en el ensamble GCMC tenderán a ser más pequeñas (decaen como $\sim 1/\sqrt{\langle N \rangle}$), lo cual significa que el promedio del número de partículas $\langle N \rangle$ es cercana al número de partículas N , en el ensamble canónico. Luego, ambos ensambles son trivialmente equivalentes. Sin embargo, a pequeñas compresiones tenemos que, la presión de solvatación obtenida con el método GCMC es marcadamente diferente de la fuerza de solvatación derivada de las simulaciones NVT. A esas compresiones, las fluctuaciones en el número de partículas siempre satisfacen la estabilidad termodinámica de los sistemas, porque el ensamble GC incluye todas las posibles fluctuaciones de la densidad.

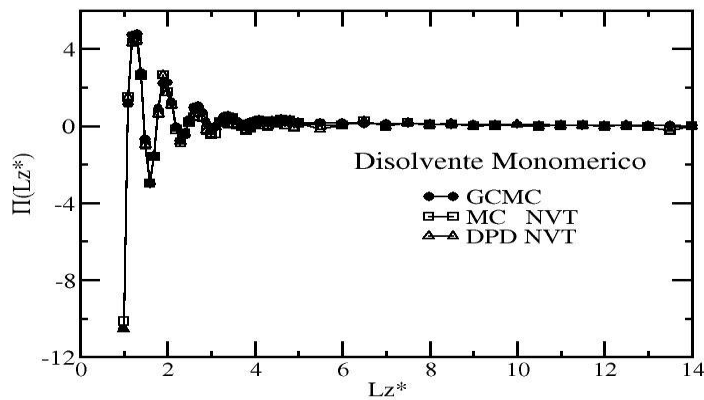
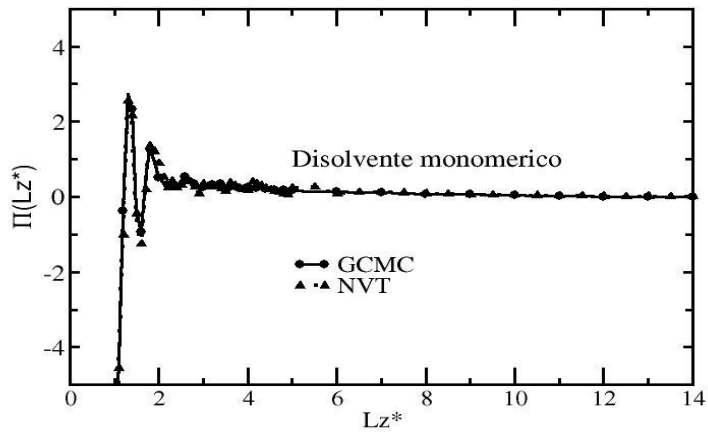


Figura A1.5. (a) Comparación de la presión de solvatación de disolvente puro a potencial químico constante (círculos llenos; ver curva GCMC Fig. A1.2) y aquellos obtenidos con ambos MC (NVT, cuadrados vacíos) y DPD (NVT, triángulos vacíos) después de haber elegido la densidad para obtener la densidad promedio obtenida a mismo volumen de la caja de simulaciones GCMC. (b) Presión de solvatación obtenida con simulaciones GCMC (círculos solidos) y obtenidos con simulaciones DPD a densidad constante (triángulos abiertos), después de elegir tal densidad igual a la densidad promedio de las simulaciones GCMC optimizadas tal que $\langle \rho \rangle \approx 3.5$. (c) Similar a (b) pero $\langle \rho \rangle \approx 4.0$. Las líneas son guías para los ojos.

Si uno elige la densidad de las simulaciones NVT como el valor promedio de la densidad en las simulaciones GCMC, uno obtiene los mismos valores de la presión de solvatación. Esto

es precisamente lo que se hizo (para el caso de disolvente puro) para obtener los resultados mostrados en la *Fig. AI.4(a)*, donde, en suma a los cálculos llevados a cabo con el GCMC por un lado, y el DPD estándar por el otro, incluimos también resultados de simulaciones de MC en el ensamble NVT. Para las últimas técnicas mencionadas, la densidad fue elegida después que las simulaciones en el ensamble GCMC fueron obtenidas, extrayendo un valor de densidad promedio a cada volumen de caja simulado. Las oscilaciones en la presión de solvatación, y su amplitud, obtenidas a μ fija son reproducidas por las simulaciones a ρ constante, usando MC (cuadrados) o DPD estándar (triángulos), lo cual es una consecuencia de incorporar las fluctuaciones de la densidad en las dos últimas metodologías. Sin embargo, pudimos acompañar esta equivalencia solo porque los cálculos en el ensamble μVT fueron optimizados primero y un promedio de la densidad para cada confinamiento fue obtenida. Debe tenerse en mente que esto es imposible saber en una simulación NVT de un fluido confinado, en el cual tales fluidos estarían en equilibrio con el bulto, desde que el potencial químico no puede ser fijo. Para proveer mayores indicios de esta conclusión hicimos simulaciones a densidades promedio $\rho=3.5$ (manteniendo $\mu =45.7$) y $\rho=4.0$ (usando $\mu = 53.9$) del disolvente confinado, en el GCMC, y desde estas simulaciones extraemos el número promedio de partículas N a un volumen dado, el cuál fue usado en las simulaciones NVT. Estos resultados están presentados en la *Fig. AI.5(a)*, para una densidad promedio $\rho=3.5$ y *Fig. AI.5 (b)*, para una densidad promedio de $\rho=4.0$. Claramente, la presión de solvatación puede ser obtenida en el ensamble canónico y el gran canónico, cuando las fluctuaciones pueden ser incorporadas indirectamente en simulaciones NVT como se describen arriba, independientemente del valor de la densidad de bulto promedio.

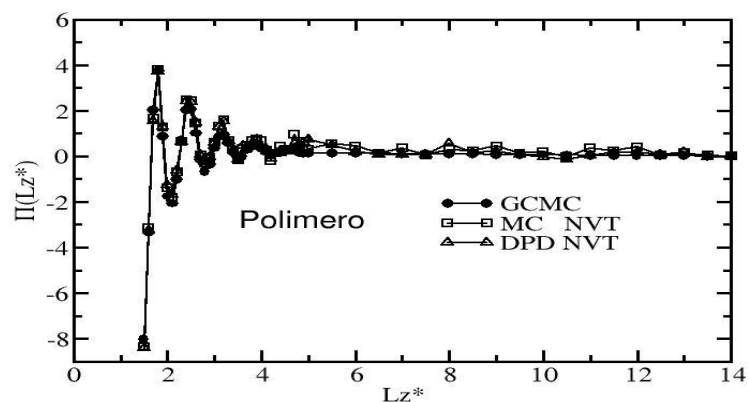


Figura A1.6. Similar a la Fig. A1.4(a) pero para un fluido compuesto de un disolvente monomérico y 20 cuentas de polímeros lineales. Las líneas son guías para los ojos.

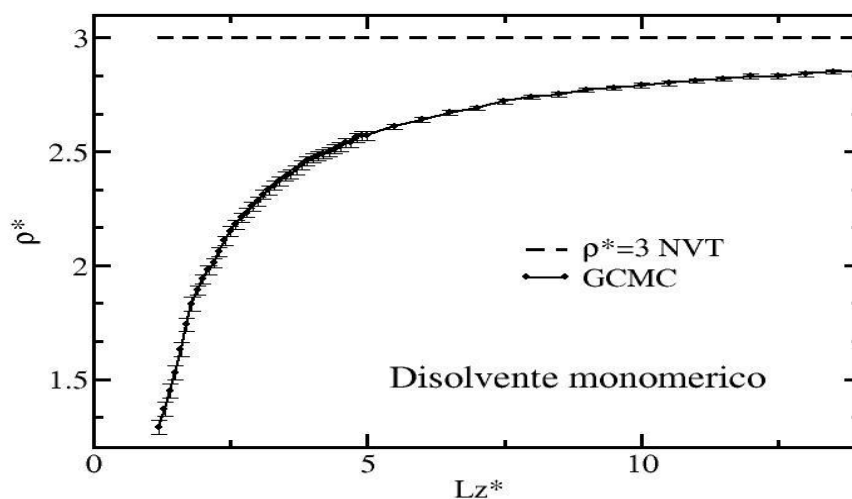


Figura A1.7. Densidad promedio para un disolvente puro calculado a potencial químico constante (GCMC, círculos llenos). Las fluctuaciones estadísticas son indicadas para cada dato; las líneas son guías para los ojos. El valor de densidad constante usados para las simulaciones NVT está incluido como una referencia (línea punteada).

La misma comparación como la que se llevó a cabo en Fig. A1.4(a), pero para el fluido con polímeros. Como en figuras previas, la densidad usada para estas simulaciones en el ensamble NVT (para ambos, DPD ordinario y métodos MC) fue elegida como la densidad

promedio obtenida al mismo volumen de caja, en el ensamble μVT . Note como los valores de la presión de solvatación a densidad constante igualan aquellos obtenidos a potencial químico constante, y son completamente diferentes (a cortas distancias) de los encontrados en la *Fig. AI.3*, cuando la densidad es constante (o $\rho=3.0$) para cualquier punto a lo largo de la curva NVT.

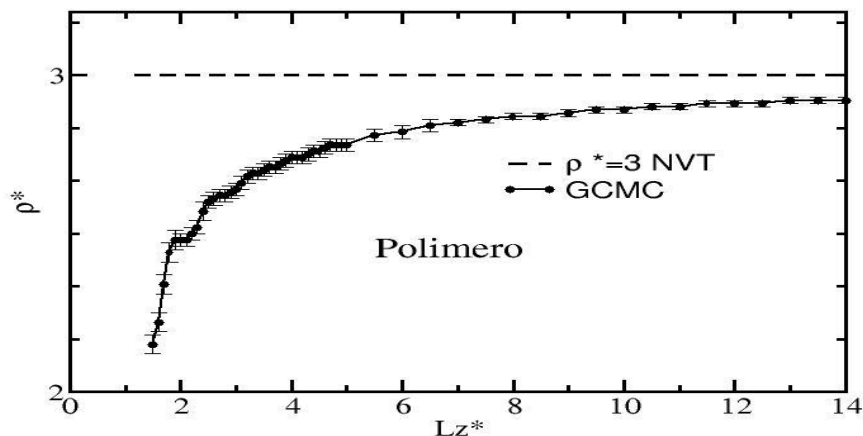


Figura AI.8. Similar a la Fig. AI.7, pero para un fluido hecho de monómeros de disolvente y un polímero lineal de 20 cuentas. Las líneas son guías para los ojos.

Una vez más esto ocurre porque las fluctuaciones de la densidad han sido incorporadas a posteriori en aquellos métodos de densidad constante (MC y DPD).

En las *Fig. AI.7* y *AI.8* mostramos las gráficas de la densidad promedio obtenida por simulaciones en el GCMC de un disolvente monomérico puro (*Fig. AI.6*), y disolvente más polímeros adsorbidos (*Fig. AI.7*). La densidad constante usada por simulaciones NVT es incluida también solo como referencia. Ambas figuras muestran que las fluctuaciones de la densidad llegan a ser más pequeñas como el tamaño del sistema incrementa. También, como el sistema crece la densidad promedio se aproxima al valor constante de las simulaciones NVT. Por lo tanto, la diferencia entre los valores de la presión de solvatación obtenidos en el ensamble canónico y gran canónico (*Fig. AI.2* y *AI.3*) puede ser debido a la falta de fluctuaciones en la densidad de la primera. Una característica sobresaliente de la *Fig. AI.3* es

que mientras los valores de la presión de solvatación a densidad constante son más grandes que aquellos a potencial químico constante, el periodo de las oscilaciones es aproximadamente el mismo para ambos ensambles, lo cual es una consecuencia de tener moléculas del mismo tamaño en ambos tipos de simulaciones. Si calculamos el potencial químico para el disolvente monomérico puro a densidad constante usando el método de NVT, encontramos como se muestra en la *Fig. A1.8* que no es del todo constante y difiere considerablemente del potencial químico fijo en las simulaciones de GCMC, especialmente a grandes compresiones (distancias pequeñas entre superficies). No es por lo tanto esperado que la presión de solvatación calculada bajo estas dos condiciones termodinámicas deba llevar a los mismos resultados.

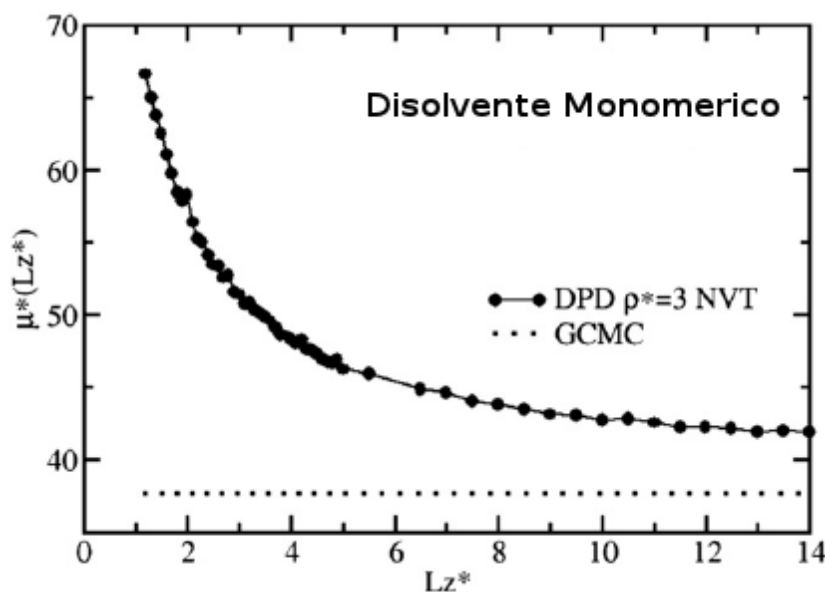


Figura A1.9. Potencial químico para el disolvente monomérico a densidad constante (ensamble NVT), calculado usando el método de inserción de partícula de Widom (ver referencias [97,98]). Por comparación, el potencial químico fijado en las simulaciones GCMC es también incluido (líneas punteadas). Las líneas son guías para los ojos.

En cuanto a la razón por la cual se obtiene esencialmente la misma presión de solvatación con simulaciones NVT y en GCMC, una vez que la densidad en el conjunto de NVT se ha establecido igual a la densidad media obtenida en el conjunto GCMC, argumentamos que esto es debido al hecho que este procedimiento incorpora efectivamente las fluctuaciones de

la densidad que serían imposibles obtener (con el ensamble canónico), para que la densidad sea constante a lo largo del isoterma de presión de solvatación completo. Por lo tanto, a las compresiones más altas (por ejemplo, lejos del límite termodinámico), cuando las fluctuaciones de la densidad son las más grandes (*ver Fig. A.7*), el valor de la presión es más sensitivo a cambios en N . Una vez fijado N siguiendo el procedimiento así descrito, podemos mantener la vía de los cambios en la presión de solvatación ocurriendo en el ensamble GC. Cuando el límite termodinámico se aproxima, la diferencia entre el número de partículas promedio N , en el ensamble GC, y N en el canónico, llega a ser minúsculo por que las fluctuaciones en N son despreciables; luego ambos ensambles producen los mismos valores de las propiedades termodinámicas.

Puede ser posible, tomar la ventaja del hecho que las simulaciones de dinámica molecular son típicamente más rápidas que las GCMC, para grandes sistemas a grandes densidades, usando una superposición lineal aproximada para calcular la densidad promedio del fluido confinado, como S.K. Das et al. (1996) [101] mostraron. Siguiendo en trabajos más actualizados Snook y van Mergen (1981) [102], mostraron que el potencial químico de un fluido confinado como una función de la separación de las paredes fue aproximadamente constante. Para distancias más grandes que dos diámetros moleculares, usando simulaciones de dinámica molecular en el ensamble NVT. Esto puede ser una alternativa viable, cuando el uso de la maquinaria de GCMC es computacionalmente caro.

AI.5 Conclusiones

Hemos mostrados a través de las simulaciones computacionales que para intervalos cortos, los potenciales de interacción y sistemas de tamaño finito, los cálculos de presión de solvatación son dependientes del ensamble, produciendo valores diferentes si uno los calcula a densidad constante, o a potencial químico fijo constante. Esta diferencia aparece para disolventes puros o para fluidos más complejos, hechos de polímeros que modifican la superficie y disolvente. Conclusiones similares fueron obtenidas en otros trabajos [100,101] usando otros modelos de interacción. Como el tamaño del sistema se incrementa la discrepancia entre las presiones de solvatación obtenidas en un ensamble u otro tiende a

desaparecer, y en los límites termodinámicos deben de ser las mismas. Sin embargo, incrementando el tamaño del sistema incrementa substancialmente el costo computacional, por lo tanto sería conveniente elegir para esta propiedad física el ensamble que reflejara con precisión las condiciones experimentales usando el tamaño más pequeño posible que reproduzca los valores medibles esperados de la propiedad. Para el caso de la presión de solvatación en sistemas que están confinados en una dirección espacial y son libres en los otros, como en mediciones de MFA (Microscopia de Fuerza Atómica) y SFA (Aparatos de Fuerza Superficial), la elección natural es el ensamble $\mu V T$, el cual ha sido mostrado que predice correctamente las presiones de solvatación usando las interacciones del modelo DPD [61].

Anexo II

“Gran Canónico Aplicado al Ciclo de Histéresis: Modelo Microscópico”

En este capítulo reportamos sistemas de poros con paredes cilíndricas y esféricas en el ensamble Gran Canónico. Los sistemas simulados en este primer capítulo los ordenamos en la *Fig. AII.1*: una esfera, un cilindro, y la unión entre ellos (poro tintero). Para cada uno de estos sistemas obtuvimos un ciclo de histéresis para poder entender este fenómeno en geometrías específicas y la problemática que existe al tratar de simularlos. El aporte de este capítulo es una comparación entre los potenciales continuos, donde se subestima el tamaño de la histéresis debido a la necesidad de modelar la interfase con el vapor. Para llevar este análisis construimos los siguientes poros, dibujados:

AII.1 Sistemas Modelo

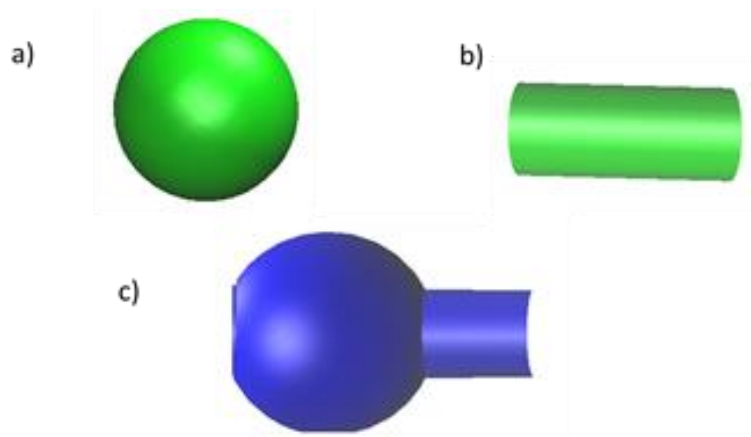


Figura AII.1 Estructuras porosas modelo utilizada en la simulación. a) esfera, b) cilindro y c) poro tintero.

AII.2 Potencial de Interacción

En primer lugar debemos aplicar un campo de fuerzas para modelar el poro y fluido. Las partículas en la fase vapor interactúan a través de un potencial de Lennard –Jones 12-6:

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma^6}{r_{ij}^6} \right] \quad (\text{AII.1})$$

r_{ij} es la distancia entre las partículas i y j ; ε es la profundidad del potencial y σ la distancia máxima de acercamiento entre las partículas.

Para calcular las interacciones entre una partícula del fluido y las paredes del poro, utilizamos la ecuación de LJ 12-6 para una pared cilíndrica [104] en coordenadas cilíndricas:

$$U(r, R) = \pi^2 \rho_s \varepsilon_{sf} \sigma_{sf}^2 \left[\frac{63}{32} \left[\frac{R-r}{\sigma_{sf}} \left(1 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-10} F \left[-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] - 3 \left[\frac{R-r}{\sigma_{sf}} \left(1 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-4} F \left[-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \right] \quad (\text{AII.2})$$

Para el caso de una pared esférica utilizamos la expresión, en coordenadas esféricas [105]

$$U(r, R) = 8\pi \rho_s \varepsilon_{sf} \sigma_{sf}^2 \left[\left(\frac{\sigma_{1s}}{R} \right)^6 \left[\frac{1}{4(z/R)} \right] \left[\frac{1}{(1-z/R)^4} - \frac{1}{(1+z/R)^4} \right] + \left(\frac{\sigma_{1s}}{R} \right)^{12} \left[\frac{1}{(1-z/R)^{10}} - \frac{1}{(1+z/R)^{10}} \right] \right]. \quad (\text{AII.3})$$

En ambas ecuaciones, r es la coordenada radial del fluido confinado en el centro del poro, R es el radio del poro cilíndrico o esférico, ρ_s es la densidad numérica superficial de los centros de adsorción, σ_f y ε_{sf} son los parámetros de Lennard – Jones de interacciones sólido – fluido, $F[x, y, z, k]$ es la función hipergeométrica y z es la distancia al origen de la esfera.

Cuando se simula un sistema como el de la *Fig. AII.1c*), se hace necesario incorporar un método para suavizar el cambio de potencial en la pared del poro, debido a la continuidad de la función potencial. Existen varias maneras para hacerlo, en nuestro caso y como primera aproximación, decidimos delimitar la zona de paso del cilindro a la esfera por medio de un cono (*Ver Fig. AII.2*).

El valor de la energía potencial dentro de este cono es cero, como primera aproximación. Esta suposición es válida cuando la cavidad esférica es de un volumen adecuadamente grande con respecto a la parte cilíndrica [105]. En la *Fig. AII.2*, podemos ver que entre más grande sea el radio de la esfera (R_E), su valor en la parte central es un mínimo que tiende a cero.

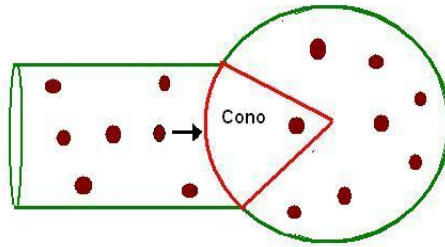


Figura AII.1 Celda de Simulación poro tintero. En la figura se puede observar la zona de transición y la formación del cono para el libre tránsito de las partículas.

Tabla AII.I Parámetros del Potencial [105]

Parámetros para los Potenciales			
		σ (nm)	$\rho\epsilon$ (K/nm ²)
Cilindro	N ₂	0,317	2253
	Ar	0,3	2620
Esfera	N ₂	0,317	2253
	Ar	0,3	2620
		σ (nm)	ϵ (K)
LJ 12-6	N ₂	0,3575	94,75
	Ar	0,34	119,6

En las figuras siguientes presentamos las isothermas de adsorción para poros de geometría esférica (ver Fig. AII.2) y cilíndrica (ver Fig. AII.5 y AII.7) no interconectados, y para un poro tintero (Fig. AII.6), como el de la Fig. AII.2). En la Tabla AII.1 se muestran los parámetros del potencial empleados en este trabajo y en la Tabla AII.II los tamaños de poro estudiados. Los gases absorbibles utilizados fueron N₂ a 77.4 K y Ar a 62 K.

Todas las simulaciones fueron promediadas después de 1×10^5 pasos de Monte Carlo. La longitud del cilindro fue de 50 nm, para cada cilindro modelado, y de 34 nm para el caso de poro tintero. Las unidades de cada isoterma están en unidades reducidas: $U^* = U/\epsilon^*k$; $\rho^* = \rho \cdot \sigma^3$.

Tabla AII.II Tamaños de Poros Simulados

Tamaño de poro (nm) R_C o R_E , (R_C , radio del cilindro y R_E , el radio de la esfera).			
Cilindro	1.1	2.2	3.3
Esfera	1.1	2.2	3.3
Poro Tintero (R_C o R_E [nm])			
Cilindro	Esfera		
1.1	2.2		

AII.3 Resultados

Para tratar de validar nuestros resultados de simulación, utilizamos los potenciales continuos cilíndricos y esféricos y calculamos la energía potencial, asegurándonos que respetamos la física principal, los poros más pequeños llenan primero.

En la *Fig. AII.2a*, presentamos 2 gráficas. La primera corresponde a la energía de interacción de las partículas a sorber, nitrógeno y argón, en ella podemos ver que el pozo de potencial del argón es mayor que el del Nitrógeno. En la *Fig. AII.2b*, mostramos la gráfica de energía potencial de LJ para la interacción de partículas y comparamos los potenciales LJ de la pared Cilíndrica y la Esférica, a un mismo radio la esfera es más atractiva que el cilindro. En la *Fig. AII.3b*, vemos el pozo de potencial para el cilindro en función del radio. A menor radio, la atracción es mayor. Finalmente en la *Fig. AII.3b*, mostramos el pozo de potencial en función del radio para una esfera, a menor radio el sistema es más atractivo.

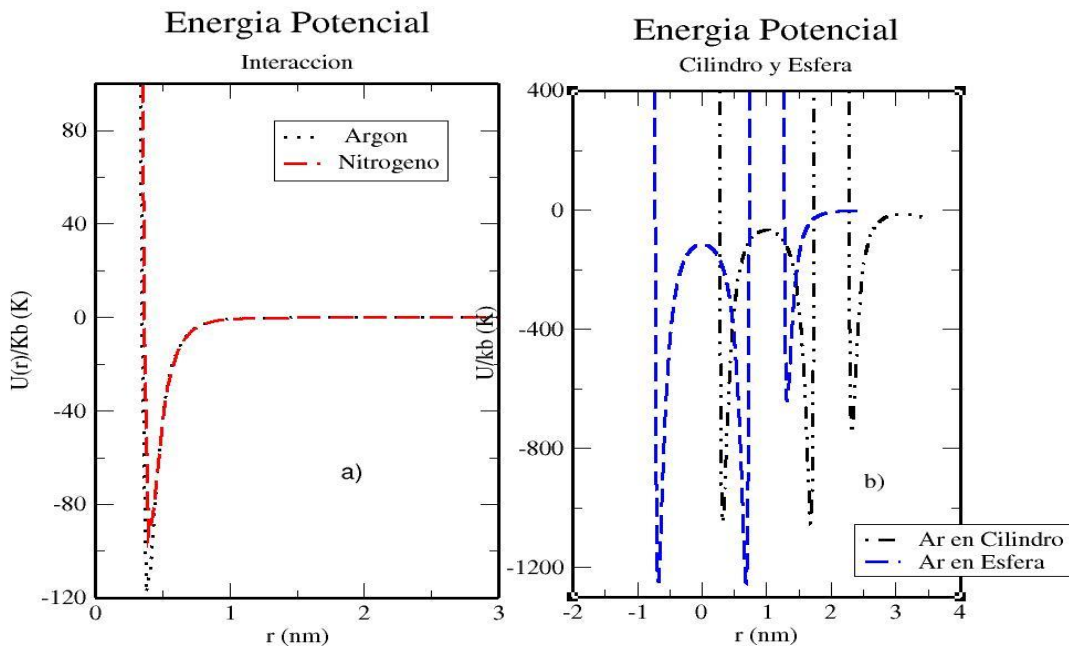


Figura AII.2 Potenciales LJ de las partículas absorbibles (a), la interacción Ar – Ar y $N_2 - N_2$ (b), comparando cilindro y esfera a un valor de radio = 2. Parámetros del Argón.

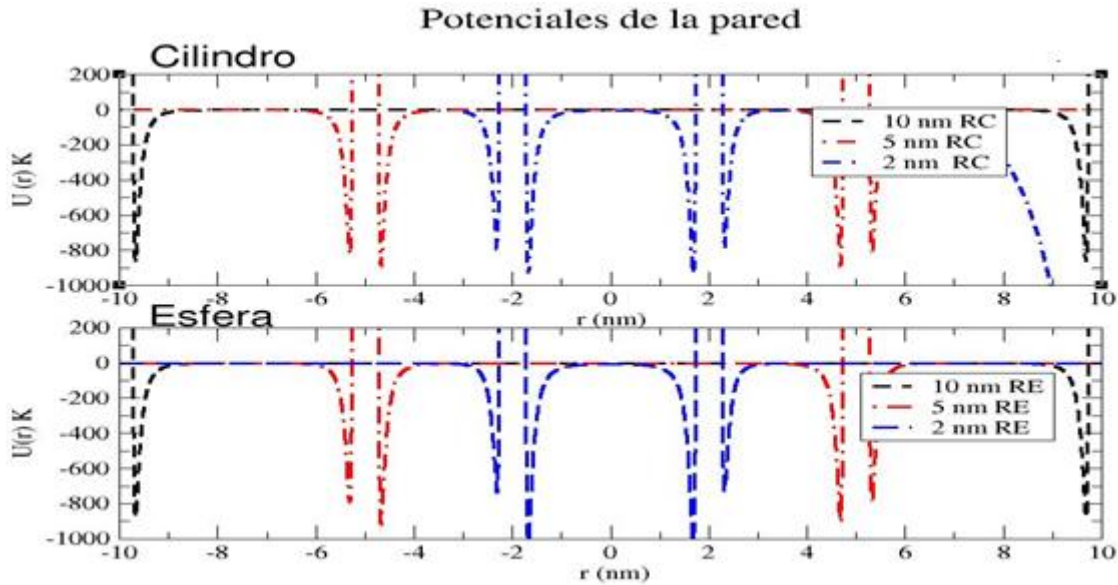


Figura AII.3 Potenciales LJ de las partículas absorbibles y el sólido, esfera o cilindro a diferentes radios; vea la forma que toma conforme el RC o RE aumenta. RC, es el radio del cilindro y RE, el radio de la esfera. Parámetros del Argón.

AII.4 Curvas de Adsorción

La Fig. AII.4 muestra las isothermas obtenidas para un cilindro de longitud de 50 nm y tres diferentes valores de radio a una temperatura de 62K, para átomos de Ar. A medida que avanzamos de izquierda a derecha, podemos ver la formación de la rodilla, la cual es señal de la formación de la monocapa; de repente nuestros sistemas implotan para llenar de líquido el sistema. El fenómeno se presenta para todos los radios escogidos. De manera cualitativa, podemos señalar que la adsorción es más rápida a radio menor, ya que es más atractiva y llena antes.

En la Fig. AII 5, se muestran los resultados obtenidos de la simulación de un poro esférico a 62 K, con átomos de N_2 . En la gráfica, se muestran los resultados de la curva de adsorción para poros de 1.1, 2.2, 3.3 nm de radio de esfera. Podemos ver la misma tendencia, primero la formación de las rodillas y como consecuencia la formación de la monocapa. También como en el caso del cilindro, los radios más pequeños llenan primero y después los más grandes.

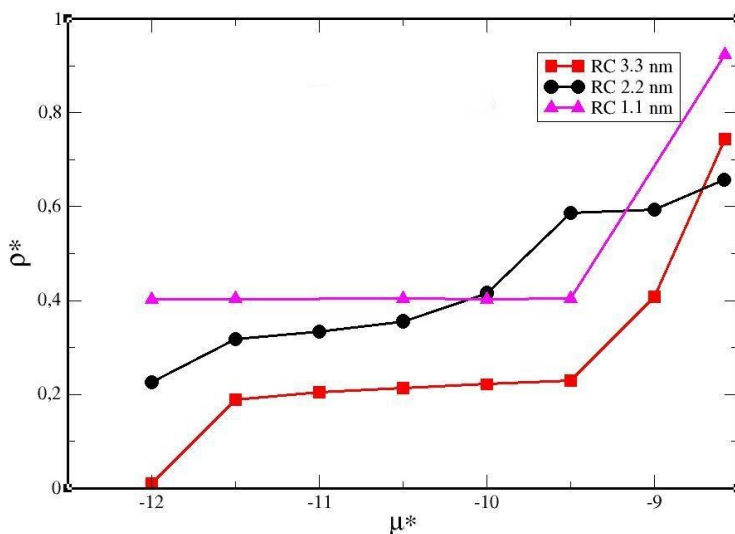


Figura AII.4 Curva de adsorción para un cilindro 62K, Ar. El μ^* potencial químico y ρ^* la densidad en unidades reducidas, RC es el radio del cilindro.

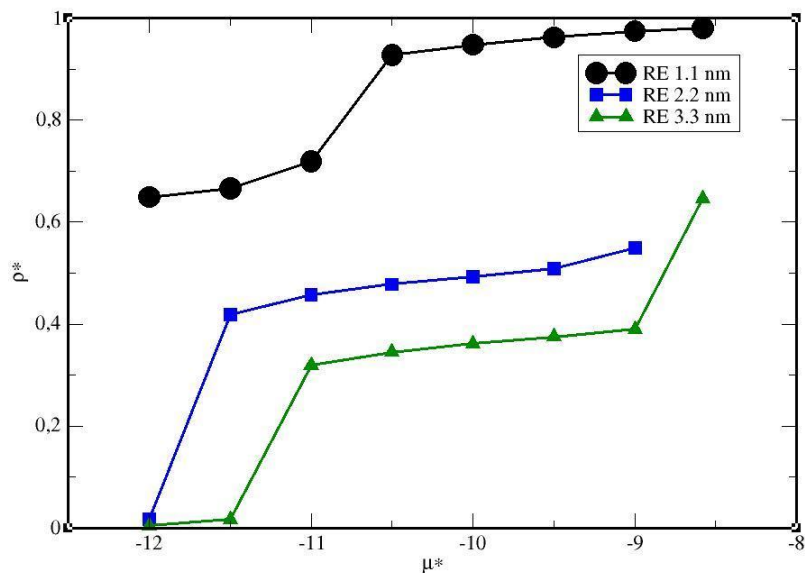


Figura AII.5 Isoterma de N_2 en una esfera 62 K. El μ^* es el potencial químico y ρ^* la densidad en unidades reducidas; RE es el radio de la esfera.

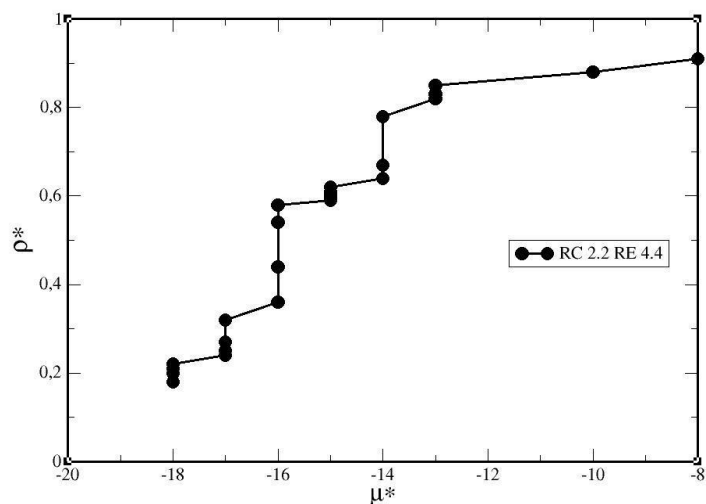


Figura AII.6 Isoterma de Ar en un poro tintero. El μ^* potencial químico y ρ^* densidad en unidades reducidas. RC, radio del cilindro y RE, radio de la esfera.

En la Fig. AII.6 presentamos nuestro poro tintero; el cual consiste de la unión de un cilindro y una esfera a través de un cono. El radio del cilindro para este sistema es de 1.1 nm y una longitud de 34 nm; la esfera tiene un radio de 2.2 nm. La isoterma de sorción que se muestra

nos señala un tipo común de histéresis, la cuál va formando pliegues que señalan un llenado de capas dentro del poro.

AII.5 Comparación con otros modelos

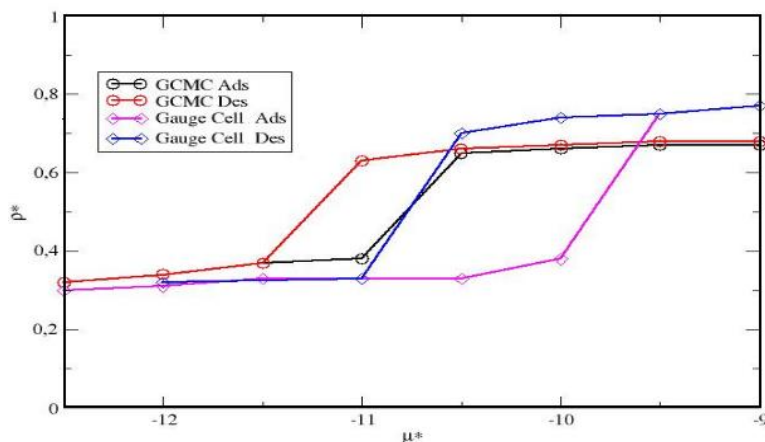


Figura AII.7. Isoterma de adsorción comparada con datos de simulación, utilizando el método Gauge Cell, Vishniakov et al. [105]

En la Fig. AII.7 presentamos el resultado de simulación para un poro cilíndrico de 3.2 nm y comparamos con los datos de Vishniakov et al. [105] que simularon un poro tipo tintero y utilizaron el método de Gauge Cell, para tratar de reproducir el ambiente vapor en la interfase con el poro, ya que si el potencial continuo es finito, hay un rompimiento necesario del potencial continuo y con ello un decaimiento de la interfase. Es necesario para nuestros sistemas, tomar en cuenta que la fase vapor tiene un papel trascendente en la formación del ciclo de histéresis ya que se tiende a subestimar el valor de la histéresis de los materiales [105].

AII.6 Conclusiones

Implementamos la adsorción en un poro tintero imitando resultados en literatura. Este experimento de simulación nos ayudó a entender la importancia que tiene la fase vapor en la modelación del ciclo de Histéresis, usando potenciales continuos. Estos potenciales suelen disminuir el efecto del ciclo de Histéresis, y es necesario buscar una manera de suavizar la

entrada de las partículas de vapor al sistema mediante el uso de técnicas como el método de Gauge Cell.

Al modelar este tipo de sistemas es necesario considerar el costo computacional, ya que para distancias tan largas no es tan sencillo obtener datos en computadoras pequeñas. La implementación de códigos de procesamiento en paralelo puede ayudar a aumentar la velocidad pero no en una escala suficiente para modelar redes porosas. Aunque ahora la tendencia está en programar vía tarjetas gráficas y el cálculo se vuelve más barato computacionalmente. Pero es necesario, tener bien claro lo que se quiere simular, ya que por lo robusto de los datos no se puede simplemente pedir.

Anexo III

“Microporos conectando Mesoporos:

LLenado y vaciado”

AIII.1 Introducción

Nuestro objetivo principal es tratar de colaborar en los detalles más básicos del llenado y vaciado de poros, como estos afectan el ciclo de histéresis en materiales con estructura. En este pequeño capítulo describimos el llenado y vaciado de una estructura modelo de tamaño microscópico que conecta poros de tamaño mesoscópico. El ciclo de histéresis es afectado por la estructura de los mesoporos que se encuentran conectados. Para ayudarnos a ver el llenado de las distintas cavidades utilizamos una herramienta similar a los perfiles de densidad, solo que en este caso es necesario denominarla los perfiles del número de partículas.

AIII-2 Métodos y modelos

La metodología fue descrita en el capítulo V donde utilizamos el modelo de Ising en 3D; el único factor que incluimos es la estructura propuesta *Fig. AIII.1*. La construcción de esta estructura se hizo mediante un programa que determina el tamaño de una caja rectangular, en el interior se dejan espacios (ver *Fig. AIII-1* en verde) para simular el vapor fuera de la cavidad y se circunscribe una figura geométrica en este caso cilindros interconectados de diferente radio.

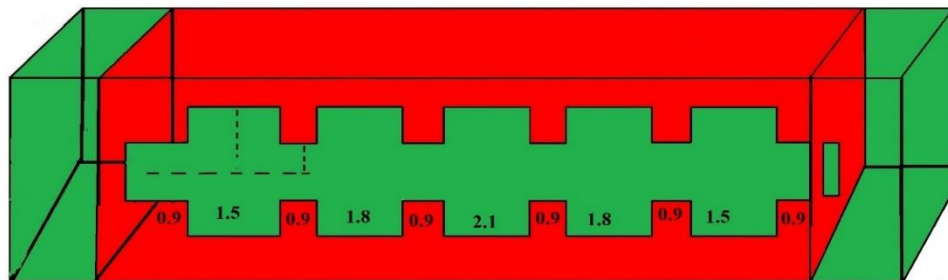


Figure AIII.1 Estructura porosa compuesta de cajas interconectadas a diferentes longitudes y radios (nm) de poros interconectados.

Antes de iniciar la construcción de una celda porosa, es necesario checar algunas variables de interés, una de ellas son las fronteras. La PBC son extremos que determinan la existencia de la interfase líquido vapor. Así que en primer lugar analizaremos ese efecto en la isoterma.

AIII.3 Resultados

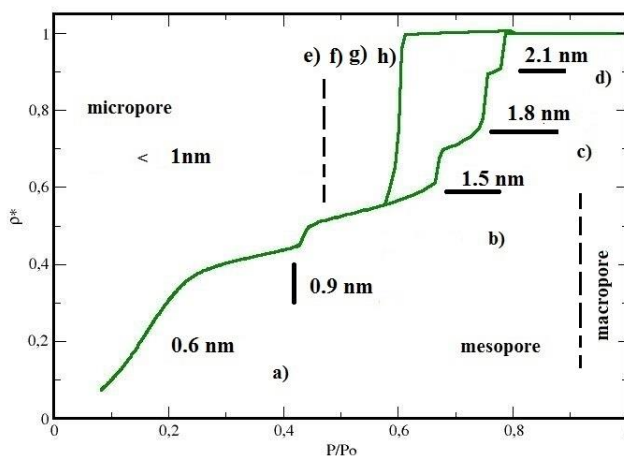


Figura AIII-2. Isoterma de adsorción y desorción de un modelo de poro cilíndrico, Fig. AIII-1. El proceso de llenado se observa con más detalle en la Fig. AIII-3 para el llenado y Fig. AIII-4 para el vaciado.

La Fig. AIII.2, representa una isoterma del poro en la Fig. AIII.1; el llenado de este poro lo podemos ver con la ayuda del perfil de partículas en el eje z (Fig. AIII-3 y AIII-4). Cuando comenzamos un proceso de adsorción tenemos un sistema con muy pocas partículas de

adsorbato en el sistema. A medida que aumentamos la presión del sistema, aumentamos el número de partículas, así como el potencial químico relacionado en cada punto. A medida que aumentamos la presión podemos ver que se va formando un pliegue en la isoterma, este pliegue es la formación de la monocapa en todo el poro. Si seguimos aumentando la presión podemos ver una caída de presión ligeramente mayor, este valor tiene que ver con los poros que se llenan de sorbato a un radio de 0.9 nm. En la *Fig. AIII-3* vemos el proceso en el perfil; a una presión de 0.42 podemos ver partículas de vapor en el medio, al aumentar la presión a 0.43, podemos ver la formación de dos condensados en poros de 0.9 nm, que son los poros de menor tamaño. Adicionando más partículas al sistema aumentamos la presión, y podemos ver a una presión de 0.55, que la condensación de todos los poros de 0.9 nm de radio termina. Regresando a la *Fig. AIII-3*, y poniendo atención en la *Fig. AIII-3b*, tenemos el llenado del siguiente poro de tamaño 1.5 nm, en rojo, a una presión de 0.67 (en rojo). Aumentando la presión, podemos ver que se llena el siguiente poro de tamaño 1.8 nm, *Fig. AIII-3c*; a 0.75 de P/Po. Finalmente, cuándo el cuasi líquido se haya totalmente formado tenemos la condensación del poro más grande de 2.1 nm de radio, *Fig. AIII-3d* a 0.78 P/Po.

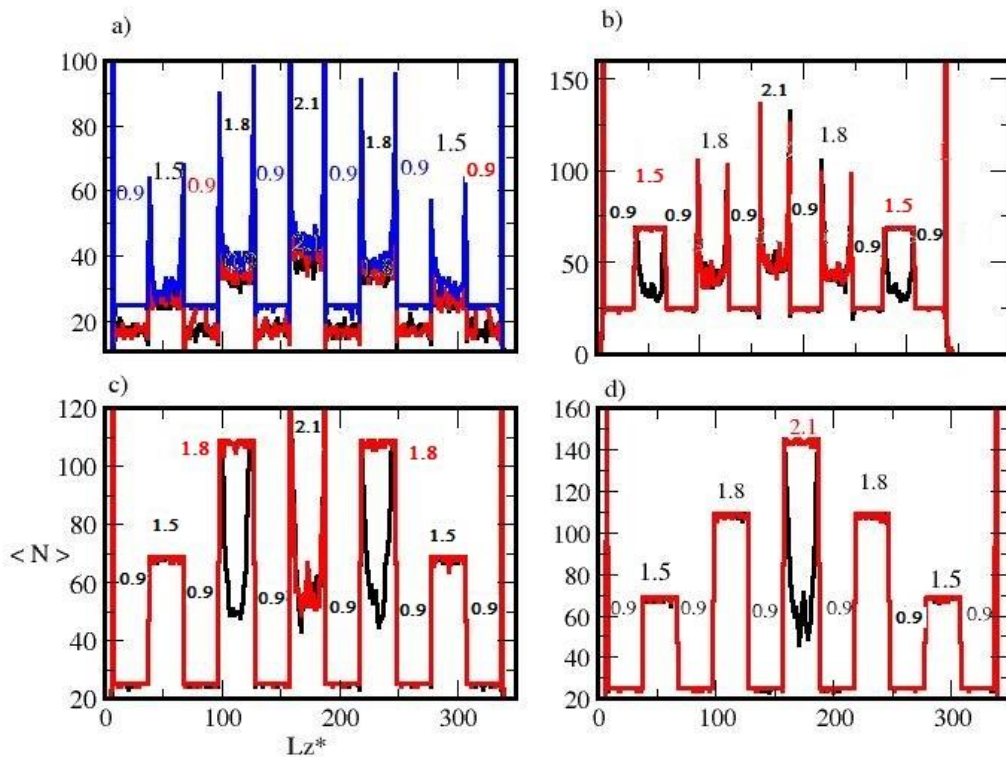


Figura AIII.3. Perfil del número de partículas durante el llenado de la estructura en la Fig. AIII-1 y la isoterma en la Fig. AIII-2. Las líneas en negro representan la presión antes del llenado y después del llenado, en rojo. Las letras representan diferentes secciones durante el llenado de la isoterma (Fig. AIII-2). Las letras a, b, c y d, son las caídas de presión durante el llenado. La línea azul en la Fig. III-3a, indica la presión necesaria para llenar los poros de radio 0.9 (números en azul). Es de notar el condensado formado en cada uno de los poros durante el aumento del potencial químico o presión. Presión relativa asociada a cada punto P/P_o : a) 0.42, 0.43, 0.55 b) 0.67, 0.66, c) 0.74, 0.75, y d) 0.77, 0.78. Los números en rojo y negro, o en azul, indican los radios y las cavidades que se llenan a ese valor de presión.

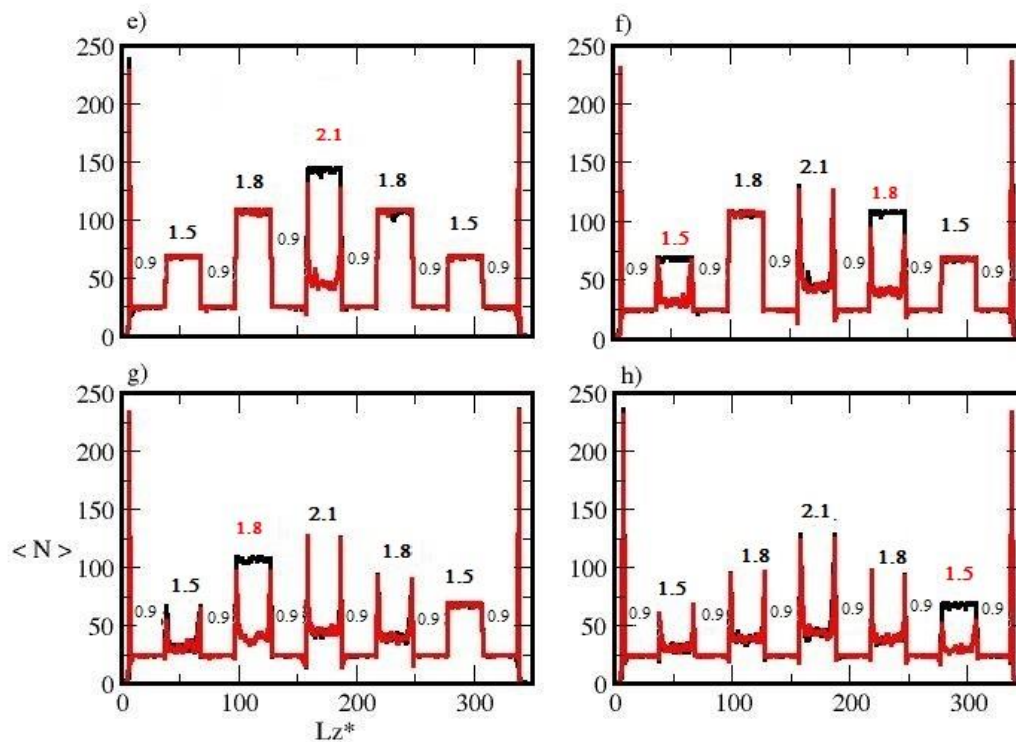


Figura AIII.4. Perfil del número de partículas durante el proceso de desorción del poro propuesto en la Fig. AIII.1. Las líneas en rojo y negro, representan el potencial químico antes de la formación de condensado y después de este, respectivamente. Los números en rojo y negro son los radios que componen la estructura de poro (Fig. AIII.1); los radios en rojo son los radios donde hay condensado. Las letras e, f, g y h indican la región de la isoterma Fig. AIII.2 que es llenada durante estos procesos. La presión relativa P/P_0 asociada antes y después del vaciado e) 0.61, 0.605, f) 0.605, 0.60, g) 0.60, 0.59 y h) 0.59 y 0.58.

AIII.4 Conclusiones

En este anexo reportamos el uso de un perfil de partículas para describir el llenado y vaciado de partículas en materiales porosos. En este caso el llenado de mesoporos conectados a través de microporos. Esta herramienta es muy útil cuando se desea ver a **grosso modo** el llenado de poros de diferente geometría.

Bibliografía:

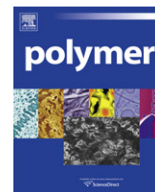
- [1] Hernández MA, Velasco JA, Rojas F, Lara VH, Salgado MA, Tamariz V *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2003**, 19, 4.
- [2]. Tompsett GA, Krogh L, Griffin DW, Conner WC *Langmuir* **2005**, 21, 8214.
- [3] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing, KSW *Adsorption by powders & porous Solids* **1999**, Academic Press: USA.
- [4] Rowsell JLC, Yaghi OM *Microporous Mesoporous Mat.* **2004**, 73, 3.
- [5] (a) Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquérol JA, Siemienieswska T, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 4, 603. (b) Sing KSW, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 11, 2219.
- [6] Gregg SJ, Sing KSW “*Adsorption, Surface Area and Porosity*” **1982**, Academic Press, USA.
- [7] Wongkoblap A, Do DD, Birkett G, Nicholson D *J. of Colloids and Interface Science* **2011**, 356, 672.
- [8] López R Tesis “*Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte*”, **2004**, Universidad de San Luis, Argentina.
- [9] Brunauer S, Emmett, PH, Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309
- [10] Zhao ZS, Lu GQ, Millar GJ *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2075.
- [11] Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowick ME, Kresge, CT, Schmitt, KD, Chu, CTW, Olson, DH, Sheppard, EW *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [12] Cohan LH *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 433.
- [13] Mayagoitia V, Rojas F, Cruz, JM *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989**, 85, 2071.
- [14] Cordero S, Rojas F, Ricardo JL, *Colloids and Surfaces* **2001**, 187,425.
- [15] Gill Cruz U, Balderas Altamirano MA; Cordero Sánchez S, *Colloid Surface A* **2010**, 357:84.
- [16] Kraemer EO, *Treatise on Physical Chemistry*, D. Van Nostrand: New York, **1931**.
- [17] Mc Bain JW *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 699.
- [18] Sarkisov VL, Monson PA *Langmuir* **2001**, 17, 7600.
- [19] Dominguez A, Bories S, Prat M *Int J. of Multiphase Flow* **2000**, 26, 1951.
- [20] Vishnyakov A, Neimark AV *Langmuir* **2003**, 19, 3240.
- [21] Everett D, Smith F, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 1077.

- [22] Gelb LD, Gubbins KE, Radhakrishnan R, Sliwinska-Bartkowiak M *Rep. Prog. Phys.* **1999**, 62, 1573.
- [23] Lowell S, Shields JE, Thomas MA, Thommes M *Characterization of Porous Solid and Powders: Surface Area, Pore Size and Density* **2004**, Kluwer Academic Publishers.
- [24] Zsigmondy A, *Zeitschrift Anorg. Chemie* **1907**, 71, 356.
- [25] Everett D, Whitton W *Trans. Faraday Soc.* **1952**, 48, 749.
- [26] Everett D, Smith F *Trans. Faraday Soc.* 50 **1954**, 187.
- [27] Branton P, Hall P, Sing K J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1257.
- [28] Esparza J, Ojeda M, Campero A, Dominguez A, Kornhauser I, Rojas F, Vidales A, Lopez R, Zgrablich G *Colloid Surface A* **2004**, 241, 35.
- [29] Kierlik E, Monson PA, Rosinberg ML, Sarkisov L, Tarjus G *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87,055701.
- [30] Everett D, *The Solid-Gas Interface* **1967**, Marcel Dekker Inc. New York.
- [31] McNall M, Laurence R, Conner W *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44, 709.
- [32] Ravikovitch P, Vishnyakov A, Neimark A, Carrott M, Russo P, Carrott P *Langmuir*, **2006**, 22, 513.
- [33] Hung FR, Bhattacharya S, Coasne B, Thommes M, Gubbins KE *Adsorption* **2007**, 13, 425.
- [34] Mason G J. *Colloid Interface Sci* **1982**, 88, 36.
- [35] Mason G P *Roy Soc Lond A Mat* **1983**, 390, 47.
- [36] Evans R, Marconi U, Tarazona P *J Chem Soc Farad T 2* **1986**, 82, 1763.
- [37] Marconi U, Vanswol F *Phys. Rev. A* **1989**, 39, 4109.
- [38] Woo H, Sarkisov L, Monson, P *Langmuir* **2001**, 17, 7472.
- [39] Libby B, Monson P, *Langmuir* **2004**, 20, 4289.
- [40] Woo HJ, Porcheron F, Monson, PA *Langmuir* **2004**, 20, 4743
- [41] Newman MEJ, Barkema G.T, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* **1999** Oxford University Press, New York, USA.
- [42] Ravikovitch PI, Neimark AV *Langmuir* **2002**, 18, 9830.
- [43] Thommes M, Smarsly B, Groenewolt M, Ravilovitch PI, Neimark, AV *Langmuir* **2006**, 22, 756.
- [44] Theofanous TG, Dinh TN, Tu JP, Dinh AT *Exp Therm Fluid Sci* **2002**, 26, 793.

- [45] Ravikovitch PI, Neimark A *Langmuir* **2002**, 18, 1550.
- [46] Woo HJ, Monson PA, *Phys. Rev. E* **67**, **2003** 041207.
- [47] Kierlik E, Monson P, Rosinberg M, Tarjus G *J Phys Condens Mat* **2002**, 14, 9295.
- [48] Monson P *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 0021.
- [49] Landers J, Gor GY, Neimark AV *Colloid Surface A* **2013**, 437, 3.
- [50] Monson P, *Microporous Mesoporous Mat* **2012**, 16, 47.
- [51] Gommaes CJ *Adsorption* **2012**, 28, 5101.
- [52] Neimark AV *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 61, 67.
- [53] Cimino R, Cychos KA, Thommes M, Neimark AV *Colloids Surf A* **2013**, 437, 76.
- [54] Gor GY, Neimark AV *Langmuir* **2010**, 26, 13021
- [55] Guenther G, Prass J, Paris O, Schoen M, *Phys Rev Lett* **2008**, 101, 086104.
- [56] a) Balzer C, Wildhage T, Braxmeier S, Reichenauer G, Olivier JP *Langmuir*, **2011**, 27, 2553;
- [57] Kowalczyck P, Ciach AA, Neimark AV *Langmuir* **2008**, 24, 6603.
- [58] Richanauer G, Scherer GW *J. Non- Cryst solids* **2000**, 277, 162.
- [59] Neimark AV, Coudeert FX, Boutin A, Fuchs AH, *J Phys Chem Lett* **2010**, 1, 445.
- [60] Vlught JH Tesis “*Adsorción y Difusión de Zeolitas: Un estudio computacional*” **2000**, Universidad de Ámsterdam.
- [61] Rapaport DC, *The arts of molecular simulations* **1995**, Cambridge University press, Cambridge.
- [62] Gama Goicochea A *Langmuir* **2007**, 23, 11656.
- [63] Swope WC; Andersen HC, Berens PH; Wilson KR, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 637.
- [64] Frenkel D, Smit B, “*Understanding Molecular Simulation: from algorithms to applications*” **1996**, Academic Press, USA.
- [65] Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AN, Teller E *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1087.
- [66] Allen MP, Tildesley DJ *Computer Simulation of Liquids* **1987**, Clarendon press, Oxford.
- [67] Deem MW, *AIChE J* **1998**, 44, 2569.
- [68] McQuarrie DA, *Statistical Mechanics*, **2000**, University Science Books, USA.
- [69] Pasinetti PM, Riccardo J.L, Ramirez-Pastor AJ *Physica A*, **2005**, 355, 383.
- [70] Balderas Altamirano MA, Gama Goicochea A *Polymer*, **2011**, 52,17, 3846.

- [71] Horn RG, Clarke DR, Clarkson MT *J. Materials Research* **1988**, 3, 413.
- [72] Alarcón Oseguera F Tesis “*Simulación de Poli electrolitos en Solución por Dinámica Disipativa de Partículas*” **2009**, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, SLP, México.
- [73] Ojeda ML, Esparza Schulz, M, Campero A, Cordero S, Kornhauser I, Rojas F, *PCCP* **2003**, 5, 1859.
- [74] Dabrowski, A *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 93,135.
- [75] Rasmussen CJ, Vishnyakov A, Thommes M, Smarsly BM, Kleitz F, Neimark AV, *Langmuir* **2010**, 26, 10147.
- [76] Nguyen PTM, Do DD, Nicholson D *Langmuir* **2013**, 29, 2917.
- [77] Zhao DJ, Feng Q, Huo N, Melosh GH, Fredrickson BF, Chmelka, Stucky GD, *Science* **1998**, 279, 548.
- [78] Yanagisawa T, Shimizu T, Kazuyuki K, Kato C, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 63, **1990**, 988.
- [79] Mayagoitia V, Rojas F, Kornhauser I *J Chem Soc. Faraday Trans I:* **1985**, 2931.
- [80] Ising E, *Zeitschrrift Physic* **1925**, 31:253.
- [81] Edison JR, Monson PA, *J Low Temp Phys*, **2009**, 157,395.
- [82] Naumov S, Rustem V, Karger J, Monson PA, *Phys Rev E*, **2009**, 80, 013607.
- [83] Newman MEJ, Barkema GT *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* **1999**, Oxford University Press, USA.
- [84] Ravikovitch PI, Wei D; Haller GL, Neimark AV *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 3671.
- [85] Barret EP, Joyner LG, Halenda PP, *J.Am.Chem.Soc.* **1951**, 73, 373.
- [86] Cordero S, Rojas F, Kornhauser I, Esparza M, Zgrablich G, *Adsorption* **2005**, 11: 91.
- [87] Rojas F, Kornhauser I, Felipe C, Esparza JM, Cordero S, Domínguez A, Riccardo JL, *PCCP* **2002**, 2346, 4.
- [88] Gama Goicochea A, “*Competitive adsorption of surfactants and polymers on colloids by means of microscopic simulations*” *Experimental and Computational Fluid Mechanics*, **2014**, Springer, 147-135.
- [89] Huang K, *Statistical mechanics* **1987**, Jhon Wiley & Sons, USA.
- [90] Ruelle D, *Statistical mechanics rigorous results* **1999** Imperial College Press, UK.
- [91] Barré J, Mukamel D, Ruffo S, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 030601.
- [92] Derjaguin BV, Churaev NV, Muller VM *Surface Forces* **1987**, Plenum Publishing Co., USA.

- [93] Hoogerbrugge PJ, Koelman JMVA *Europhys Lett.* **1992**, 19, 155.
- [94] Español, P, Warren. PB, *Europhys Lett* **1995**; 30,191.
- [95] Groot, RD, Warren PB, *J. Chem. Phys.* **1997**; 107, 4423.
- [96] Gama Goicochea A, Alarcón, F, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 014703.
- [97] Velázquez ME, Gama Goicochea A, Gonzáles Melchor M, Neria M, Alejandro J J. *Chem. Phys.* **2006**, 124, 084104.
- [98] Israelachvilli VN *Intermolecular and surfaces forces*, **1992**, Academic Press, USA.
- [99] Xiao C, Rowlinson JS *Mol. Phys* **1984**, 73, 937.
- [100] Antonchenko V Ya, Ilyn VV, Makovsky NN, Pavlov, AN, SokhanVE, *Mol. Phys.* **1984**, 52, 345.
- [101] Das SK, Sharma MM, Schechter RS *J. Phys. Chem.* **1996**; 100, 7122.
- [102] Snook, IK, van Megen, W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1981**, 77, 181.
- [103] Liut, HL, Zhang, L, Seaton, NA *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, 4393.
- [104] Baksh, MSA, Yang, RT, *AIChE J* **1991**, 37, 923.
- [105] Vishnyakov, A, Neimark, AV, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7009.



Comparison of mesoscopic solvation pressure at constant density and at constant chemical potential

M.A. Balderas Altamirano^a, A. Gama Goicochea^{b,c,*}

^aDepartamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Avenida San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 México D.F., Mexico

^bCentro de Investigación en Polímeros (Grupo COMEX), Marcos Achar Lobatón No. 2, Tepexpan, 55885 Acolman, Estado de México, Mexico

^cDepartamento de Ciencias Naturales, DCNI, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa, Av. Pedro Antonio Santos 84, Col. San Miguel Chapultepec, México, D. F. 11850, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 March 2011

Received in revised form

17 May 2011

Accepted 9 June 2011

Available online 16 June 2011

Keywords:

Solvation pressure

Mesoscopic simulation

Ensemble equivalence

ABSTRACT

The solvation pressures arising from the confinement of a fluid by surfaces are calculated under two different thermodynamic conditions, namely at constant density and at constant chemical potential, through mesoscopic scale simulations. We consider two types of fluids, a model monomeric solvent on the one hand, and a fluid composed of linear polymers dissolved in a monomeric solvent, on the other. For these systems our simulations show that the prediction of the solvation (or disjoining) pressure when the chemical potential is kept fixed is different from that obtained when the total density is fixed. We find however, that the same trend between both types of simulations can be obtained when the value of the fixed density is chosen as the average value of the density obtained at constant chemical potential.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Ensemble equivalence is one of the most cherished tenets of statistical mechanics [1]. It is advantageous though to keep in mind that it occurs only when certain conditions are met. Generally speaking, for short range interacting potentials ensemble equivalence is guaranteed in the thermodynamic limit [2]; however, for long range interactions, such as the electrostatic one, ensemble equivalence does not hold [3]. The choice of statistical ensemble is typically given by the conditions of the physical situation at hand, and for finite systems different values of measurable quantities might be obtained for different ensembles. The question then arises as to how is one to choose the most adequate ensemble when dealing with systems that are not in the thermodynamic limit. The purpose of this paper is to address this point through computer simulations of fluids confined by effective surfaces, where a solvation (or disjoining) pressure arises precisely because of the confinement. We shall show that for finite systems the solvation pressure computed in the canonical ensemble (constant particle number, N , volume, V , and temperature, T), is generally different

from that calculated in the grand canonical ensemble (constant chemical potential, μ , V , and T), although the discrepancy disappears as the thermodynamic limit is approached.

When fluids are confined by surfaces the pressure experienced by the fluid particles is in general different from the pressure of the (unconfined) bulk fluid; such pressure is defined as the solvation pressure [4]. It is an important property to know when studying colloidal dispersions, where the disparity of sizes between the fluid's molecules and the colloidal particles allows one to model the colloids as planar walls, because it yields information about the stability of the dispersion. It can be measured through atomic force microscopy (AFM), or with the surface force apparatus (SFA). In those experimental arrangements the fluid is confined in only in one direction, and remains free to exchange particles with the rest of the fluid. Hence, the μVT ensemble is the natural choice of ensemble for this physical situation, but since simulations in the NVT ensemble are usually faster to perform and they can provide information about transport properties, one might want to know how different can the averages of the solvation pressure be between these ensembles.

With this aim in mind we have chosen a mesoscopic short range interaction model for the fluid's molecules, known as the dissipative particle dynamics (DPD) model [5], which has proved to be successful when modeling complex polymeric systems, among others. In addition to the short range nature of the interparticle interactions, it has the advantage of being faster than atomistically

* Corresponding author. Present address: Departamento de Ciencias Naturales, DCNI, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa, Av. Pedro Antonio Santos 84, Col. San Miguel Chapultepec, México, D. F. 11850, Mexico

E-mail address: agama@correo.cua.uam.mx (A. Gama Goicochea).

detailed molecular dynamics [6] and by construction it has a built-in thermostat. In the next section we present briefly the DPD model, the effective surface interaction, and the characteristics of the fluid. In Section 3, complete details of our simulations are found, while our results and their discussion are shown in Section 4. Finally, our conclusions are drawn in Section 5.

2. Methods

In the DPD model, the total force between any two given particles i and j is given by $\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R$, where \mathbf{F}_{ij}^C , \mathbf{F}_{ij}^D , and \mathbf{F}_{ij}^R are the conservative, dissipative and random forces respectively, and have the functional forms shown below:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = a_{ij}\omega(r_{ij})\hat{\mathbf{e}}_{ij}, \mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma\omega^2(r_{ij})[\hat{\mathbf{e}}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{v}}_{ij}]\hat{\mathbf{e}}_{ij}, \mathbf{F}_{ij}^R = \sigma\omega(r_{ij})\hat{\mathbf{e}}_{ij}\xi_{ij} \quad (1)$$

where $\hat{\mathbf{e}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$, \mathbf{r}_i being the position and \mathbf{v}_i the velocity of particle i , respectively. The variable ξ_{ij} is a random number uniformly distributed between 0 and 1 with Gaussian distribution and unit variance; a_{ij} , γ and σ are the strength of the conservative, dissipative and random forces, respectively. The $\omega(r_{ij})$ factor is a spatial weight function which can be simply chosen as:

$$\omega(r_{ij}) = \begin{cases} 1 - r_{ij}/R_c, & r_{ij} \leq R_c \\ 0, & r_{ij} \geq R_c \end{cases} \quad (2)$$

where R_c is a cut off distance, which is taken equal to 1. At inter-particle distances larger than R_c all forces are equal to zero. This simple distance dependence of the forces allows one to use relatively large integration time steps in the dynamics. The relation between the strengths of the dissipative and random forces defines the built-in thermostat [7], $k_B T = \sigma^2/2\gamma$; k_B is Boltzmann's constant. The natural probability distribution function of the DPD model is that of the NVT ensemble. For more details and applications of the DPD technique, see for example [8].

For the modeling a confined fluid in contact with a reservoir bulk we use a hybrid Monte Carlo algorithm in the μVT ensemble (GCMC) where the DPD particles are evolved in space and time through integration of Newton's second law with the forces given by equation (1) for 10 time steps, then the total energy of the tenth configuration is compared with the total energy of the first one, and applying the standard Metropolis algorithm [9], only one of those configurations is kept. One then proceeds to attempt solvent particle insertions and deletions with equal probability to keep μ (of the solvent) fixed, using only the DPD configurational energy in the Metropolis algorithm, since particles do not move in this part of the computer code. Full details of the hybrid GCMC – DPD algorithm have been given elsewhere [10]. To model the colloidal particles dispersed in the fluid we have chosen for simplicity an effective, linearly decaying force. More accurate, self – consistent models for DPD surfaces are available [11] but they are beyond the scope of the present work. The so-called wall force is given by equation (3), below, for distances $z \leq R_c$, and it is zero otherwise.

$$F_w(z) = a_w \left[1 - \frac{z}{R_c} \right]. \quad (3)$$

In the equation above, a_w is the intensity of the particle–wall interaction, and z is the distance between a fluid particle and the position of the surface. The wall force in equation (3) is clearly short ranged also, as are those among the DPD fluid particles. Two types of fluid shall be considered here. The first one is a simple monomeric solvent; in the second we introduce linear polymers in addition to the solvent monomers. Polymers are modeled as monomers joined with freely rotating harmonic springs. The property we are interested in studying, i. e., the solvation pressure

(Π), is calculated as the difference between the component of the pressure tensor which is perpendicular to the planar walls, P_{zz} , and the bulk pressure, P_B . The latter is obtained from simulations of the same fluid but without confining walls, namely,

$$\Pi(z) = [P_{zz}(z) - P_B], \quad (4)$$

where the components of the pressure tensor are obtained in our simulations from the virial theorem [6]. The solvation pressure is also calculated using the standard DPD algorithm in the NVT ensemble; details of such algorithm have been published elsewhere [12] and need not be repeated here.

3. Simulation details

We use dimensionless units throughout this work. The constants in the dissipative and random forces in equation (1) were set to 4.5 and 3, respectively, to keep the temperature fixed at $k_B T = 1$. We carried out simulations for two types of systems: the first one is a monomeric solvent confined by two walls along the z -axis. The second is a mixture of 20 linear polymer molecules dissolved in the fluid. Periodic boundary conditions were used for the x - and y - axes, but not for the z -axis where the walls were placed at the ends of the simulation box. The chemical potential was fixed at $\mu = 37.7$ units for all cases, except where indicated otherwise; this value yields an average total density close to 3 units. We carried out simulations with at least 200 blocks, with each block comprising 10^4 MC configurations; the first 50 blocks were used to equilibrate the system and the rest were used for the production phase, to get good statistical averages of the physical properties. For the DPD simulations we carried out calculations of at least 200 blocks, with each block composed of 10^4 time steps, and again discarded the first 50 blocks. A time step of $\delta t = 0.03$ was used for the dynamics part of the GCMC, and for the standard DPD simulations (not MC). Each polymer molecule is composed of 7 identical DPD beads freely joined by springs. For the harmonic springs used to represent bonds between beads in a polymer, a spring constant K equal to 100.0, and equilibrium distance $r_{eq} = 0.7$ were chosen. The dimensions of the simulation box were $7 \times 7 \times L_z^*$, with L_z^* varying from 1 up to 14 units. We chose a conservative force intensity (see equation (1)), $a_{ij} = 78.3$, when $i = j$, while $a_{ij} = 79.3$ for $i \neq j$. For the interaction between a solvent monomer and the wall (see equation (3)), a constant $a_w = 120.0$ was chosen, and to promote polymer adsorption on the walls, $a_w = 60.0$ for each polymer bead. The acceptance rate for the GCMC-DPD was in the range from about 15% up to 30%, depending on the compression exerted by the walls on the fluid.

4. Results and discussion

Let us start by examining the density profiles along the direction perpendicular to the walls, to see how the confined fluid acquires a structure imparted on it by the walls, breaking the three-dimensional symmetry of bulk fluid. In Fig. 1(a) we find the density profile of the pure monomeric solvent, showing symmetric density oscillations close to each wall, as is expected to occur due to the ordering of the molecules into layers [13]. This structuring disappears as the distance from the surfaces increases, until the fluid behaves as if it was not perturbed at all (see data in the center of the box in the z -direction), with an average density equal to its bulk density. Fig. 1(b) displays the density profiles of the solvent and of the 20 polymer molecules, where it is clear that the polymer is completely (and symmetrically) adsorbed on the walls. Since the entire surface of each wall gets covered by the polymers, we call them “surface modifying” polymers.

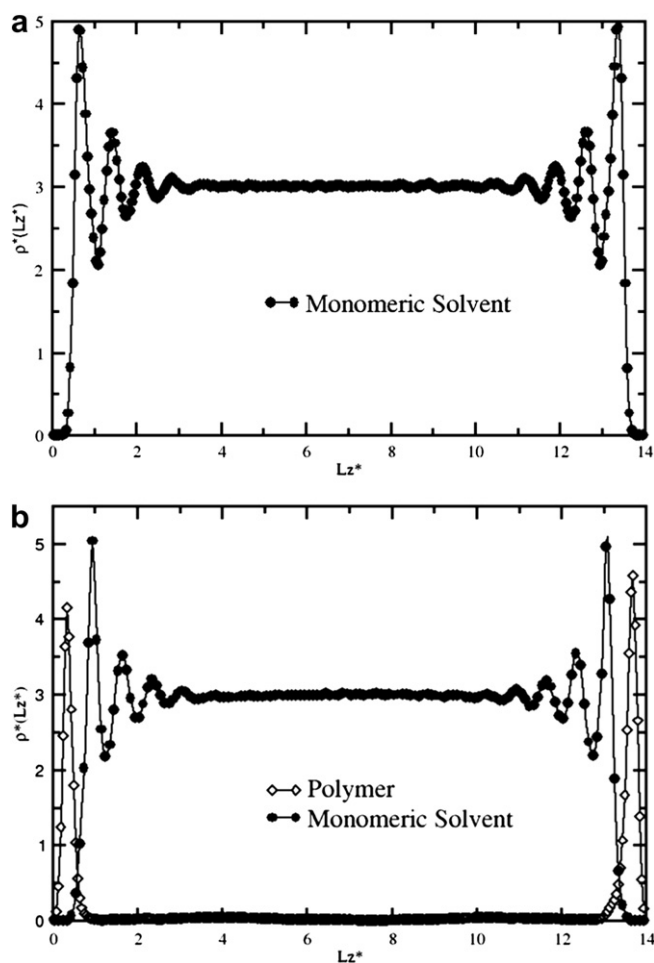


Fig. 1. Density profiles of a pure monomeric solvent (a), and of a fluid composed of solvent molecules plus 20 linear polymer molecules (b), for a given simulation box volume. Notice how the polymers (empty rhombuses) are completely adsorbed on both surfaces.

The comparison between the solvation pressure calculated in the μVT ensemble (GCMC) and that obtained with mesoscopic dynamics in the NVT ensemble (DPD, with ρ fixed at 3) for the pure solvent case is shown in Fig. 2. Clearly different results are

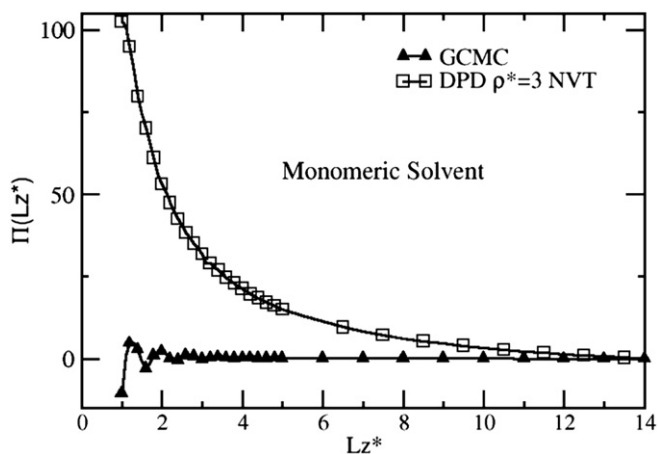


Fig. 2. Comparison of the solvation pressure of the pure solvent obtained at fixed chemical potential (GCMC, filled triangles), and at fixed density (DPD $\rho^* = 3$ NVT, empty squares).

obtained, especially at short distance between walls, with significantly larger values obtained when the simulations were performed at constant density. As the distance between walls increases so does the system size and both ensembles yield similar values of the solvation pressure. Also, the constant density simulations fail to capture the oscillations expected when one models a simple monomeric fluid, but they do appear in the constant chemical potential simulations.

The adsorption of polymer molecules may change the nature of surfaces but it does not change the trends in the solvation pressure seen in Fig. 2, as one can see in Fig. 3. Once again, the solvation pressure calculated at constant density (and temperature, of course) is larger than that obtained from constant chemical potential simulations, at relatively short wall to wall distances, when the fluid contains polymers. However, what is qualitatively different in this system with respect to the one in Fig. 2 is that oscillations in Π do appear even for the NVT ensemble simulations, at short distance. It appears that the roughness imparted on the smooth effective surfaces by the layer of adsorbed polymers, and the fact that the monomers composing the polymer molecules are bound by springs are factors that promote the arrangement of the fluid into more or less well defined layers. As the systems size increases both ensembles yield again the same solvation pressure. Results qualitatively similar to those of Fig. 2 were found some time ago for the solvation pressure of a pure hard sphere fluid confined by hard walls, using simulations at constant density [14] and comparing them with previous simulations at constant chemical potential [15]. That comparison showed that there was a drastic reduction of the oscillations in Π when the simulations were performed at constant density. Therefore our results confirm a trend that is not unique to the DPD interaction model; it is a consequence instead of the choice of thermodynamic conditions under which the calculations were performed.

The trends observed in the solvation pressure obtained from GCMC and NVT simulations are qualitatively different far from the thermodynamic limit because there are large density fluctuations in the GCMC, whereas in the NVT ensemble there are none. At the smallest volumes simulated, the particles can better accommodate themselves by exchanging particles with the bulk (in the GCMC case), forming alternating configurational states of ordered and disordered particles. This change in the ordering of particles leads to maxima in the solvation pressure (when particles order in layers), followed by minima, when particles are disordered. If

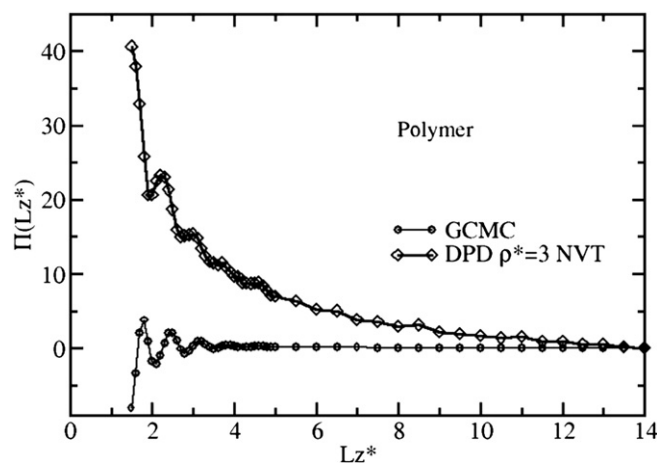


Fig. 3. Solvation pressure for 20 polymer molecules and solvent molecules obtained at fixed chemical potential (GCMC, empty circles), and at fixed total density (NVT, empty rhombuses).

density fluctuations are not allowed, as in the NVT case, it will be energetically more difficult for the system to accommodate particles in orderly layers, and oscillations in the solvation pressure will tend to be washed out (as in Fig. 2) or be greatly reduced in amplitude (see Fig. 3, for example).

For larger volumes, when the thermodynamic limit is approached, the fluctuations in the number of particles in the GC ensemble tend to be smaller (decaying as $\sim 1/\sqrt{N}$), which in turn means that the average particle number $\langle N \rangle$ is closer to the number of particles N , in the canonical ensemble. Then, both ensembles are trivially equivalent. However, at the smallest compressions we have simulated, the solvation pressure obtained with the GCMC method is markedly different from the solvation force derived from the NVT simulations. At those compressions, the fluctuations in the particle number can be as much as 20% off from the average $\langle N \rangle$, but the pressure always satisfies the thermodynamic stability of the system because the GC ensemble includes all possible density fluctuations.

If one chooses the density of the NVT simulations as the average value of the density in the μVT simulations, one does obtain the same values of the solvation pressure. This is precisely what was done (for the pure solvent case) to obtain the results shown in Fig. 4(a) where, in addition to the calculations carried out with the GCMC on one hand, and standard DPD on the other, we included also results of MC simulations in the NVT ensemble. For the last two techniques the density was chosen after the GCMC simulations were performed and an average value of the density at every given box volume was obtained. The oscillations in the solvation pressure, and their amplitude, obtained at fixed μ are reproduced by the simulations at constant ρ , using either MC (squares) or standard DPD (triangles), which is a consequence of incorporating the density fluctuations in the last two methodologies. However, we could accomplish this equivalence only because the μVT calculations were performed first and an average density for each confinement separation was obtained. It must be kept in mind that it is impossible to know a priori in a NVT simulation of a confined fluid the density at which such fluid would be in equilibrium with the bulk, since the chemical potential cannot be fixed. To prove the robustness of this conclusion we performed simulations at average densities $\rho = 3.5$ (setting $\mu = 45.7$) and $\rho = 4.0$ (using $\mu = 53.9$) of the confined solvent, in the GCMC, and from those simulations we then extracted the average particle number at a given volume, which was used in the NVT simulations. The results are presented in Fig. 4(b), for an average density $\rho = 3.5$, and Fig. 4(c), for an average density $\rho = 4.0$. Clearly, the same solvation pressure can be obtained in the canonical ensemble and in the grand canonical one when the particle fluctuations can be indirectly incorporated in NVT simulations as described above, regardless of the value of the average bulk density.

The same comparison as that carried out in Fig. 4(a), but for the fluid with polymers in addition to solvent molecules, is presented in Fig. 5. As in the previous figure, the density used for the simulations in the NVT ensemble (for both, ordinary DPD and MC methods) was chosen as the average density obtained at the same box volume, in the μVT ensemble. Notice how the values of the solvation pressure at constant density match those obtained at constant chemical potential, and are quite different (at short distances) from the ones found in Fig. 3, when the density is constant ($\rho = 3$) for any point along the NVT curve. Once again this occurs because the density fluctuations have been incorporated a *posteriori* into these constant – density methods (DPD and MC).

In Figs. 6 and 7 we show graphs of the average density obtained from GCMC simulations of a pure monomeric solvent (Fig. 6), and

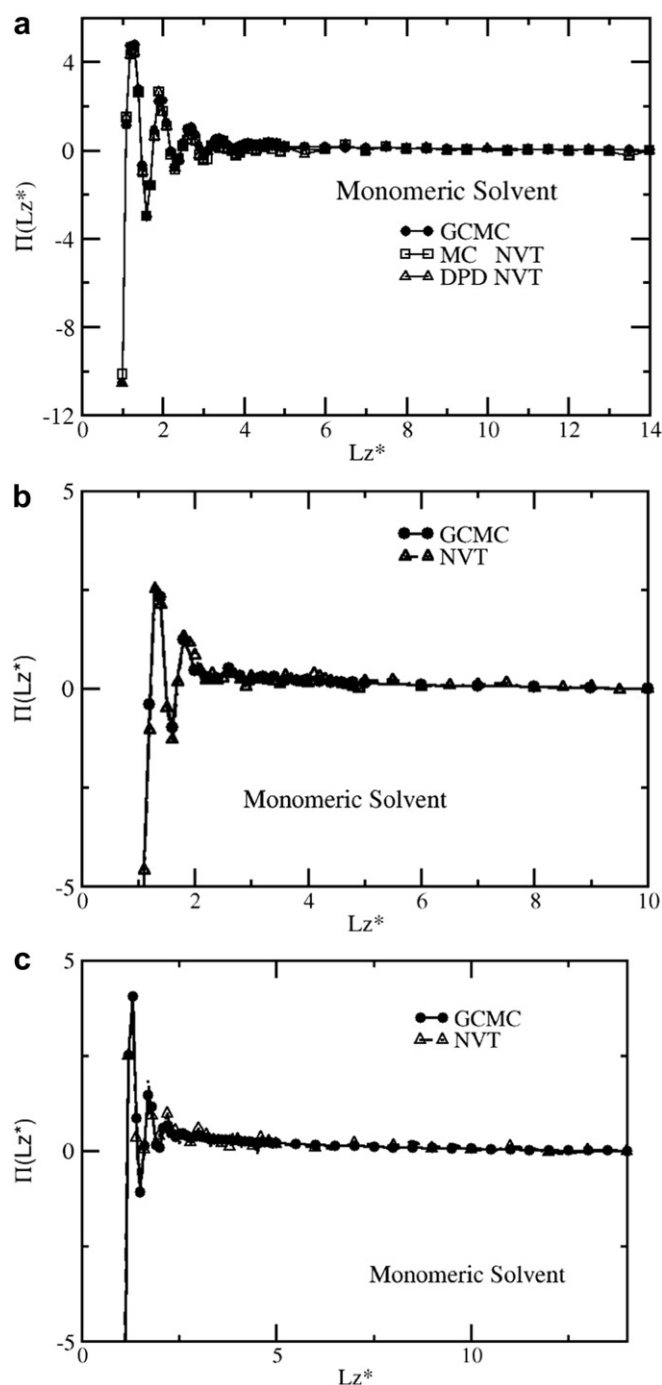


Fig. 4. (a) Comparison of the pure solvent solvation pressure at constant chemical potential (filled circles; see GCMC curve in Fig. 2) and that obtained with both MC (NVT , empty squares) and DPD (NVT , empty triangles) after having chosen the density to match the average density obtained at the same box volume from GCMC simulations. (b) Solvation pressure obtained with GCMC simulations (solid circles) and obtained with constant density DPD simulations (open triangles), after choosing such density as equal to the average density from GCMC simulations performed so that $\langle \rho \rangle_{av} \approx 3.5$. (c) Same as (b) but for $\langle \rho \rangle_{av} \approx 4.0$.

solvent plus adsorbed polymers (Fig. 7). The constant density used for NVT simulations is included also only as a reference. Both figures show that the average density fluctuations become smaller as the system size increases. Also, as the system grows the average density approaches the constant value of the NVT simulations. Therefore, the difference between solvation pressure values obtained in the

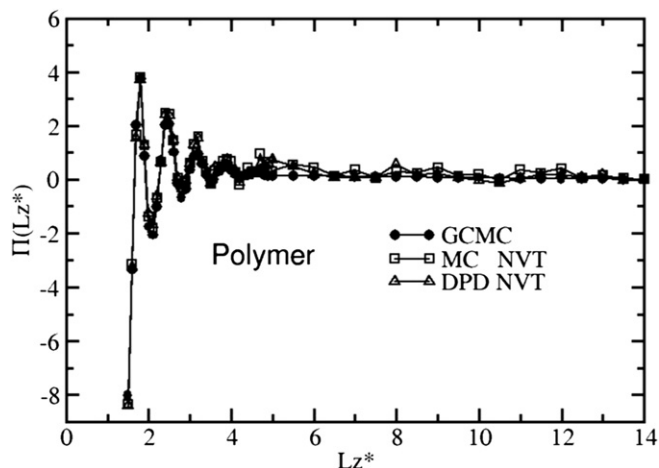


Fig. 5. Same as in Fig. 4(a) but for a fluid composed of a monomeric solvent and 20 molecules of linear polymers.

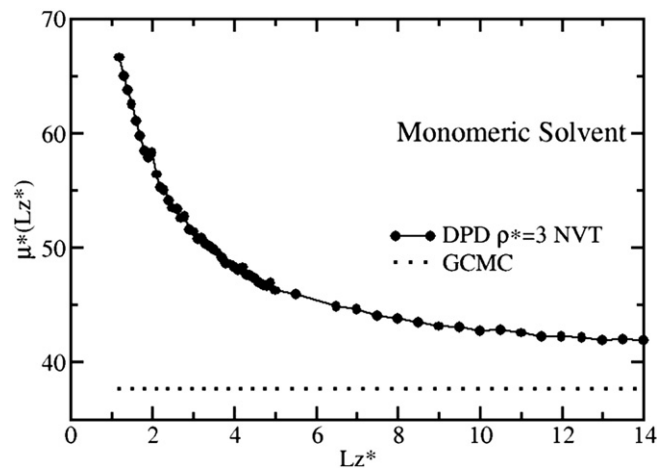


Fig. 8. The chemical potential for the simple, monomeric solvent at constant density (NVT ensemble), calculated using the Widom insertion method (see refs. [6,9]). For comparison, the chemical potential fixed in the GCMC simulations is also included (dotted line).

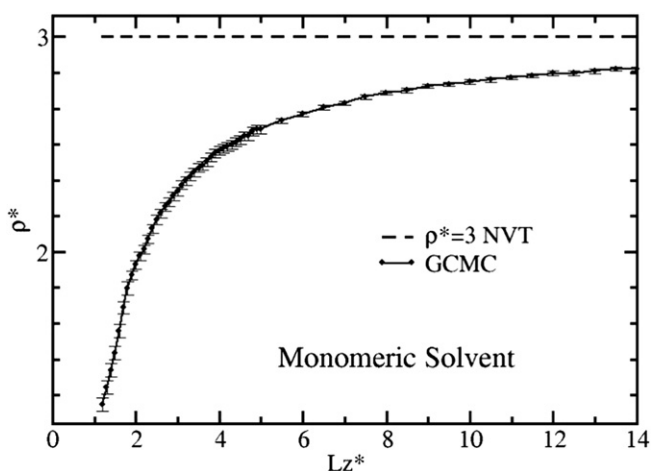


Fig. 6. Average density for the pure solvent calculated at constant chemical potential (GCMC, filled circles). The statistical fluctuations are indicated for every data point; the line is a guide to the eye. The constant density value used for the NVT simulations is included as a reference (dashed line).

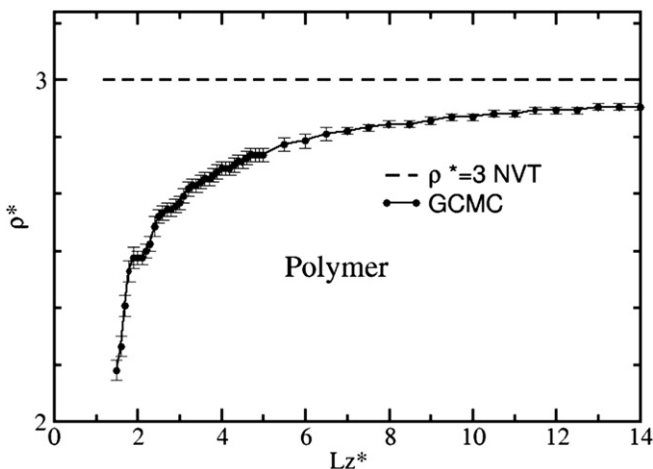


Fig. 7. Same as in Fig. 6, but for a fluid made up of solvent monomers and 20 linear polymer molecules.

canonical and grand canonical ensembles (see Figs. 2 and 3) can be ascribed to the lack of density fluctuations of the former. One salient feature from Fig. 3 is that while the values of the solvation pressure at constant density are larger than those at constant chemical potential, the period of the oscillations is approximately the same for both ensembles, which is a consequence of having used molecules of the same size in both types of simulations. If we calculate the chemical potential for, say, the pure monomeric solvent at constant density using the Widom insertion method, we find as shown in Fig. 8 that it is not at all constant and differs considerably from the chemical potential fixed in the GCMC simulations, especially at large compression (short surface to surface distances). It is thus not to be expected that the solvation pressure calculated under those two different thermodynamic conditions should lead to the same results.

As to the reason why one obtains essentially the same solvation pressure with NVT simulations as one does using the GCMC algorithm, once the density in the NVT ensemble has been set equal to the average density obtained in GCMC, we argue that it is due to the fact that this procedure incorporates effectively the density fluctuations that would otherwise be impossible to get (under the canonical ensemble), for the density would be constant along the entire solvation pressure isotherm. Therefore, at the strongest compressions (i.e., far from the thermodynamic limit), when the density fluctuations are the largest (see Fig. 7), the value of pressure is more sensitive to changes in N . Once we fix N following the procedure just described, we can keep track of the changes in the solvation pressure occurring in the GC ensemble. When the thermodynamic limit is approached, the difference between the average particle number $\langle N \rangle$, in the GC ensemble, and N in the canonical one, becomes minuscule because the fluctuations in N are negligible; then both ensembles yield the same values of the thermodynamic properties.

It may be possible, though, to take advantage of the fact molecular dynamics simulations are typically faster than their GCMC counterparts for large systems at large densities, using a linear superposition approximation to calculate the mean density of the confined fluid, as S.K. Das and coworkers showed [16]. Following up on earlier work by Snook and van Megen [17], they showed that the chemical potential of the confined fluid as a function of wall separation was approximately constant, for distances larger than about two molecular diameters, using

molecular dynamics simulations in the NVT ensemble. This could be a viable alternative, when the use of the full GCMC machinery is computationally expensive.

5. Conclusions

We have shown through computer simulations that for short range, soft interaction potentials and finite systems the calculation of the solvation pressure is ensemble dependent, yielding different values if one computes it at constant density, or at constant chemical potential. This difference appears for pure solvents or for more complex fluids, made up of surface modifying polymers and solvent. Similar conclusions were obtained by others using other short range interaction models. Of course, as the systems size increases the discrepancy between solvation pressures obtained in one ensemble or the other tends to disappear, and in the thermodynamic limit they should become equal. However, increasing the system size increases substantially the computational cost, therefore one would like to choose for this physical property the ensemble that most accurately reflects the experimental conditions using the smallest possible system that reproduces the expected measurable values of the property. For the case of the solvation pressure in systems that are confined in one spatial direction and are free in the other two, as in AFM or SFA measurements, the natural choice is the μVT ensemble, which has been shown to predict correctly the solvation pressure using the DPD interaction model [10].

Acknowledgements

We would like to thank F. Alarcón, E. Pérez and R. López Rendón for useful discussion. MABA thanks S. Cordero for additional discussions. AGG acknowledges CIP (Comex Group) for support.

References

- [1] Huang K. Statistical mechanics. New York: John Wiley & Sons; 1987.
- [2] Ruelle D. Statistical mechanics rigorous results. London: Imperial College Press; 1999.
- [3] Barré J, Mukamel D, Ruffo S. Phys Rev Lett 87, 030601 (2001)
- [4] Derjaguin BV, Churaev NV, Muller VM. Surface forces, 1987, Plenum Publishing Co., New York.
- [5] Hoogerbrugge PJ, Koelman JMVA. Europhys Lett 1992;19(155).
- [6] Allen MP, Tildesley DJ. Computer simulation of liquids. New York: Oxford University Press; 1987.
- [7] Español P, Warren P. Europhys Lett 1995;30(191).
- [8] Groot RD, Warren PB. J Chem Phys 1997;107(4423).
- [9] Frenkel D, Smit B. Understanding molecular simulation. New York: Academic Press; 2002.
- [10] Gama Goicochea A. Langmuir 2007;23(11656).
- [11] Gama Goicochea A, Alarcón F. J Chem Phys 2011;134(014703).
- [12] Velázquez ME, Gama Goicochea A, González Melchor M, Neria M, Alejandro J. J Chem Phys 2006;124(084104).
- [13] Israelachvili JN. Intermolecular and surfaces forces. 2nd. New York: Academic Press; 1992.
- [14] Xiao C, Rowlinson JS. Mol Phys 1984;73(937).
- [15] Antonchenko V Ya, Ilyin VV, Makovsky NN, Pavlov AN, Sokhan VE. Mol Phys 1984;52(345).
- [16] Das SK, Sharma MM, Schechter RS. J Phys Chem 1996;100(7122).
- [17] Snook IK, van Meegen W. J Chem Soc Faraday Trans 2 1981;77(181).

Adsorption – desorption processes on mesoscopic pores connected to microscopic pores of complex geometry using the Ising model

M. A. Balderas Altamirano^{*1,3}, S. Cordero¹, G. Román² and A. Gama Goicochea³

(1) Departamento de Química, (2) Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, México, D. F. 09340; (3) Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Álvaro Obregón 64, 78000 San Luis Potosí, México

* Corresponding author; e-mail: nyfg@xanum.uam.mx

ABSTRACT: In this work we report studies of nitrogen adsorption and desorption onto solid surfaces using computer simulations of the three dimensional Ising model, for systems with complex porous structures at the mesoscopic and microscopic levels. A hysteresis cycle between the adsorption and desorption processes appears and we find that its characteristics are dependent on the geometry of the pore and on the strength of the surface – fluid interaction. We obtained also an average adsorption isotherm, which represents a combination of differently shaped pores, and shows robust jumps at certain values of the chemical potential as a consequence of the structures of the pores. Lastly, we compare our results with experimental data and also report the filling process of microscopic pores connected with mesopores. It is argued that these predictions are useful for researchers working on the enhanced recovery of oil and for the design of new nanomaterials, among others.

I. INTRODUCTION

The contemporary importance of the study of adsorption has its origins in applications such as the drying of gases and liquids by activated alumina, production of nitrogen from air by means of carbon molecular sieves, biocompatibility in materials, water treatment, environmental applications, and adsorption heat pumps, to mention but a few (Dabrowski, 2001). When a material is filled with vapor through an increase in the pressure or the chemical potential, an adsorption isotherm can be obtained; by reversing the process one gets a desorption curve and a hysteresis cycle is found. The mechanisms leading to and having impact on adsorption hysteresis are still not yet completely understood, which warrants the need for further studies. Three models are generally used for the interpretation of hysteresis in mesoporous materials: independent pores (Sarkisov *et al.* 2001), pore network (Gil Cruz *et al.* 2010), and disordered pores (Lowell *et al.* 2004). The first one considers that the hysteresis cycle arises from the formation of the liquid-vapor interface, also called the meniscus formation, and through the condensation process a cylindrical interface is formed, while a spherical phase forms during the evaporation process (Rasmussen *et al.* 2010, Monson, 2009). The pore network is made up of the interconnectivity of pores; a sharp step on the desorption isotherm is usually understood as a sign of interconnection of the pores. A pore connected to the external vapor phase via a smaller pore acts as a neck (often referred to as an ink bottle pore). Complex disordered pores require knowledge of the porous network in addition to the complex geometry of the pore for a thorough understanding (Thommes *et al.* 2006, Nguyen *et al.* 2013). The relatively recent development of porous materials with specific structures, such as those called SBA 15 (Zhao *et al.* 1996 and 1998, Yanagisawa *et al.* 1990) and the MCM 41 (Beck *et al.* 1992) has helped advance the understanding of the hysteresis cycle in porous materials, because they are engineered with large surface areas and pore diameter in the range 2 - 30 nm. These developments have advanced the path to new applications in areas as diverse as drug delivery and carbon adsorption (Ge *et al.* 2011, Attili *et al.* 2013). A comprehensive review of the experimental aspects of this material can find in Yue *et al.* (2008).

High performance computing technologies have opened up the way to the modeling of large adsorption systems. These complemented efforts (experimental, theoretical and computational) have greatly advanced our understandings of the phenomenon of sorption on complex structures. One of the models most frequently used is density functional theory; a recent review has been published by Landers *et al.* (2013). The development of models like the so – called dual site bond model (DSBM, Mayagoitia *et al.* 1985), which represents a complex porous solid material, have proved to be fruitful also (Mayagoitia *et al.* 1988, Rojas *et al.* 2002, Gil Cruz *et al.* 2010, Cordero *et al.* 2005). Yet another model that has shown to be successful for the study of the adsorption/desorption phenomenon is the well-known three dimensional (3D) Ising model (Ising, 1925). Several authors have applied the 3D Ising model to the study of adsorption on complex structures, such as Edison *et al.* (2009) who considered a carbon slit and simulated the hysteresis cycle adding an anisotropic point in the system. Naumov *et al.* (2009) added roughness to a cylindrical pore, while Pasinetti *et al.* (2005) modeled the adsorption in a one dimensional channel.

The purpose of this work is to report numerical simulations that yield an improved understanding of the adsorption and desorption processes in complex pore distributions through the variation of the interactions between the surface and the fluid, as well as the construction of mesoscopic structures. To accomplish this task we have constructed pores with various geometrical shapes and sizes and have obtained adsorption/desorption isotherms as functions of the chemical potential, strength of the surface – gas interaction, and of the gas – gas interaction, using Monte Carlo simulations. This article is organized as follows: in Section II we present the details of the model and the technique used to solve it, as well as the geometrical characteristics of all the pores simulated. Section III is devoted to the presentation and discussion of our results. Firstly we test our program’s ability to reach equilibrium quickly, then vary the fluid – solid interaction and compare with experimental data. In the second part we present the structures we have modeled and obtain an average to reproduce the complex adsorption and desorption processes that occur in actual pores. In the third section we model a structure with radii in the range from microscopic to mesoscopic scales, and show how the adsorption and desorption processes are modified by this complex network. Finally, the conclusions can be found in Section IV.

II. MODELS AND METHODS

We use here the 3D Ising model on a bcc network (Newman *et al.* 1999), with sites representing either an empty place or a gas molecule adsorbed on the surface, interacting with their closest neighbors. An initial site can take only two values: 0 for an empty site and 1 for one filled with a gas molecule. The Hamiltonian used in this work is (Woo, *et al.* 2004):

$$H = -J \sum_{i,j} n_i n_j t_i t_j - \mu \sum_i n_i t_i - yJ \sum_{i,j} n_i t_i (1-t_j) + n_j t_j (1-t_i) \quad (1)$$

where $n_i = 0, 1$ is the fluid occupation variable of the lattice gas, t_i is the variable representing the solid matrix configuration, equal to either 1 or 0, depending on whether the site is available for occupancy by the fluid, or blocked by the solid, respectively. The summations run over all of the nearest neighbor site pairs; the constant J sets the strength of the fluid – fluid interaction, and μ is the chemical potential. The third term in eq. 1 accounts for the additional attractive interactions between the adsorbed particles and the solid surfaces, whose strength can be varied by adjusting the y parameter. The methodology followed for the implementation of the 3D Ising model was taken from Newman *et al.* 1999.

We have modeled three pore structures, shown in Fig. 1. The structure seen in Fig. 1(a) is a cylindrical pore with sinusoidal oscillations in the z – axis. There are two radii, $R1$ and $R2$, with $R1$ being larger than $R2$, defined as the distance from crest to crest between both walls, and $R2$ is the valley to valley distance. The pore in Fig. 1(b) is composed of a cylinder

interconnected with a sphere of radius R_1 , with the cylinder having a radius equal to R_2 . The structure shown in Fig. 1(c) is an interconnected parallelepiped box. In structures (b) and (c) there are 5 units (each unit is either a sphere, a cylinder or a sinusoidal region) with characteristic length equal to R_1 , and 6 units with R_2 interconnected with a vapor phase. The cell size has several values, which can be found in Table I. At least two layers of solid molecules represent the pore structure. We used periodic boundary conditions on the three axes. Throughout this work we use reduced units, namely $U^*=U/k_B T_c$, $T^*=T/T_c$ and $\mu^*=\mu/k_B T_c$, where U is the potential energy of the system, k_B is Boltzmann's constant, T_c is the critical temperature of nitrogen, equal to 127 K. All distances are reduced with the effective diameter of the nitrogen molecule, $\sigma=0.3 \text{ \AA}$ (Woo *et al.* 2004).

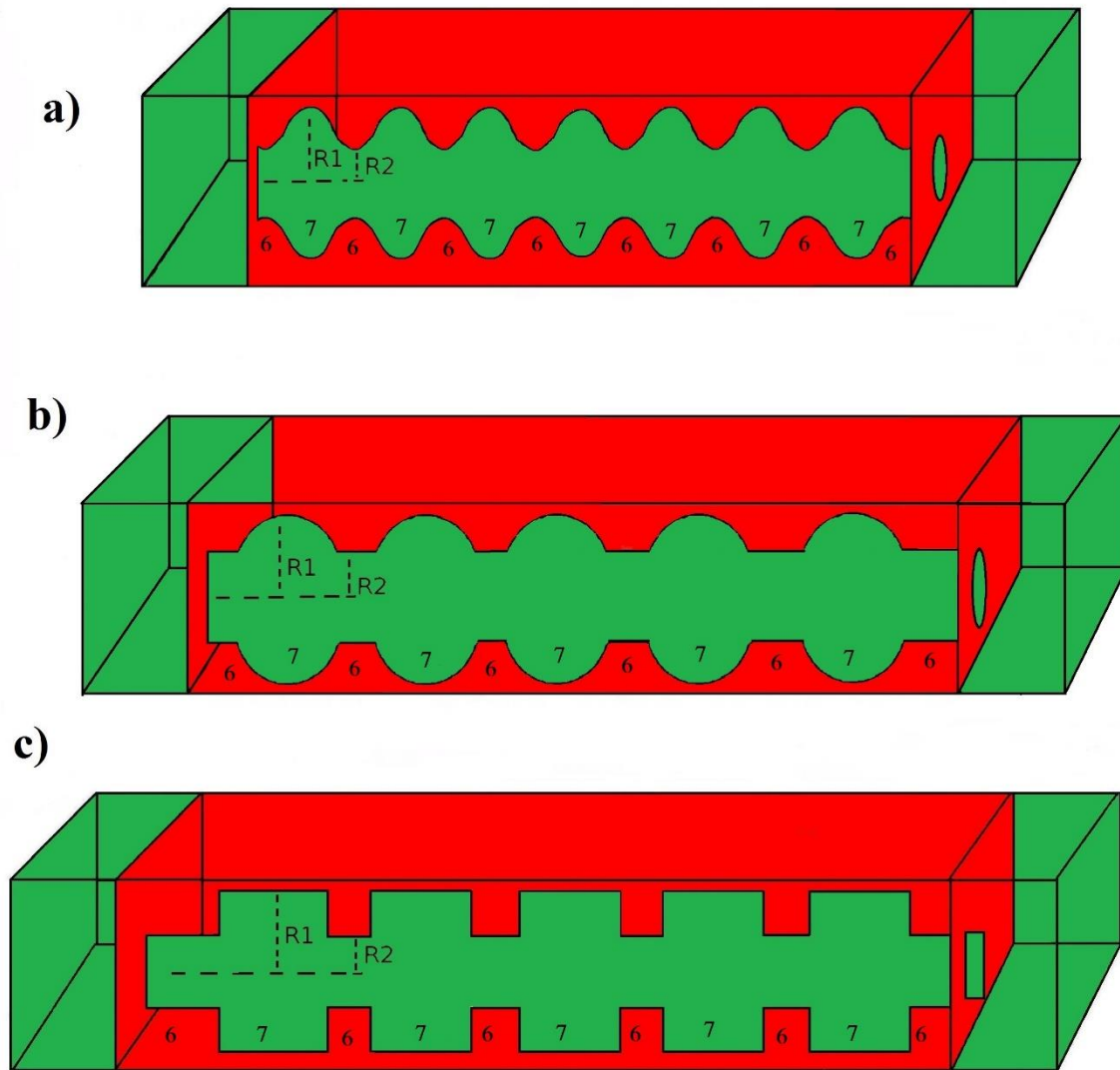


Figure 1. Our model pore structures. (a) Sinusoidal pore. (b) Cylinder – sphere pore. (c) Parallelepiped pore. R_1 and R_2 are the radii or the half of the length of the cavity in the pore, which

for simplicity are called radii even when there is no curvature, as in (c). We constructed also cylindrical structures that have $R1=R2$ (not shown), which are used for comparison with those shown in this figure, see Table I. The numerical sequence in each pore represents a case with $R1=7$ and $R2=6$.

Once each cell is constructed the grand canonical ensemble (fixed μ , volume V , and T) is applied. The simulations for each structure reported in this work were run for at least 10^4 Monte Carlo steps (MCS); in each MCS there were N (number of molecules) iterations to include a vapor molecule into the adsorption system, leading effectively to $N \times 10^4$ MCS. The first $N \times 10^3$ MCS were used to equilibrate the simulation, and the rest were used to calculate averages. To optimize the performance of the simulations, each configuration was started from the final configuration of the previous simulation. The calculations started with the smallest chemical potential necessary to have an almost empty system, then we increased the chemical potential at fixed increments of 0.01 units until finally the system was filled with fluid. Then, the chemical potential was reduced gradually to empty the structure. The temperature modeled in this simulation was set to $T^* = 0.6$, which is equivalent to the value at which many adsorption experiments are carried out ($T = 76$ K). The values of y were chosen as 2.0, 1.5, 1.2 and 0.9, while $J = 0.7447$ which is the nitrogen interaction constant (Ravikovitch *et al.* 1997, and 2002). The length of each structure depends on the volume of the cylindrical structure taken as reference, which is a structure with $R1=R2$. The simulations stop when the main structure is full of absorptive, and then it is emptied so that a desorption curve can be obtained also.

Table I. Composition R1 and R2 for each structure simulated. R1 and R2, represent the half of the length, or the radii in the porous structures, see Fig. 1. R1 is always the larger radius or length in the structures, and R2 is the smaller one. When $R1=R2$, the structure is a perfect cylindrical pore. Each pair of R1 and R2 combinations with the a), b) or c) structures (Fig. 1), represents a simulation carried out in this work. The values of the radii are reported in reduced units, σ .

R1	R2	R1	R2	R1	R2
7	7				
7	6	6	6		
7	5	6	5	5	5
7	4	6	4	5	4
7	3	6	3	5	3
7	2	6	2	5	2
7	1	6	1	5	1

Once all simulations were performed, we summed up all isotherms and divided by the total volume, thereby creating an average isotherm to represent them all. We did this for each group of simulations that we present in Table I.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

I. Performance of the 3D Ising model to predict adsorption – desorption processes

In the first part of this work, we carried out a set of simulations to test the methodology. In Fig. 2, we show the average particle number $\langle N \rangle$ in a cylindrical pore with $R1=R2=7\sigma$ as a function of the MCS. As one can see in Fig. 2, the oscillation are rather strong when the MCS are relatively small, therefore we chose $10^4 \times (\text{Network size}) \times \text{MCS}$, to achieve better performance. To further improve the performance, we used the last configuration from the previous block to begin the next one, thereby avoiding the need to start from the initial configuration. This process leads to a more efficient way to reach the equilibrium of the system.

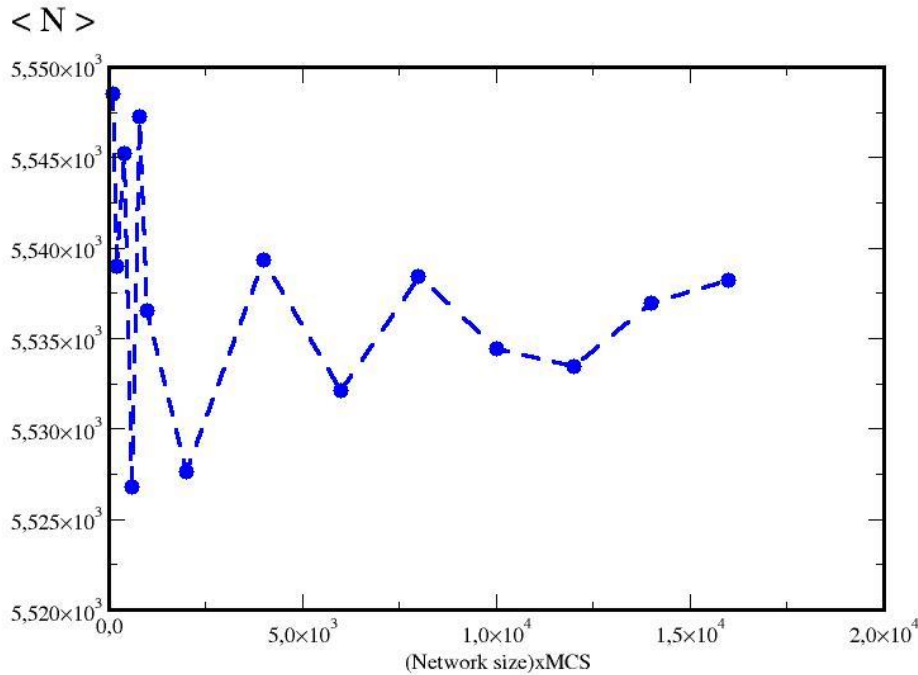


Figure 2. Average particle number $\langle N \rangle$ vs number of Monte Carlo steps, for $\mu^* = -3.1$, at constant temperature $T^* = 0.6$, with $J = 0.7447$ and $y = 1.5$, with $R1 = R2 = 7\sigma$. Lines are only guides for the eye. Network size means the number of sites in the network, which is given by the product $L_x \times L_y \times L_z$, where L_x , L_y and L_z , are the length of the simulation box in the x -, y -, and z - axes, respectively.

To explore the influence of the surface – fluid interaction, y , we carried out simulations of adsorption/desorption in a perfect cylindrical pore with radius equal to 15σ and varying values of y , namely $y = 0.9, 1.2$ and 1.5 , and the results are presented in Fig. 3. At $y = 0.9$ the isotherm shows very poor adsorption until the reduced pressure (P/P^0) is close to 0.78 , then the vapor condenses into a liquid. Clearly, the interaction between the pore and the gas molecules is too weak, at least within the scope of the model of eq. (1), which takes into account only nearest – neighbor interactions. For $y = 1.2$ and $y = 1.5$ the isotherms form multiple layers from $P/P^0 = 0.4$ up to 0.78 , as indicated by the adsorption line before the condensation, at $P/P^0 = 0.78$. For $y = 1.5$, the isotherm shows adsorption of more vapor molecules before the condensation process begins, which occurs at about $P/P^0 = 0.45$. This trend is to be expected since by increasing the y value a more attractive wall is obtained, therefore the vapor molecules can be trapped more easily on the surface of the pore until they condense into a liquid.

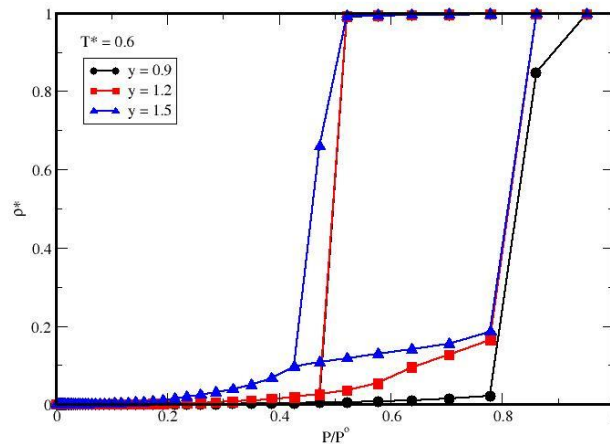


Figure 3. Effect of the y parameter (see eq. (1)) on the adsorption over perfect cylindrical structures of radius equal to 15σ . Filled circles correspond to $y = 0.9$, filled squares are data corresponding to $y = 1.2$ and the line with triangles is for $y = 1.5$. In all cases $T^*=0.6$ and $J = 0.7447$, see eq. (1). Lines are guides to the eye, and the axes are shown in reduced units.

We test the method by comparing with experimental results; we constructed a cylindrical pore with radius equal to 2.1 nm to compare with recently published work reported by Ojeda *et al.* 2003. To do so we fixed for all cases the temperature at 0.6 and the y parameter at 2.0 , while $J = 0.7447$. In Fig. 4, we show the isotherm obtained for this case. The line with circles represents our data while the line with squares represents the experimental results of Ojeda *et al.* 2003. In this figure a kink at a reduced pressure of approximately 0.08 appears, which signals the formation of a monolayer; this is to be compared with the results of Ojeda *et al.* 2003, who found that a monolayer forms at $P/P^0 = 0.1$. It is remarkable that similar trends between those experiments and our calculations are obtained using a relatively simple model, which nevertheless is capable of capturing meaningful thermodynamic insights into the nature of the hysteresis cycle. It is important to recall that eq. (1) incorporates the only

interactions that are relevant in a minimal model such as ours, namely the fluid – fluid and the surface – fluid interactions.

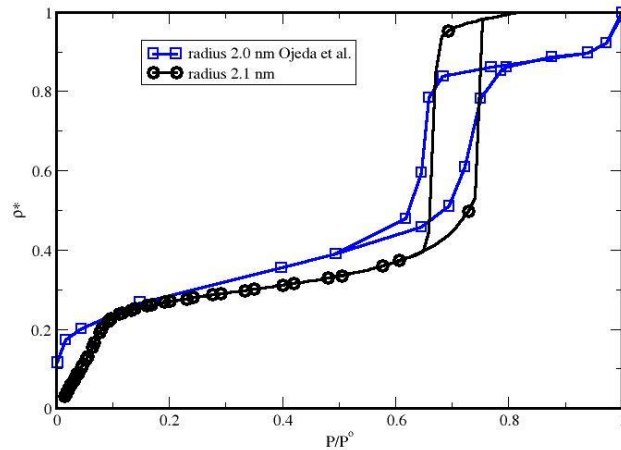


Figure 4. Adsorption-desorption isotherms of gas on a perfect cylinder, with $\gamma = 2.0$, $J = 0.7447$ and $T^* = 0.6$. The filled circles are results from the present work while the squares are data taken from Ojeda *et al.* 2003. The lines are guides to the eye. The x – axis represents the pressure (P) of the pore relative to the saturation pressure (P^0), which is how the chemical potential in the pore is modified.

II Understanding the filling and emptying processes: adsorption – desorption in pore structures.

To understand the filling and emptying processes, we choose a structure like the one shown in Fig. 1(c), with radii $R1$ and $R2$ whose values are indicated in the inset of Fig. 5. The process of adsorption and desorption can be understood as follows. The isotherm was obtained from our simulations, choosing $R1=7, 6$ and 5σ , and $R2= 3\sigma$. The structure shown represents micropores connected with a mesopore material, according to the IUPAC (Sing *et al.* 1985). Following its recommendations we can identify in Fig. 5 the micropore, mesopore and macropore zones in the isotherm. According to the IUPAC definitions, pores with at least 3σ of radius are micropores; mesopore zones are defined as those with radii of up to 83σ , and the macropore zone involves pore whose radii are larger than 83σ . To better identify each zone we have labelled them with Greek letters. At small values of the pressure there is the solid pore sample and as we add gas molecules they start interacting with the solid, and begin to form a monolayer; this process is completed when P/P^0 is about 0.3. If one increases the pressure or the chemical potential, more molecules are added to the system and a slight

plateau appears from 0.3 to 0.4, which means the filling process is adding more molecules to form a multilayer. In Fig. 5, in the region labeled 3α) a kink appears, which is a consequence of the filling of the pore with radius 3σ , $0.42 P/P^0$, see also Fig 6 α).

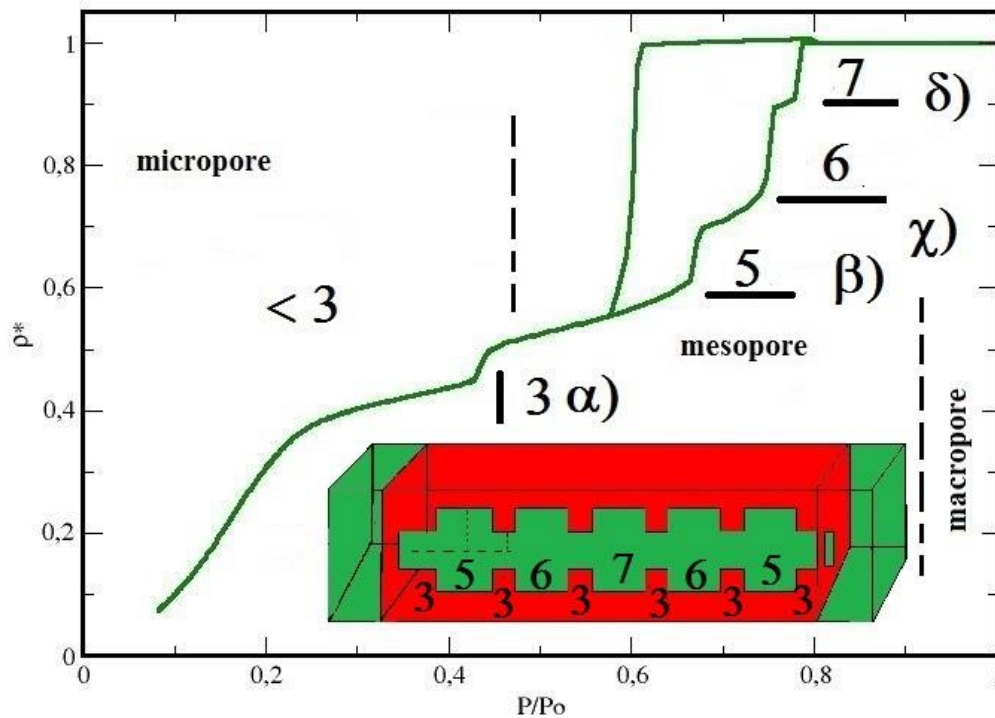


Figure 5. Isotherm for a complex pore network, which was built like the structure in Figure 1(c). The x – axis is P/P^0 and the y – axis is particle density in the system. The inset represent the pore structure used for this isotherm. The Greek letters represent the zones where pores are completely filled with liquid at the radius indicated (numbers). The division of sections of this isotherm into zones called micropore, mesopore and macropore follows from the recommendation of the IUPAC, see Sing *et al.* (1985).

In Fig. 6 we show four graphs, each represents the average number of particles $\langle N \rangle$ (y – axis, graph Fig 6) present in the pore as a function of the length (simulation box, z – axis) of the pore (x – axis, graph Fig. 6) which is the one seen in the inset of Fig. 5. The Greek letters correspond to the zones labelled also with Greek letters in Fig. 5, with their corresponding radii given in units of σ . The purpose of Fig. 6 is to show how the different pores in the structure shown in the inset of Fig. 5 get filled up at different relative pressure (or chemical

potential). The black line represents the number of particles at the relative pressure, P/P^0 , before the condensation, and the red one after the condensation. Fig. 6 α), shows the filling of the micropore, or pore with radius equal 3σ . The filling of this pore does not occur in one step, it needs a range of pressures, from 0.43 to 0.61 P/P^0 to fill up. It should be remarked that at, although there are six identical pores with radius equal to 3σ , it takes an additional increment of the relative pressure, up to 0.61 P/P^0 , to fill the other four pores of radius equal to 3σ . When the pressure is further increased, more gas molecules are added into the structure, and a kink appears at $P/P^0 = 0.67$ in the zone labelled β) in Fig. 5, which corresponds to the filling of pore with radius of 5σ , in Fig. 6 β), which shows the number of particles before the condensation takes place, at pressure is 0.66 P/P^0 (black line), and just after, at 0.67 P/P^0 (red line). Then, a slight plateau appears when the relative pressure goes from 0.67 to 0.72, see the adsorption isotherm in Fig. 5, just before the zone labelled 6χ). When we increase the pressure a new kink at 0.76 P/P^0 appears in Fig. 5, which corresponds to the complete filling of the pores with radius equal to 5σ in Fig. 6 χ), and the incipient filling of the pores with radius equal to 6σ (black line) at relative pressure of 0.75 P/P^0 , followed by the complete filling of these pores (with radius of 6σ) at 0.76 P/P^0 (red line). Finally, the filling of the largest pore, with radius of 7σ , occurs at 0.79 P/P^0 , see Fig 6 δ), which corresponds to the step before the relative pressure is 0.78 and after it is equal 0.79 P/P^0 in the zone labelled 7δ) in Fig. 5., where the kink in the adsorption isotherm signals the condensation of the pore of radius 7σ . The reverse process, desorption, does not trace back the adsorption line, as expected, until all the pores with radii larger than 3σ have been emptied.

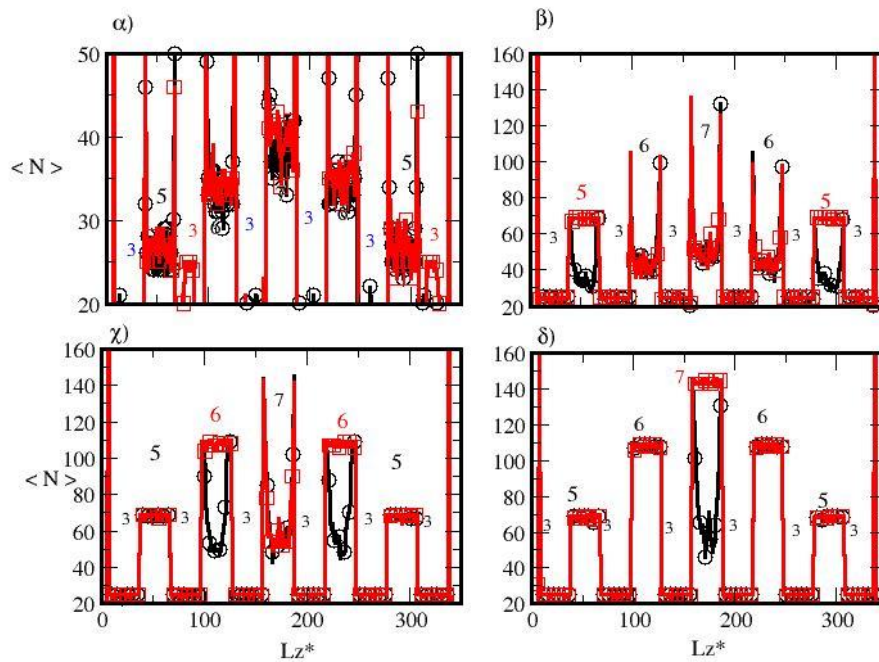


Figure 6. Filling process, illustrated by the $\langle N \rangle$ profile, for the structure shown in Fig 5. The line with circles represents the P/P^0 before and after condensation takes place, at relative pressures equal to α) 0.43, 0.43; β) 0.66, 0.67, γ) 0.75, 0.76 and δ) 0.78, 0.79, respectively. In the case shown in the panel labelled α), the chemical potential between the two cases shown is actually different, although in terms of the relative pressures such change appears to be too small. The black line is the filling of the pores before condensation occurs, while the red line represents the particle number just after condensation takes place.

III Simulating complex porous materials

The sorption graphs shown in Fig. 7 represent the isotherms obtained from simulations of the adsorption/desorption processes for only the three mesopore structures shown in Fig. 1, and defined in Table I, at fixed radii, with $T^*=0.6$, $\gamma=2.0$ and $J=0.7447$. We choose only three structures to show how qualitatively different isotherms are obtained from different structures. In Fig. 7a) we present the sinusoidal structure (see Fig. 1a), with $R1=7$ and $R2=6$. This isotherm shows the filling and emptying processes, which are reversible up to $\mu^* = -3.25$, see Fig.7a), then there is condensation at $\mu^* = -3.17$ approximately; the reverse process produces the hysteresis cycle and evaporation occurs at $\mu^* = -3.25$. Fig. 7b) is the isotherm obtained for the structure seen in Fig. 1b), an interconnection of spherical and cylindrical pores with $R1=7$ and $R2=4$. The filling and emptying processes are different from the isotherm shown in Fig. 7a). One can see that the filling and emptying processes are reversible up to $\mu^* = -3.5$. Adding more gas molecules produces a kink at $\mu^* = -3.4$, which corresponds to the filling process of the smaller radius, in this case $R2=4$ (as we have already seen, in Fig. 5 and Fig. 6). Increasing the pressure raises the number of gas molecules into the structure, and a plateau and then another kink appear at $-3.4 \mu^*$, this filling process belongs to the second radius $R1$, filled with gas molecules. Since we have two different radii, the structure can develop at least two kinks in the isotherm. This is true for all the cases, since we have variables like length, temperature, and other thermodynamic interactions (γ , J and μ in equation (1)) set equal for the all the structures whose isotherms are shown in Fig. 7. Yet, their hysteresis cycles turn out to be different, because the geometrical shape of the pores plays a crucial role, even when the size of the structures and the thermodynamic conditions of their filling and emptying are the same.

In Fig. 7(c), we present the isotherm of the rectangular interconnections, shown in Fig. 1(c). One finds a slightly larger hysteresis cycle than those seen in Figs. 7(a) and 7(b). Fig. 7(c) shows additionally a kink at $\mu^*=-3.65$, representing the filling of the $R2$ radius, as we explained in Figs. 5 and 6, for a specific structure, see inset in Fig. 5. Adding more gas molecules leads to a kink at $\mu^*=-3.22$, which belong to the filling of the pore with radius equal to 7σ . The differences seen in the three curves shown in Fig. 7 are attributed to the geometrical differences of the various cases shown in Fig. 1 and table 1, because the interactions in eq. (1) are kept the same.

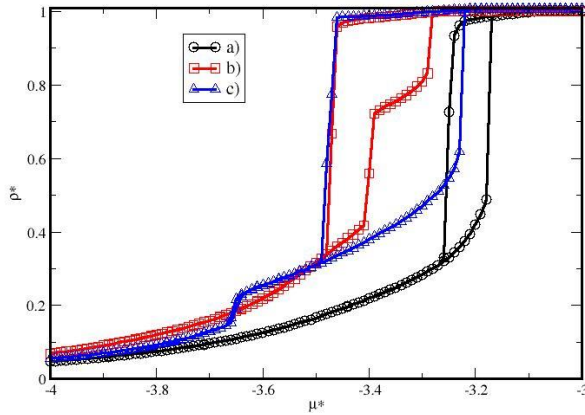


Figure 7. Three different isotherms obtained for complex pore structures as functions of the chemical potential, for $T^*=0.6$, $y=2.0$ and $J=0.7447$, see equation (1). The plot shown in a) corresponds to the sinusoidal structure displayed in Fig. 1(a) with radii $R1=7$ and $R2=6$ while that in b) corresponds to Fig. 1(b) with $R1=7$ and $R2=4$. The structure whose isotherms are shown in c) corresponds to that in Fig. 1(c) with $R1=7$ and $R2=3$. Circles and squares represent the adsorption and desorption processes, respectively. Lines are guides to the eyes. The axes are shown in reduced units.

As has been stressed before, the main purpose of our present work is to model and reproduce adsorption – desorption phenomena in complex structures using a simple model that has been found to be useful for other applications found in nature. Therefore we have averaged the isotherms shown in Fig. 7, as well as those listed in Table I for the three structures shown in Fig. 1 (leading to a total of 48 isotherms) to produce a single, averaged isotherm of microscopic and mesoscopic structures with multiple pore morphology and size. This average is the sum of 48 isotherms taken each $\Delta\mu^*=0.01$ from -5.5 until the condensation takes place in all the structures. The results are presented in Fig. 8, for the same conditions as the previously shown isotherms, i.e., $T^*=0.6$, $y=2.0$ and $J=0.7447$. To get ρ^* we divided the number of particles present in the pores over the sum of the volumes of all the structures considered. The inset in Fig. 8, represent the radius of each structure used for the average shown in the main figure, considering all the components defined in Fig. 1 and Table I.

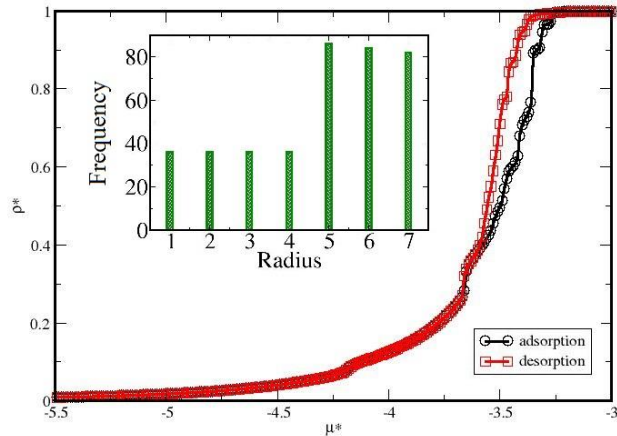


Figure 8. Average isotherms obtained from all those structures with radii R1 and R2 considered in this work (see Table I and Fig. 7), with $T^*=0.6$, $\gamma=2.0$ and $J=0.7447$. Lines are guides for the eye. Axes are shown in reduced units. The inset shows the pore radii distribution of the structures used in the average. To obtain this figure we used only the radius of the cavities even if they corresponded to different geometrical structures.

As it is shown in Fig. 8, there appears a small kink at $\mu^*=-4.2$, which signals the formation of a monolayer not dissimilar to the one found in Fig. 7(b). This monolayer shows that the isotherm average must have a kink near that value of μ^* . The applied relative pressure P/P^0 jumps at $\mu^*=-3.6$, which is due to the filling of the pore with radius equal to 4σ . The following jumps, at μ^* equal to -3.5 , -3.4 and -3.3 are the filling processes of the pores with radii equal to 5 , 6 and 7σ respectively, since there are more of them in the average taken, as shown by the inset in Fig. 8; see also the discussion of Figs. 5 and 6. An additional feature seen in Fig. 8 is the presence of oscillations in the adsorption and desorption lines, which are found to depend on the number of isotherms used in the calculation of the average, therefore they are expected to disappear when the average is performed over a larger number of individual isotherms. However, the kinks do remain regardless of the number of isotherms used for the average, which is a feature that can be useful in the interpretation of experimentally obtained isotherms in complex pores found in nature, and their connection with their geometry.

IV. CONCLUSIONS

In this work we report a series of computer simulations of the filling and emptying processes of complex 3D structures to understand how mesopore structures encountered in several applications and basic research problems of current interest adsorb and desorb simple gases. We studied the influence of factors such as the intensity of the surface – fluid and fluid –

fluid interactions, and the geometry of the structures. The effect of increasing the surface – fluid interaction parameter γ is the appearance of multiple layers of particles adsorbed over the surfaces, although the hysteresis cycle is not significantly affected. The structures we constructed are simple but the variations of the parameters that define them, such as the set of radii and lengths, are enough to reproduce trends found in relatively complex adsorption/desorption experiments available from the literature, and those obtained with more sophisticated simulation methodologies. To capture the essential qualitative trends found in adsorption experiments is important to carry out extensive simulations in solids with different geometries and variations of the structural and interaction parameters so that averaged isotherms can be obtained which can be sensible representations of adsorption and desorption phenomena in actual mesoporous structures. This is one of the contributions of the present work.

The approach we followed in this work was based on the modeling of relatively complex pores, made up of averages of several basic structures, while keeping the adsorbing fluid as simple as possible. Another possible avenue, which we are presently undertaking, is to start out with simple structures, such as planar - walled pores, and invest the computational power in the modeling of the adsorption of complex fluids made up, for example, of polymers, surfactants and solvent, (Gama Goicochea 2007 and 2014). However, our principal purpose here was to show how a simple model can provide useful qualitative trends that help in the understanding of experiments on adsorption in more complex systems. We expect our results to be useful for researchers working on enhanced oil recovery, in the treatment and disposing of radioactive byproducts, and in the design of new nanomaterials.

ACKNOWLEDGEMENTS: The authors would like to thank COMECYT for support. MABA thanks R. López – Esparza (UNISON) for discussions, and especially E. Pérez (IFUASLP) for invaluable help in the completion of this work. The use of the Aitzaloa Supercomputer cluster at UAM is acknowledged.

REFERENCES

- Attili, Q. S., Karro, N., Nemirovsk, A., Schuab, O., Talmon, Y., Nassar, T., Benita, S. (2013) *PNAS* **110**, 43, 17498.
- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowick, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834.
- Cordero S., Rojas F., Kornhauser I., Esparza M., Zgrablich G. (2005) *Adsorption* **11**, 91.
- Dabrowski, A. (2001) *Adv. Colloid Interface Sci.* **93**, 135.
- Edison, J.R., Monson, P.A. (2009) *J Low Temp Phys*, **157**, 395.
- Gama Goicochea, A. (2007) *Langmuir* **23**, 11656.

- Gama Goicochea, A. (2014) in *Experimental and Computational Fluid Mechanics, Environmental Science and Engineering*, J. Klapp and A. Medina (eds.), Springer, 147. DOI: 10.1007/978-3-319-00116-6_10.
- Ge, C., Du, J., Zhao, L., Wang, L., Liu, Y., Li, D., Yang, Y., Zhou, R., Zhao, Y., Cha, Z., Chen, Ch. (2011) *PNAS* **108** 41, 16968.
- Gill Cruz U., Balderas Altamirano M.A., Cordero Sánchez S. (2010) *Colloids Surf. A* **357**, 84.
- Ising E. (1925) *Zeitschrift Physik* **31**, 253.
- Landers, J., Yu, G., Neimark, A.V. (2013) *Colloids Surf. A* **437**, 3.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. (2004) *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore size and Density* USA, Springer.
- Mayagoitia, V., Rojas, F., Kornhauser, I. (1985) *J Chem Soc, Faraday Trans I* **81**, 2931.
- Mayagoitia, V., Rojas, F., Kornhauser, I. (1988) *J Chem Soc, Faraday Trans I* **84**, 785.
- Monson, P.A., (2009) *Microporous Mesoporous Mater.* **117**, 249.
- Naumov, S., Rustem, V., Karger, J. Monson, P.A., (2009) *Phys Rev E* **80**, 013607.
- Nguyen P.T.M.; Do, D.D.; Nicholson, D. (2013) *Langmuir* **29**, 2917.
- Newman, M.E.J., Barkema, G.T. (1999) *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford University Press, New York, USA.
- Ojeda, M.L., Esparza Schulz, M., Campero, A. Cordero, S., Kornhauser, I.; Rojas, F. (2003) *PCCP* **5**, 1859.
- Pasinetti, P.M., Riccardo, J.L.; Ramirez-Pastor, A.J. (2005) *Physica A* **355**, 383.
- Rasmussen, C.J., Vishnyakov, A. Thommes, M., Smarsly, B.M., Kleitz, F., Neimark, A.V. (2010) *Langmuir* **26**, 10147.
- Ravikovitch, P.I., Wei, D.; Haller, G.L., Neimark, A.V. (1997) *J. Phys. Chem. B.* **101**, 3671.
- Ravikovitch, P.I.; Neimark, A.V. (2002) *Langmuir* **18**, 1550.
- Rojas, F., Kornhauser, I., Felipe, C., Esparza, J.M., Cordero, S., Domínguez, A., Ricardo, J.L. (2002) *PCCP* **2346**, 4.
- Sarkisov, V.L., Monson, P.A. (2001), *Langmuir*, **17**, 7600.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Roquerol, J., Siemieniewska, T. (1985) *Pure & Appl. Chem.* **57**, 603.

- Thommes, M.; Smarsly, B.; Groenewolt, M.; Ravilovitch, P.I. and Neimark, A.V. (2006) *Langmuir* **22**, 756.
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kazuyuki, K. & Kato, C. (1990) *Bull. Chem. Soc. Jpn* **63**, 988.
- Yue, W., Zhou, W. (2008) *Progress Nat. Sc.* **18**, 1329.
- Vishniakov, A., Neimark, A.V. (2003) *Langmuir* **19**, 3240.
- Woo, H.J., Porcheron, F., Monson, P.A. (2004) *Langmuir* **20**, 4743.
- Zhao, Z.S., Lu, G.Q., Millar, G.J. (1996) *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 2075.
- Zhao D., J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F., Chmelka, Stucky, G.D. (1998) *Science* **279**, 548.

Importance of pore length and geometry in the adsorption/desorption process: a molecular simulation study

M.A. Balderas Altamirano*^{1, 2}, S. Cordero¹, R. López-Esparza^{2, 3}, E. Pérez², A. Gama Goicochea²

¹Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, D. F., México.

²Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

³Departamento de Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México.

* Corresponding author. Email: nyfg@xanum.uam.mx, miguelangel.balderas@gmail.com

Abstract

Discrete potentials can describe properly the liquid vapor boundary that is necessary to model the adsorption of gas molecules in mesoporous systems with computer simulations. Although there are some works in this subject, the simulations are still highly time - consuming. Here we show that an efficient alternative is to use the three - dimensional Ising model, which allows one to model large systems, with geometries as complex as required that accurately represent the liquid vapor boundary. In particular, we report molecular simulations of cylindrical pores of two different geometry, using a discrete potential. The effect of the length of the pore in the hysteresis loop for a finite pore and infinite one is studied in detail. Lastly, we compare our predictions with experimental results and find excellent agreement between the area of the hysteresis loop predicted for the finite pore and that found in adsorption/desorption experiments.

Keywords

Gas Absorption; Mesoporous Structures; Hysteresis Loop; Ising Model

1. Introduction

Mesoporous materials have become important in different areas of modern science and industry. For example, there is ample research on separation, capture and storage of gases such as CO₂ [1], hydrogen [2] and nitrogen [3]; their potential applications appear in electrochemical capacitors [4]; drug carriers [5, 6]; biological applications [7, 8] and nanofluidics [9] to name but a few. These applications offer exiting new opportunities for scientists to develop new strategies and techniques for the synthesis and additional applications of these materials. Physical adsorption of fluids confined in narrow pores is used

to characterize micro and mesoporous materials and to study their phase transitions.

The area of a surface is a key property to take into account when studying the effectiveness of catalytic materials. A typical route to characterize the surface are is using gas adsorption; this technique consists of adding vapor molecules to a material, and when the pressure is increased an adsorption isotherm can be obtained. By reversing the process one gets a desorption line, and a hysteresis loop is usually found. The hysteresis loop has been explained in terms of not well understood factors, such as meniscus formation, cavitation, etc. One important aspect that affects the hysteresis loop is the structure of the solid on which adsorption occurs.

According to the literature, there are basically three kinds of pore structures that are capable of explaining the appearance of the hysteresis loop: independent pore, ordered and disordered pore network. Independent pores are simple structures like the cylindrical pore and the so-called ink bottle pore. The ordered pore network is a more complex system, which can be represented as a connection of independent pores, and finally the disordered pore networks are pores structures of complex nature [10].

The tools typically used to study adsorption in mesoporous structures is through the development of new materials, and more recently with computer simulations. The experimental work has increased since the findings of materials like the MCM41 [11], SBA15 [12], and SBA-16 [13], which represent pore structures similar to the cylindrical pore and the ink bottle pore. However, it has become necessary to perform also molecular simulations so that one can have total control over the variables that affect the adsorption

process, for example in cylindrical pores by density functional theory [14], Monte Carlo [15] and molecular dynamics simulations [16], mostly using continuous potentials. These potentials can be an accurate representation of the adsorption process, but the computing time they require to solve the systems can be exceedingly long in large systems. An alternative to these methods is the three – dimensional (3D) Ising model, which is a discrete potential and therefore it requires less time to solve the motion of particles under its influence, thereby allowing one to model large pore structures with complex geometries. Some authors have applied the 3D Ising model to the study of adsorption on complex structures, such as Edison et al. [17], who considered a carbon slit and simulated the hysteresis loop adding an anisotropic point in the system. Naumov et al. [18], added roughness to a cylindrical pore, while Pasinetti et al. [19], modeled the adsorption in a one dimensional channel.

In this work, we report molecular simulations of a finite and infinite cylindrical pores using a discrete, 3D Ising potential, and compare our predictions with experimental adsorption isotherms. This article is organized as follows: In the section 2 we describe the methodology of the Ising model. Also, the details of the cylindrical solid are presented. In section 3, we report the isotherms of two kinds of pore, finite and infinite at different lengths and compare the results with experimental isotherms. The conclusion can found in part 4.

2. Methodology

We performed Monte Carlo simulations using the Grand Canonical ensemble (meaning constant volume, V , temperature, T , and chemical potential of the bulk fluid, μ) to describe the adsorption process in both types of cylinders (finite and infinite). In the simulations we

have a cage with positions, each position represent a solid or a position available to be filled with fluid. This model assumes that the kinetic energy of the gas particles is constant and one only has to calculate the potential energy. Initially, we define the solid structure and then we ask the system if a given site can be occupied by a fluid particle. The criterion to accept or reject a molecule, is according to a Monte Carlo simulation.

The discrete potential used in these simulations is [20]:

$$H = -J \sum n_i n_j t_i t_j - \mu \sum n_i t_i - \gamma J \sum [n_i t_i (1 - t_j) + n_j t_j (1 - t_i)] \quad (1)$$

where $n_i = 0, 1$ is the fluid occupation variable, and t_i is the solid occupancy variable, representing whether the site i is occupied by the solid ($t_i = 0$) or available for the fluid ($t_i = 1$). The first sum takes into account the interaction between the fluid particles, J is the fluid-fluid interaction; the second sum counts the μ (chemical potential) contribution to the system. The third term takes into account the attractive interactions between the fluid particles and the solid surface; the parameter γ rescales the J value to represent different attractions in the solid pore. The double summations run over all of the distinct nearest neighbor pairs. N is the total number of sites available to be filled with fluid. To model the solid pore we define which sites belong to the solid and which can be filled with fluid. We fixed the width of the solid walls so that their thickness is equal to the size of two molecules. In the filling and emptying processes, we choose μ so that the resulting adsorption of molecules is near zero, then it is increased gradually at $\Delta\mu=0.01$ intervals. At each μ one obtains a configuration, which is then used for the next value of μ , until a full adsorption isotherm is obtained. The program

stops when all the fluid positions inside the cylindrical pore are filled with fluid. Then the μ potential is gradually reduced at the same rate, until the pore is empty. The number of attempts to insert or remove particles where $10^4 \times N$ where N is the number of particles in the system. Throughout this work reduced units are used: $U^*=U/kT_c$, $\rho^* = N/N_{\text{total}}$, and $\mu^* = \mu/kT_c$. T_c is the critical temperature which corresponds to 127 K for N_2 . N_{total} is the total number of sites that we can filled with vapor, this variable is the relative density of the fluid. The J variable is chosen equal to 0.7447 [21, 22], and the parameter y was taken as 2.0 [23, 24].

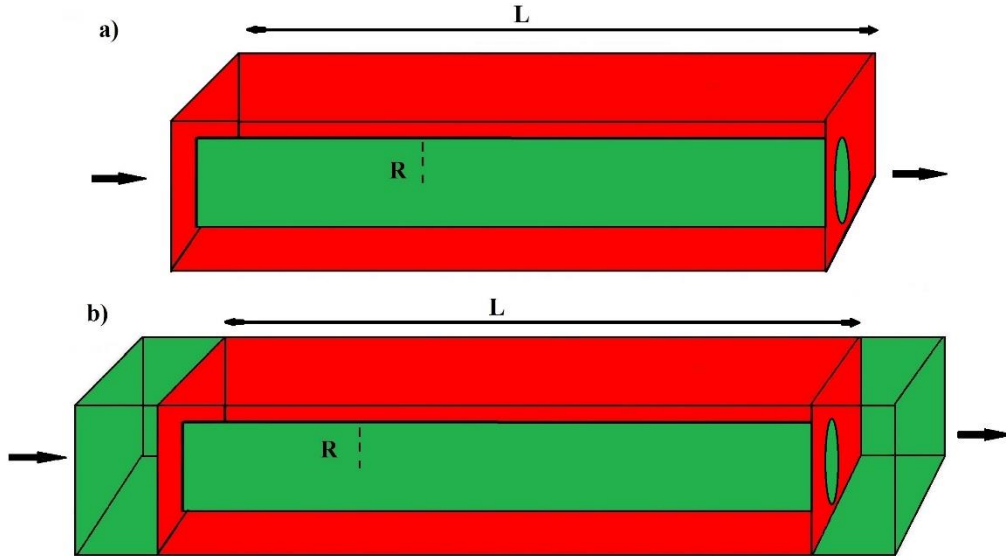


Figure 1. Infinite a) and finite b) cylindrical pores modeled in this work. In *Fig. 1a* the cylindrical pore does not have sites available for the vapor particles at the ends of the cylinder, and periodic boundary conditions PBC are imposed on those ends. In *Fig. 1b* (finite pore) we show the pore with a vapor space left to represent the liquid vapor interface, shown in green. The arrows indicate the PBC in the pore. R is the cylindrical radius and L the length of the pore. In green is shown the free space to be filled with molecules and the red color represents the solid particles.

The a) infinite and b) finite cylindrical pores used in our simulations are shown in *Fig. 1*. In it one sees that the difference between two structures are the ends of the pores. In the a) pore, we have

periodic boundary conditions PBC, and in the second case b) we have a slice of space added to simulate the vapor - liquid interface, but PBC are also enforced at the ends of the simulation box. Various lengths of the pores were modeled: 180, 108, 36, 12 and 2.4 nm. The radius R in all cases was 2.1 nm. The area available for adsorption is equal for both pores shown in *Figure 1*, so that valid comparisons can be made.

3. Results and discussion

Some of the factors that influence the hysteresis loop in mesoporous systems are the temperature, the nature of the sorbate and the geometry of the pore structure. In the literature one finds many reports varying the radius of the pore, but there are no studies to the best of our knowledge on the effect of the length of the pore during adsorption and desorption processes, which are crucial to understand the hysteresis loop properly. We start by reporting the effect of cylinder length in finite and infinite cylindrical pores.

3.1 Influence of cylinder length and pore geometry on the hysteresis loop

To characterize the length of a cylindrical pore during adsorption isotherms, we constructed cylindrical pores with a radius of 2.1 nm in all the cases. The infinite pore simulations are reported in *Figure 2*. All the isotherms obtained have a “knee” in their relative density at the same value: $P/P_0 \sim 0.25$ of relative pressure, which signals the monolayer formation. We also see in *Figure 2*, that the adsorption isotherms fall all on the same curve, except at the 2.4 nm of pore length. Notice also that if the length of the mesopore is increased, the width of the hysteresis loop is reduced.

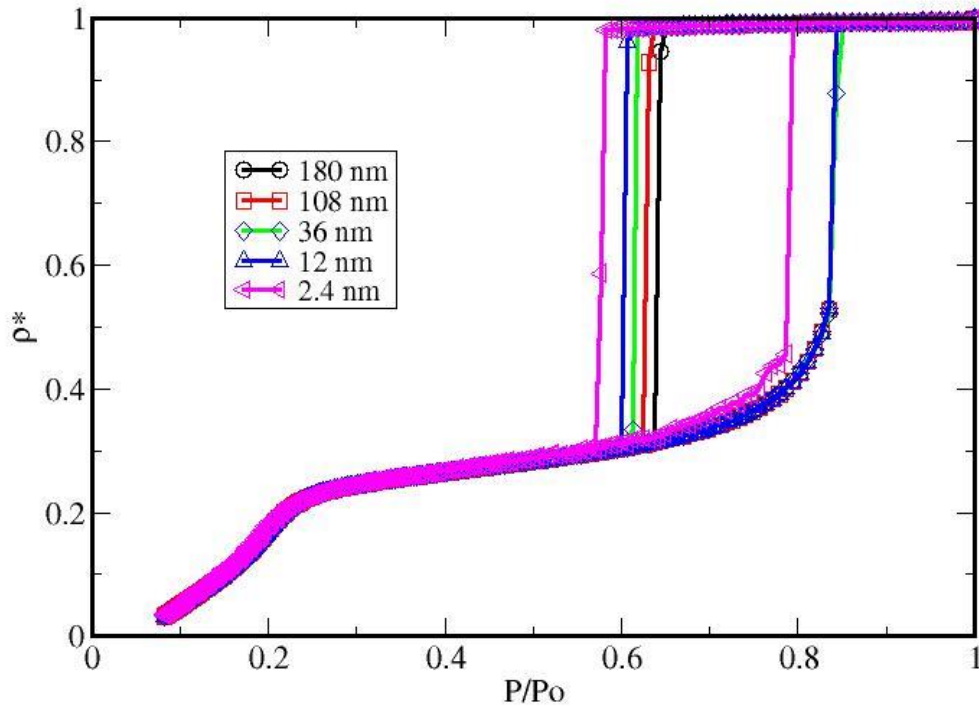


Figure 2. Adsorption/desorption isotherms for the infinite cylindrical pore at different pore's length. The density ρ^* is plotted vs the relative pressure (P/P_o). See *Figure 1a*) for the geometry of the pore.

In *Figure 3* we show the adsorption/desorption isotherms for a finite cylindrical pore, which has a vapor gap at the ends of the pore. As the pore length is increased, the width of the hysteresis loop increases also, in sharp contrast with the trend found for infinite pore (see *Figure 2*). The adsorption isotherm is almost the same in all cases, except for the pore with the smallest length (12 nm), as occurs also for the infinite pore. Also, there appears the “knee” signaling the monolayer formation at relative pressure equal to 0.25, as found in *Figure 3*. Although the adsorption isotherm fall more or less on the same curve, in the reversed process one sees a slight difference between the desorption isotherms, as shown in the inset in *Figure*

3. If the length of the pore is increased, the width hysteresis loop increases too; this means that more energy is required to desorb fluid molecules from the surface.

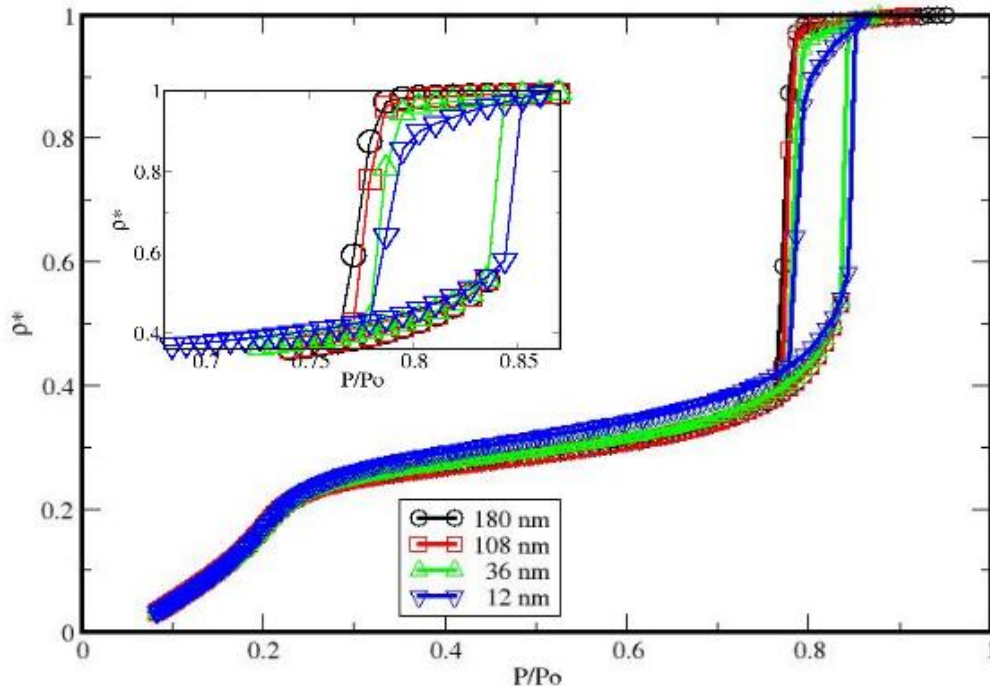


Figure 3. Adsorption/desorption isotherms for the finite cylindrical pore at different pore length. The inset is an amplification of the hysteresis loop results. (See also *Figure 1b*).

The results shown in *Figures 2* and *3* show that when the pore length is increased, more molecules are adsorbed, which in turn increases the energy necessary to desorb particles from the fluid in the reverse process; this is the reason for the hysteresis loops seen in both figures. The differences between the hysteresis loop of the finite pore structures are rather poor, as shown in *Figure 3*. The inset in this figure shows just how small these differences are. The space gaps at both ends of the finite cylindrical pore (see *Figure 1b*) make up a region for vapor – liquid coexistence, which makes it energetically more favorable to desorb particles than for the infinite pore case.

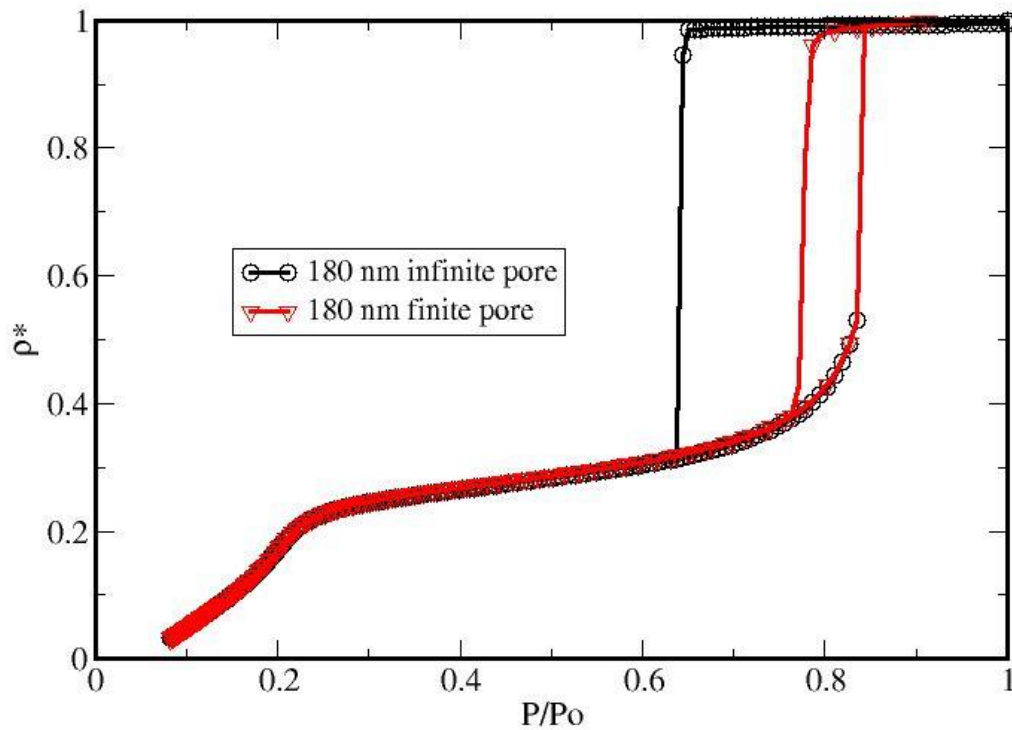


Figure 4. Comparison of the adsorption/desorption isotherms of the finite and infinite pores, at largest values of the cylindrical length. Notice the hysteresis loop is enhanced in the so-called infinite pore.

As is depicted in *Figure 4*, the width of the hysteresis loop is considerably larger for the infinite pore than that in the finite pore. This difference can be understood in terms of the vapor interface that forms at the ends of the finite pore, while in the infinite pore there is only fluid, hence one expects a greater hysteresis loop primarily because of the condensate formation. By contrast, in the finite case there are interfaces at the ends of the cylinder, so the sorbate molecules can interact with vapor molecules at such interfaces which requires less energy for desorption, thereby reducing the total free energy of the system. Also, one

must bear in mind that actual pores are never infinite in the sense of *Figure 1(a)* and resemble more the geometry in *Figure 1(b)*.

3.2 Comparison with experimental results

To test the usefulness of the 3D Ising model to reproduce experimental adsorption/desorption isotherms, we have compared our results with those reported by Ojeda et al. [25] for the N₂ adsorption in silica mesopore systems, at radii from 4 nm to 6 nm. We computed the area of the hysteresis loops in *Figure 4* and also those reported in [25]; these results are listed in Table I. The agreement between the hysteresis area predicted for the finite pore and the experimental results is remarkable, especially given the simple nature of the model and the geometry, while the experiments were performed on highly complex structures. By contrast, the area of the hysteresis loop found for the infinite pore is more than 400 % larger than the one found in the experiments of Ojeda et al. [25]. Therefore, one must be careful when using overly simplified geometries in models of pores solved through computer simulations.

Table I. Comparison of the area of the hysteresis loop, shown in reduced units.

Infinite pore	Finite pore	Experimental (ref. [25])
0.131	0.033	0.030

Lastly, there is also something to be said about the effects of finite size, which are unavoidable in any computer simulation. As seen in *Figures 2 and 3*, the adsorption

isotherms for both infinite and finite pores of the smallest length (2.4 nm and 12 nm, respectively) are somewhat larger than those for larger pores. However, as the length of the pores is increased the isotherms tend to fall on the same curve, meaning that the limiting behavior has been reached and that finite size effects are minimal. The longer time required to perform simulations with these larger pores can be more than compensated with the computational efficiency of the Ising model.

4. Conclusions

In this work we report Monte Carlo simulations of finite and infinite cylindrical pores at various lengths, to obtain adsorption/desorption isotherms, using the 3D Ising model. The difference between those types of pores is the absence or presence of a slice of space at the ends of the cylinder. In the case of the so called infinite pore, PBC were imposed directly on the faces perpendicular to the axis of the cylinder, hence its name. For the finite pore a space with vapor was added at each end, and the PBC were applied. The reason for modeling both types lies on the fact that while most simulations on this topic use the infinite cylindrical pore, we argue that pores found in nature can be more appropriately and simply modeled with a finite pore. We have explored the consequences that those geometrical shapes have on measurable properties, such as adsorption and desorption of simple gases. The results show that while the trends are qualitatively similar, there are important differences between the isotherms of infinite and finite pores, particularly in regard to the width hysteresis loop, being smaller for the latter. It is argued that this phenomenon is a consequence of the existence of a vapor phase in the spaces added at the ends of the finite cylindrical pore, where it is energetically less costly to remove gas particles when the chemical potential is reduced, to yield the desorption curve.

Our predictions were compared with experimental adsorption/desorption curves taken from the literature, and good agreement was found between the area of the hysteresis loop predicted for the finite pore and the experiments, while the area of the hysteresis loop of the infinite pore turned out to be more than 400% larger than in experiments. A finite size effect is found for the smallest length in each pore, which disappears as this length is increased. For the case of the infinite pore we find that as the length of the pore is increased the width of the hysteresis loop is reduced, while the opposite trend is found for the finite pore. These are also a consequence of finite size, becoming less pronounced as the length of the pore and the size of the simulation box are increased. We expect this work to be useful for research on more complex geometries that include region of vapor – liquid coexistence, with more sophisticated interaction models.

Acknowledgements

M.A. Balderas Altamirano thanks Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) for its hospitality and facilities to carry out this project, and COMECYT for financial support. R. López-Esparza acknowledges the hospitality of the Polymer Group at UASLP, and thanks Universidad de Sonora for sabbatical support. Authors thanks to Ocotillo UNISON computer cluster for calculation time.

References

- [1] Belmabkhout Y., Serna-Guerrero R., Sayari A., (2009) Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperatura and high pressure. 1: Pure CO₂ adsorption, *Chemical Engineering Science* 64, 3721.
- [2] Thomas K. M. (2007), Hydrogen adsorption and storage on pore materials, *Catalysis Today* 120, 389.

- [3] Gor. Y. G., Thommes M., Cychosz K. A., Neimark A. V., (2012) Quenched solid density functional theory method for characterization of mesopore carbons by nitrogen adsorption, *Carbon* 50, 1583.
- [4] Korenblit Y., Rose M., Kockrick E., Borchardt L., Kvit A., Kaskel S. and Yushin G., (2010), High-Rate Electrochemical Capacitors Based on Ordered Mesopore Silicon Carbide-Derived Carbon, *ACSNANO* 4(3), 1337.
- [5] Hu Y., Zhi Z., Zhao Q., Wua Ch., Zhao P., Jiang H., Jiang T., Wang S., (2012) 3D cubic mesopore silica microsphere as a carrier for poorly soluble drug carvedilol, *Micropore and Mesopore Materials* 147, 94.
- [6] Qian K. K. and Bogner R. H. (2012) Application of Mesoporous Silicon Dioxide and Silicate in Oral Amorphous Drug Delivery Systems, *J. Pharm. Sci.* 101(2) 444.
- [7] Zhang M., Wu Y., Feng X., He X., Chen L. and Zhang Y. (2010), Fabrication of mesoporous silica-coated CNTs and application in size-selective protein separation, *J. Mater. Chem.* 20, 5835.
- [8] Fauré N. E., Halling P. J., and Wimperis S. (2014), A Solid-State NMR Study of the Immobilization of α -Chymotrypsin on Mesoporous Silica, *J. Phys. Chem. C* 118,1042.
- [9] Faustini M., Vayer M., Marmiroli B., Hillmyer M., Amenitsch H., Sinturel Ch. and Grosso D. (2010), Bottom-up Approach toward Titanosilicate Mesoporous Pillared Planar Nanochannels for Nanofluidic Applications, *Chem. Mater.* 22, 5687.
- [10] Nguyen PTM, Do DD, Nicholson D. (2013). Simulation study of hysteresis of argon adsorption in a conical pore and a constricted cylindrical pore. *Journal of Colloids and Interface Science* 396, 242.
- [11] Kruk M., Jaroniec M. and Sayari A. (1997) Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves to Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements.

Langmuir 13, 6267.

[12] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F. Stucky G. D. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* 23, 5350.

[13] Sarkisov VL, Monson, P. (2001) Modeling of Adsorption and Desorption in pores of simple geometry using molecular dynamics. *Langmuir* 17, 7600.

[14] Jagiello, J.; Thommes, M., Carbon, (2004), Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂ and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions 42, 1227.

[15] Vishniakov, A, Neimark, AV, (2001) Studies of liquid vapor equilibria, criticality and spinodal transitions in nanopores by the gauge cell monte carlo simulation method. *J Phys Chem B*. 105, 7009.

[16] Carr, R.; Comer, J.; Ginsberg, M.D.; Aksimentiev, A, (2011) Microscopic Perspective on the Adsorption of a Heterogenous Surface, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 14, 1804.

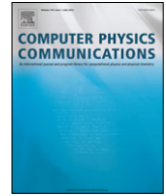
[17] Edison, J.R., Monson, P.A., (2009) Modeling relaxation processes for fluids in porous materials using dynamic mean field theory: an application to partial wetting. *J Low Temp Phys*, 157,395.

[18] Naumov, S., Rustem, V., Karger, J. Monson, P.A., (2009), Understanding adsorption and desorption processes in mesoporous materials with independent disordered channels. *Phys Rev E*, 80, 031607.

[19] Pasinetti, P.M., Riccardo, J.L.; Ramirez-Pastor, A.J., *Physica A*, **2005**, Lattice gas modeling of adsorption on nanotube bundles at criticality, 355, 383.

[20] Woo HJ, Porcheron, F, Monson PA (2004), Modeling desorption of fluids from disordered mesoporous materials, *Langmuir* 20, 4743.

- [21] Vishniakov, A, Neimark, AV, (2003) Monte Carlo Simulation Test of pore blocking effects, *Langmuir* 19, 3240.
- [22] Ravikovitch, P.I.; Wei, D.; Haller, G.L.; Neimark, A.V. (1997) Evaluation of Pore Structure Parameters of MCM41 Catalyst Support by Means of Nitrogen and Argon Adsorption *J. Phys. Chem. B.* 101,3671.
- [23] Ravikovitch, P.I.; Neimark, A.V., (2002) Density Functional Theory of Adsorption in Spherical Cavities and Pore size Characterization of Templated Nanoporous Silicas with Cubic and three Dimensional Hexagonal Structures, *Langmuir*, 18, 1550.
- [24] Newman, M.E.J., Barkema, G.T.; *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford University Press, 1999, New York, USA.
- [25] Ojeda, ML., Esparza S., Campero M.A., Cordero, S., Kornhauser, L., Rojas, F. (2003) On comparing BJH and NLDFT pore size distributions functions determined from N₂ sorption on SBA 15 substrata, *PCCP* 5, 1859.



The role of the dissipative and random forces in the calculation of the pressure of simple fluids with dissipative particle dynamics



A. Gama Goicochea*, M.A. Balderas Altamirano, J.D. Hernández, E. Pérez

Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón 64, 78000, San Luis Potosí, SLP, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 September 2014

Accepted 6 November 2014

Available online 15 November 2014

Keywords:

Viscous forces

Stochastic forces

Fluctuation–dissipation theorem

Dissipative particle dynamics

ABSTRACT

The role of viscous forces coupled with Brownian forces in momentum-conserving computer simulations is studied here in the context of their contribution to the total average pressure of a simple fluid as derived from the virial theorem, in comparison with the contribution of the conservative force to the total pressure. The specific mesoscopic model used is the one known as dissipative particle dynamics, although our conclusions apply to similar models that obey the fluctuation–dissipation theorem for short range interactions and have velocity-dependent viscous forces. We find that the average contribution of the random and dissipative forces to the pressure is negligible for long simulations, provided these forces are appropriately coupled and when the finite time step used in the integration of the equation of motion is not too small. Finally, we study the properties of the fluid when the random force is made equal to zero and find that the system freezes as a result of the competition of the dissipative and conservative forces.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Current research in soft matter systems requires of increasingly sophisticated computational tools to solve accurately models with large number of particles and complex interactions in the shortest possible time, so that the predictions can be used to interpret experimental trends, test effective theories and design new materials [1]. There are important reasons that have made of computer simulations the successful tools that they are today, among which are the fact that the interactions in many-body systems can be solved almost exactly, while most analytical theories must rely on approximations [2]. Additionally, one has total control over the thermodynamic and physicochemical conditions of the simulations, which is hardly achieved in most experiments. One of the most successful techniques used in the past decade or so for the modeling of complex fluids at the coarse-grained level is the so called dissipative particle dynamics (DPD) method [3,4]. The model consists of three different types of forces that act between pairs of particles, namely a conservative force which is responsible for the thermodynamic properties of the fluid, and dissipative and random forces that are coupled in a way that keeps the temperature constant [4]. The forces are central and obey Newton's third law, which

leads to the local and global conservation of momentum. This aspect of DPD is very useful when modeling situations where hydrodynamic modes may play a leading role [5] because such modes are conserved, which is not necessarily the case when other types of dynamics with viscous and Brownian forces are used [6].

DPD has shown to be successful for the study of the properties of polymer blends [7], complex fluids under confined geometries [8], systems of biological [9] or industrial [10] interests, and for the prediction of properties of fluids under the influence of external stimuli such as steady flow [11], pH [12], or temperature [13]. In view of the numerous examples where DPD has been used to predict correctly the behavior of soft matter systems it is important to review some of the assumptions of the model. The purpose of this work is to determine quantitatively the extent to which the viscous and stochastic forces in DPD perturb the dynamics of the system through their contribution to the total pressure of the fluid via the virial theorem, in comparison with the contribution of the conservative force. This has not yet been tested explicitly and a quantitative understanding of this aspect is necessary before a fully satisfactory knowledge of DPD can be achieved.

2. The DPD model

The statistical mechanical basis of DPD was laid out in the work of Español and Warren [4]; following the original proponents of DPD [3] they modeled the dissipative force (F_{ij}^D) and the random

* Corresponding author.

E-mail address: agama@alumni.stanford.edu (A. Gama Goicochea).

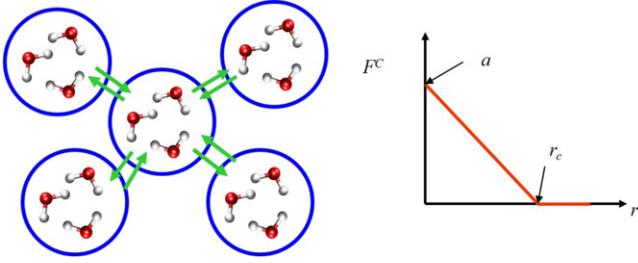


Fig. 1. Schematic representation of the magnitude of the conservative DPD force (F^C). The image on the left represents a coarse-graining degree equal to three water molecules per DPD bead, while the one on the right is the spatial dependence of such force for a simple homogeneous fluid, see Eq. (8).

force (\mathbf{F}_{ij}^R) as

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma \omega^D(r_{ij}) [\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}] \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (1)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma \omega^R(r_{ij}) \xi_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (2)$$

where $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$; \mathbf{r}_{ij} is the relative position vector between particles i and j , σ is the noise amplitude, γ is the viscous force amplitude and $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ is the relative velocity between the particles, with $\xi_{ij} = \xi_{ji}$ being random numbers with Gaussian distribution between 0 and 1, and unit variance. These numbers obey the following relations [14]:

$$\langle \xi_{ij}(t) \rangle = 0 \quad (3)$$

$$\langle \xi_{ij}(t) \xi_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t'). \quad (4)$$

The weight functions ω^D and ω^R must be related as

$$\omega^D(r_{ij}) = [\omega^R(r_{ij})]^2, \quad (5)$$

while the constants in Eqs. (1) and (2) must obey the equality

$$k_B T = \frac{\sigma^2}{2\gamma} \quad (6)$$

for the equilibrium probability distribution function of DPD to be the canonical distribution function [4]; k_B is the Boltzmann constant and T the absolute temperature. Although there is in principle no restriction on the spatial dependence of the functions in Eqs. (1) and (2), as long as Eqs. (5) and (6) are obeyed, it is customary to choose them *only* for computational convenience as equal to:

$$\omega^R(r_{ij}) = \max \left\{ \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c} \right), 0 \right\}. \quad (7)$$

In addition to the viscous and random forces presented in Eqs. (1) and (2), respectively, there is a conservative force in the DPD model, given by the following equation:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c} \right) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (8)$$

with all three forces (Eqs. (1), (2) and (8)) becoming zero when $r_{ij} > r_c$. The factor a_{ij} in Eq. (8) represents the strength of the conservative force between particles i and j , and accounts for all the thermodynamic properties of a pure DPD fluid [14]. Eq. (8) represents the local excluded volume interactions of the fluid, see Fig. 1, and although it allows for particle–particle overlap, this does not occur in practice because the factor a_{ij} in Eq. (8) is proportional to $k_B T / r_c$, which is very large (~ 78 for coarse-graining degree equal to 3, in reduced DPD units) and the overlapping of particles is therefore thermodynamically unfavorable [15].

The physical meaning of the viscous and Brownian forces is similar to that in other types of dynamics with dissipative forces such as Langevin [16] or Brownian dynamics [17], with the important

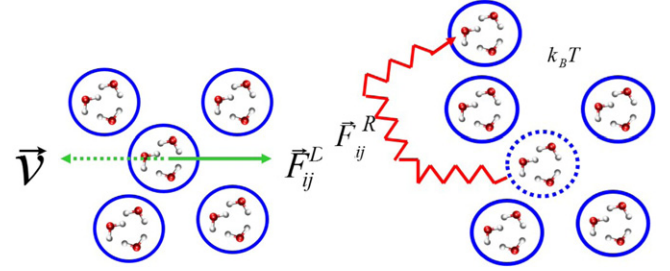


Fig. 2. The left image represents the viscous force (F^D) acting in the collision of two DPD particles with relative velocity v while the right image is a schematic representation of the Brownian motion (F^R) between any two particles, at a given temperature T . The circles are the DPD beads, which in the present work represent the volume of three water molecules. Provided here only for illustrative purposes. See text for details.

exception that, by definition, Eqs. (1) and (2) obey explicitly Newton's third law of motion, whereas that is not the case with other comparable models [6]. Fig. 2 illustrates schematically the competition and cooperation between the forces given by Eqs. (1) and (2).

If the forces defined in Eqs. (1) and (2) are coupled so that Eqs. (5) and (6) are fulfilled, then the DPD system is assured to evolve to an equilibrium state with probability distribution defined by a fixed particle number (N), at the given volume (V) and temperature (T), i.e. by the canonical distribution function [4]. Additionally, all three forces (Eqs. (1), (2) and (8)), have short range, which allows one to use large finite time steps when solving the equation of motion of the particles in numerical simulations. This fact, coupled with the coarse-graining procedure involved in the calculation of the conservative force parameter between any pair of particles i and j , a_{ij} (see Eq. (8)), make of DPD a mesoscopic scale model. There is a well-established algorithm to obtain these conservative force parameters [14] for molecules with specific chemical structure. Also, their dependence with temperature has been developed and tested successfully for the prediction of the interfacial tension and scaling properties of binary mixtures of immiscible fluids [13], but those topics are beyond the scope of the present work.

3. The virial theorem in the DPD model

One of the most frequently used routes to calculate the equation of state of complex fluids with computer simulations is the so-called virial theorem method [2]. The pressure is obtained from

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{j>i} \bar{\mathbf{F}}_{ij} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{ij} \right\rangle, \quad (9)$$

where ρ is the number density, $\bar{\mathbf{F}}_{ij}$ is the sum of forces (1), (2) and (8), and the brackets represent the time average. The first term on the right-hand side of Eq. (9) is the kinetic energy contribution to the total pressure, which is just the ideal gas contribution. The second term on the right-hand side of Eq. (9) is the so-called “excess pressure” [2], which contains all the effects of the non-ideal interactions. Essentially all works on DPD use only the conservative force when calculating the pressure of the fluid through Eq. (9), assuming that the dissipative and random forces do not contribute. When that is the case Groot and Warren [14] have shown that a pure DPD fluid obeys the following equation of state:

$$P = \rho k_B T + \alpha \rho^2, \quad (10)$$

which is valid for $\rho > 2$, α is a constant found numerically to be $\alpha = 0.101 \pm 0.001$, and a is the value of the conservative force constant, see Eq. (8) [14]. However, when the thermostat (dissipative and random) forces were included in the calculation of the

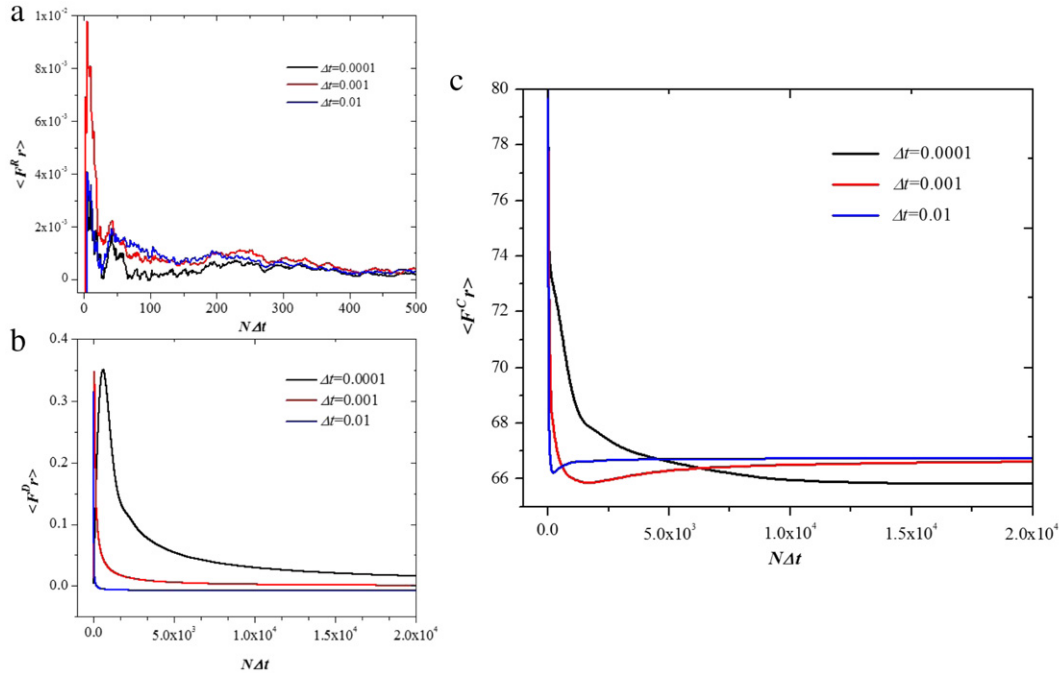


Fig. 3. (a) The virial contribution of the random and (b) dissipative forces to the pressure, see Eq. (9) for a DPD simple fluid as a function of time, for three choices of the integration time step. (c) The virial contribution of the conservative force with constant $a_{ij} = 78.3$. The fluid is made up of 3000 identical particles in a cubic box with volume $V = 10 \times 10 \times 10$. All axes are shown in reduced DPD units.

pressure via Eq. (9), Groot and Warren [14] found differences of about 0.7% with respect to the case when only the conservative force was considered in (9), without providing reasons for this admittedly small but measurable difference. Here we provide mathematical and computational arguments to determine when one can use only conservative forces when using Eq. (9) for the calculation of the pressure.

Let us start by considering the contribution of the random force, Eq. (2), to the pressure in Eq. (9). Using the fact that the weight function $\omega^R(r_{ij})$, Eq. (7), has an upper bound equal to 1 and is never negative, and that the maximum correlation length between any two given particles is $r_{ij}^{\max} = r_c$ one can write the virial contribution of the random force as follows:

$$0 \leq \left\langle \sum_{j>i} \vec{F}_{ij}^R \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle \leq \frac{\sigma r_c}{4t_{\text{Tot}}} \sum_{j>i} \int_0^{t_{\text{Tot}}} dt \xi_{ij}(t) \quad (11)$$

where t_{Tot} is the total simulation time. For a sufficiently large value of t_{Tot} , and using the properties of the random numbers ξ_{ij} given by Eqs. (3) and (4) the integral in the inequality (11) can be made as small as needed, and we arrive at conclusion that the Brownian force does not contribute to the total pressure of the system, given by Eq. (9). For the evaluation of the contribution of the dissipative force, Eq. (1), to the pressure it is important to emphasize that this force depends on the relative velocity between the pair of particles colliding. Then, its contribution to the pressure can be written as

$$\left\langle \sum_{j>i} \vec{F}_{ij}^D \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle = -\frac{\gamma}{t_{\text{Tot}}} \sum_{j>i} \int_{r_{ij}(0)}^{r_{ij}(t_{\text{Tot}})} dr_{ij} \omega^D(r_{ij}) r_{ij}, \quad (12)$$

which also tends to zero as the simulation time t_{Tot} is increased because the integral in Eq. (12) is bound since the system of particles is a condensed fluid phase; recall from Eqs. (5) and (7) that $\omega^D(r_{ij}) = (1 - r_{ij}/r_c)^2$, for $r_{ij} \leq r_c$. However, it is crucial to have a dissipative force that not only depends on the relative velocity between colliding particles, but that transfers the energy dissipated in such collisions to Brownian motion so that the kinetic energy

is not lost, otherwise the system would eventually freeze. Hence the conditions given by Eqs. (5) and (6) are indispensable for the negligible contribution to the total pressure of the dissipative and random forces in DPD for sufficiently long simulations.

To test (11) and (12) we have performed canonical-ensemble DPD simulations of a simple fluid made up of monomeric, identical particles using a conservative force constant $a_{ij} = 78.3$, see Eq. (8), with dissipative and random force constants equal to $\gamma = 4.5$ and $\sigma = 3$, respectively (see Eqs. (1) and (2)) so that $k_B T = 1$, as stated in Eq. (6), unless stated otherwise. The equation of motion is solved numerically using an adapted form of the velocity-Verlet algorithm [18], for different choices of time step, in cubic boxes of various lengths and particle number so that the density could be fixed at three different values, $\rho = 3, 4$ and 5. Periodic boundary conditions were imposed on all faces of the simulation box. We use reduced DPD units throughout this work, unless stated otherwise.

In Fig. 3 we show the evolution with time of the three DPD virial contributions to the pressure of a liquid made up of 3000 particles in a cubic box with side length $L^* = 10$ and periodic boundary conditions, for three different choices of the time step used in the integration of the equation of motion. Fig. 3(a) corresponds to the random force virial and Fig. 3(b) is the one corresponding to the dissipative force; both are shown to decrease to zero as the time of the simulation is increased, as fully expected from (11) and (12), respectively. However, while the contribution of the dissipative force to the virial decays monotonically as the number of time steps is increased, the random force contribution is somewhat noisy because of its very definition, see Eq. (2), but it quickly becomes negligible. The dissipative force contribution to the virial takes somewhat longer to decay, especially for small time steps. This feature may lead to artifacts in the calculation of the pressure if the total simulation time is not sufficiently long, or if the time step is not big enough. For comparison we have included in Fig. 3(c) the contribution of the conservative force to the virial for the same system, where we observe that a constant value is reached at long simulation time. At the smallest integration time step ($\Delta t = 0.0001$), the conservative force contribution to the virial takes longer to reach its equilibrium value, as expected.

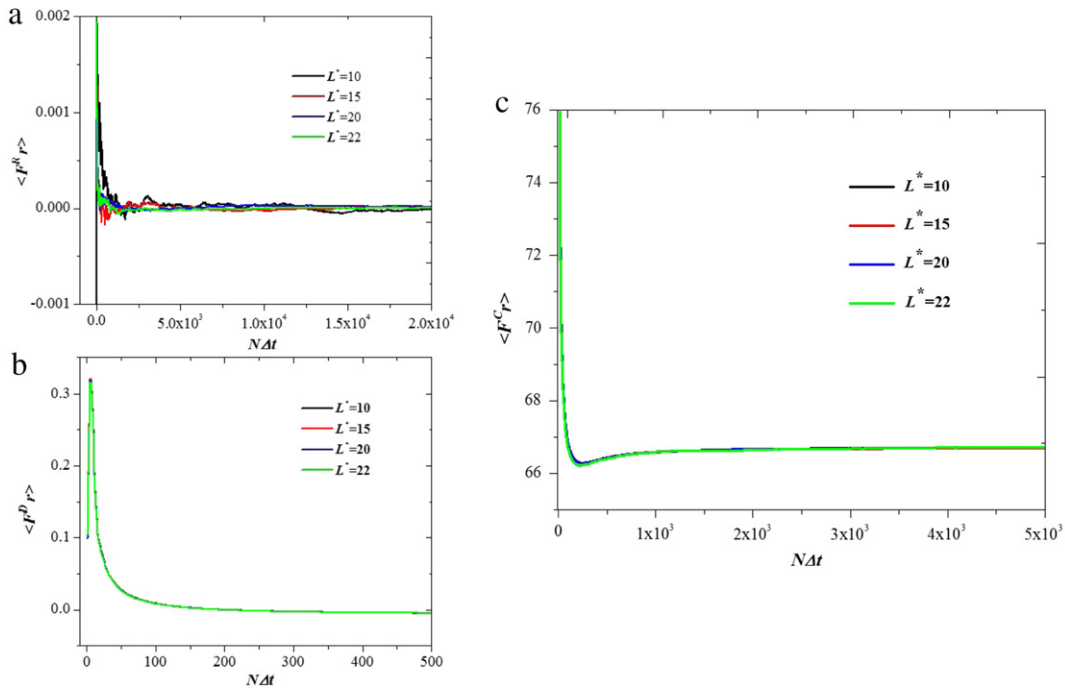


Fig. 4. Effect of the size of the simulation box in the virial contribution of the (a) random, (b) dissipative and (c) conservative forces to the pressure, see Eq. (9) for a DPD fluid as a function of time, for four values of the volume of the cubic box with side length L^* . The conservative force constant is $a_{ij} = 78.3$. The fluid density is kept equal to $\rho^* = 3$ and the integration time step was chosen as $\Delta t = 0.01$ in all cases. All quantities are shown in reduced DPD units.

We have carried out simulations with increasing values of the volume of the box while keeping the density constant ($\rho^* = 3.0$) to check that these general trends do not depend strongly on finite size effects. In Fig. 4 we show the virial contribution of the three different types of DPD forces to the virial for four different volumes of the cubic simulation box, fixing the integration time step at the largest value shown in Fig. 3, namely $\Delta t = 0.01$. All average virial contributions converge quickly to their equilibrium values as the box volume increases. Comparison of Fig. 4 with Fig. 3 shows that the influence of finite size effects is much weaker than the choice of time step on the average contribution of the DPD forces to the virial theorem, which is not surprising since the forces are short ranged. Figs. 4(a) and (b) show also that the average virial contribution to the pressure from the random and dissipative forces, respectively, is essentially zero for long simulations, as shown in Figs. 3(a) and (b) when $\Delta t = 0.01$.

The balance between the dissipative force and the random force makes the DPD thermostat one of the most stable ones, particularly for applications to non-equilibrium simulations [19]. Most DPD works assume that the strength of the frictional and Brownian forces is small enough so that they have negligible influence on the dynamics of the system, but this has not been explored. To determine the extent to which the strength of the frictional and random forces introduces artifacts into the equilibrium value of the pressure we have carried out simulations with various values of σ (amplitude of the stochastic force) and γ (strength of the viscous force), while keeping the relation between them fixed, as dictated by the fluctuation–dissipation theorem, i.e., $\sigma^2/2\gamma = k_B T$. The contribution of the three forces to the virial for these cases at the same density ($\rho^* = 3$) can be found in Fig. 5, and because Eq. (6) is always fulfilled the temperature in all cases is equal to one, in reduced units. The case with $\sigma = 1$ and $\gamma = 0.5$ corresponds to a fluid with very little viscosity and Brownian motion, while that with $\sigma = 4$ and $\gamma = 8$ models a very viscous fluid with many Brownian collisions between the particles. In Fig. 5(a) one notices that the least viscous fluid takes longer to reach a vanishing contribution of the random force to the virial, because the thermostat is

too weak to act quickly and requires many collisions between the particles. In such case, if one were to run simulations in blocks of, say, 10^4 time steps as is usually done, there would be a small but finite artificial contribution to the total pressure arising from the random force. For the more viscous types of fluids seen in Fig. 5(a) this is not a problem and the system quickly arrives at the equilibrium. In Fig. 5(b) we show the contribution of the dissipative force to the virial for the same cases seen in Fig. 5(a); although in all cases the contribution of the dissipative force to the virial decays quickly to zero, the case with $\sigma = 1$ and $\gamma = 0.5$ is the one with the smallest contribution, precisely because γ is so small. However, the largest influence of the various values of the strength of the random and dissipative forces is found in the conservative force contribution to the virial, which is the most important one since it is the one used for the calculation of the pressure of the fluid, and it is shown in Fig. 5(c). The contribution of what may be called the weakest thermostat ($\sigma = 1$, $\gamma = 0.5$) takes the longest to arrive at the equilibrium state; in fact, even after 10^5 time steps it has not yet done so. Increasing the “strength” of the thermostat improves the ability of the fluid to reach equilibrium, and in those cases the calculation of the pressure would be free from these artifacts, for sufficiently long simulations. The results shown in Fig. 5 underscore the importance of the careful assessment of the role of viscous and stochastic forces in numerical simulations.

To further illustrate the importance of the fluctuation–dissipation theorem in DPD we performed simulations where the random force was set equal to zero at the beginning of the simulation and the system was allowed to evolve to a state where all the particles’ positions were eventually frozen, yielding an exceedingly small value of the kinetic energy, and therefore of the temperature.

Fig. 6(a) displays the average value of the virial contribution of the conservative force for systems of particles at various densities where the random force was set initially to zero, compared with the equivalent cases where the random force obeys the fluctuation–dissipation theorem, see Eqs. (5) and (6). As the figure shows, a constant value of the virial contribution is achieved, with the value of the frozen system being larger than the one with non-zero

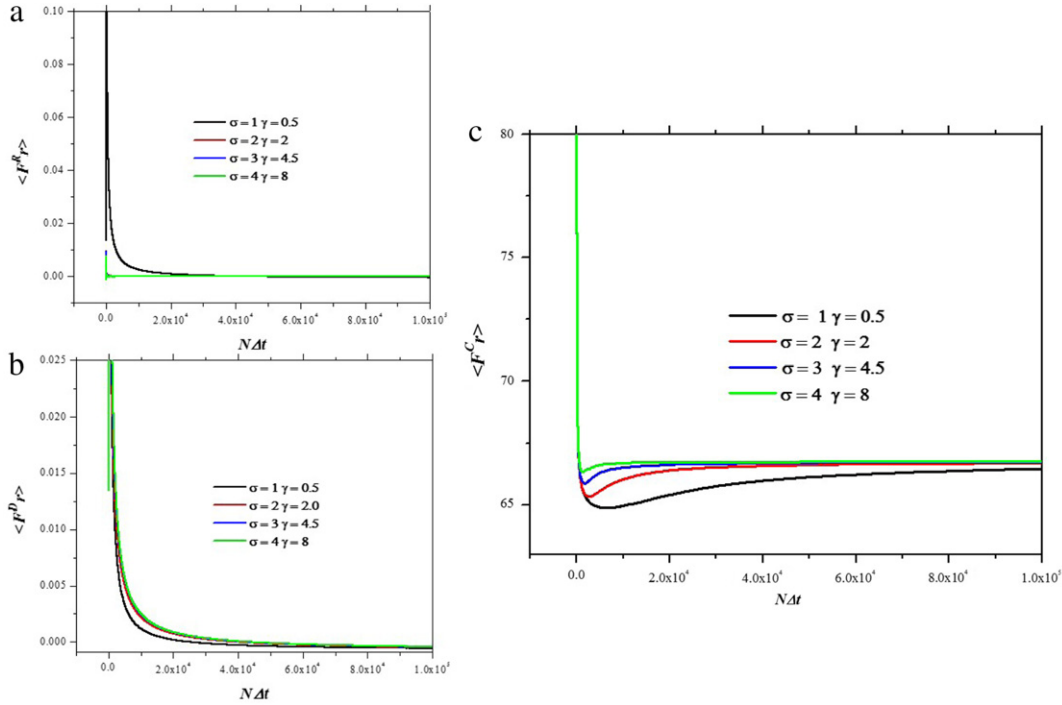


Fig. 5. Effect of varying the strength of the random (σ) and dissipative (γ) forces in the virial contribution of the (a) random, (b) dissipative and (c) conservative forces to the pressure, see Eq. (9) for a DPD fluid as a function of time. In all cases Eq. (6) is obeyed, thus the temperature is always $T^* = 1$. The conservative force constant is $a_{ij} = 78.3$. The fluid density is kept equal to $\rho^* = 3$ and the integration time step was chosen as $\Delta t = 0.001$ in all cases. All quantities are shown in reduced DPD units.

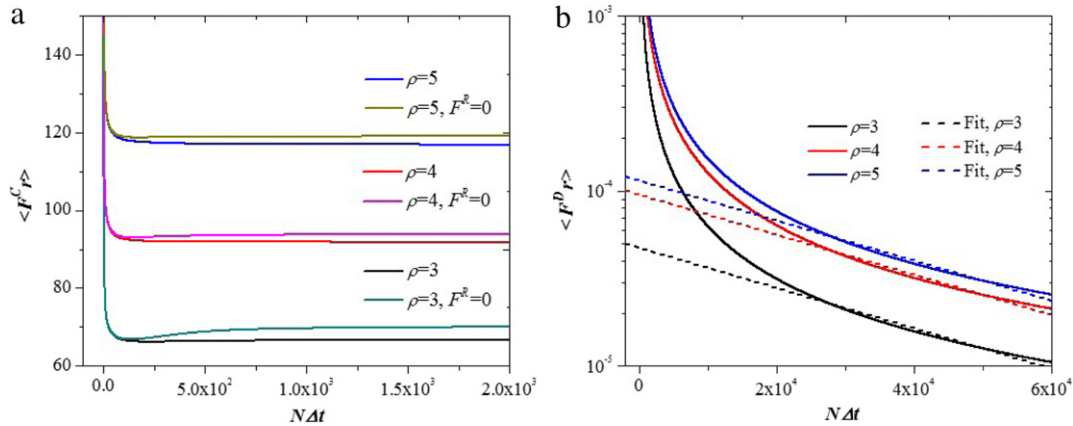


Fig. 6. (a) Comparison between the average virial contribution of the conservative force for a simple DPD fluid obtained with and without the random force in the system, the latter was done by setting $\sigma = 0$, for three different values of the density. (b) Average contribution of the dissipative force to the virial when there is no random force, for the same densities as in (a). The dotted lines are the best fits for the long time tail of the curves to the function $\exp(-t/\tau)$; see text for details. The integration time step was set to $\Delta t = 0.01$ in all cases. Axes are shown in reduced DPD units.

kinetic energy. This is to be expected since the virial theorem establishes that:

$$\left\langle \sum F_{ij}^c \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle = 3VP - 3V\langle KE \rangle, \quad (13)$$

where V is the volume of the simulation box and $\langle KE \rangle$ is the average kinetic energy. Hence, for fluids with particles in motion and $\langle KE \rangle > 0$, the right-hand side of Eq. (13) should yield a lower value of the virial as that compared with frozen systems, where $\langle KE \rangle = 0$, in agreement with Eq. (13) and Fig. 6(a). As the density is increased once notices the difference between the average virial contribution of the frozen and moving systems becomes smaller, which is due to the reduced degrees of freedom of the particles when the density is increased, which in turn reduces the space available for particle displacements and the hence the kinetic energy of the particles. Fig. 6(b) shows the behavior of the average virial contribution of the dissipative force when the frictional force is set to zero for the

same densities as in Fig. 6(a). The inertial decay of the motion of the particles that make up the fluid is shown to be exponentially decreasing. The fluid's viscous force is gradually smaller because the relative velocity of particles colliding is also decreasing since there is no Brownian force to sustain the dissipation. The processes shown in Fig. 6(b) are clearly not any more equilibrium states, rather there is “slowing down” of the particles of the fluid whose correlations are decaying as $e^{-t/\tau}$ with a characteristic decay time given by $\tau = \gamma r_c/a$, where a is the conservative force constant (see Eq. (8)), r_c is the characteristic DPD length, and γ is the effective strength of the dissipative force. The latter cannot be its equilibrium value $\gamma = 4.5$, see Eq. (1), because if there is no frictional force the fluctuation–dissipation theorem ceases to operate in the fluid. Instead, γ is the amplitude of the effective viscosity that the DPD particles experience when they lose their kinetic energy. Therefore the relation $\gamma r_c/a$ can be interpreted as the competition

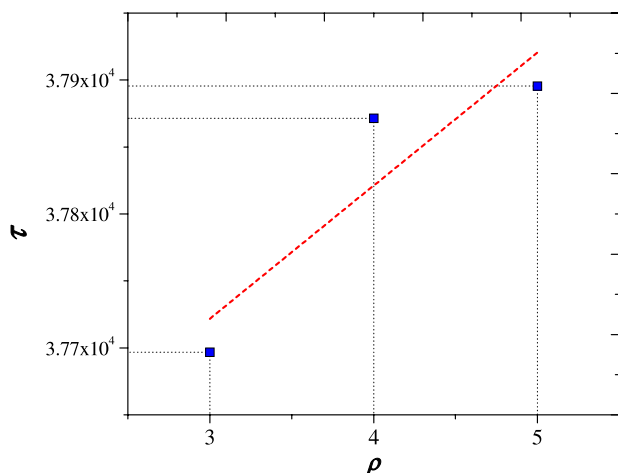


Fig. 7. The characteristic decay time of the average contribution to the virial of the dissipative force, obtained from the best fits in Fig. 6(b), as a function of the density. The dotted line is a linear fit. The integration time step was $\Delta t = 0.01$. The axes are shown in reduced DPD units.

between the viscous force and the conservative force as the fluid is frozen.

The characteristic time extracted from the fits shown in Fig. 6(b), which we have identified as $\tau = \gamma r_c / a$, is shown in Fig. 7 as a function of the density of the DPD fluid and is rather large because it corresponds to a large effective viscosity γ that appears as a result of having removed the random force. Alternatively, the fluid can be thought of as having a very small diffusion-like coefficient, D , behaving as $D \sim 1/\gamma \sim 1/\tau$, and according to the trend seen in Fig. 7, $D \sim 1/\rho$, which is in agreement with the diffusion coefficient predicted earlier [14,20] for a simple DPD fluid with non-zero random force, $D = 45k_B T / 2\pi\gamma\rho r_c^3$. The same general conclusions we have reached here can be obtained if one performs the average in Eq. (9) over an ensemble rather than over time, as it is the case when one carries out Monte Carlo (MC) simulations [21].

4. Conclusions

Coarse-grained simulations that incorporate dissipative forces and Brownian motion like DPD have proved to be very successful tools in predicting the behavior of physicochemical phenomena in complex fluids. A common route to accomplish a thorough understanding in these cases is the detailed knowledge of the equation of state of the model, which requires usually the application of the well-known virial theorem for the calculation of the total pressure of the system, arising from the forces acting in the system. Here we have shown that the dissipation and random forces that make up the DPD model do not contribute to the pressure of

the system and thereby they can be neglected in the prediction of the thermodynamic behavior of complex fluids. However, for this statement to be true the viscous force must be proportional to the relative velocity between colliding particles and, most importantly, such force must be balanced with the Brownian force according to the fluctuation–dissipation theorem. If the latter condition is not met, which occurs for example when there is no random force, the fluid will be evolved to a frozen state where the dissipative force consumes all the available kinetic energy in the system and the particles' motion decays with an effectively decreasing diffusion-like coefficient. Based on these results one can conclude that using Eq. (9) with conservative forces only in equilibrium DPD simulations in the canonical ensemble should lead to the correct thermodynamic state as long as the fluctuation–dissipation theorem is obeyed by the dissipative and random forces.

Acknowledgments

AGG and MABA would like to thank Universidad Autónoma de San Luis Potosí for the hospitality and necessary support for this project. JDH thanks also the Polymer Group at IFUASLP. The authors acknowledge R. Catarino Centeno for discussions.

References

- [1] M.A. Cohen Stuart, W.T.S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G.B. Sukhorukov, I. Szleifer, V.V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nature Mater.* 9 (2010) 101.
- [2] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1987.
- [3] P.J. Hoogerbrugge, J.M.V.A. Koelman, *Europhys. Lett.* 19 (1992) 155.
- [4] P. Español, P. Warren, *Europhys. Lett.* 30 (1995) 191.
- [5] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic, New York, 2002.
- [6] R.D. Groot, T.J. Madden, D.J. Tildesley, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 9739.
- [7] R.D. Groot, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 11265.
- [8] A. Gama Goicochea, *Langmuir* 23 (2007) 11656.
- [9] T. Murtola, A. Bunker, I. Vattulainen, M. Deserno, M. Karttunen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1869.
- [10] A. Gama Goicochea, M. Briseño, Application of molecular dynamics computer simulations to evaluate polymer–solvent interactions, *J. Coat. Tech. Res.* 9 (2012) 279.
- [11] A. Gama Goicochea, E. Mayoral, J. Klapp, C. Pastorino, *Soft Matter* 10 (2014) 166.
- [12] F. Alarcón, E. Pérez, A. Gama Goicochea, *Soft Matter* 9 (2013) 3777.
- [13] E. Mayoral, A. Gama Goicochea, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 094703.
- [14] R.D. Groot, P.B. Warren, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 4423.
- [15] A. Gama Goicochea, M. Romero-Bastida, R. López-Rendón, *Mol. Phys.* 105 (2007) 2375.
- [16] N. Goga, A.J. Rzepiela, A.H. de Vries, S.J. Marrink, H.J.C. Berendsen, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 3637.
- [17] A.C. Branka, D.M. Hayes, *Phys. Rev. E* 58 (1998) 2611.
- [18] I. Vattulainen, M. Karttunen, G. Besold, J.M. Polson, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 3967.
- [19] C. Pastorino, T. Kreer, M. Müller, K. Binder, *Phys. Rev. E* 76 (2007) 026706.
- [20] C. Marsh, G. Backx, M.H. Ernest, *Europhys. Lett.* 38 (1997) 411.
- [21] M.A. Balderas Altamirano, A. Gama Goicochea, *Polymer* 52 (2011) 3846.

Aromatics Extraction in Hydrocarbon Mixtures

Miguel Ángel Balderas Altamirano, Blanca E. García
and Arturo Trejo

Abstract This work is devoted to the study of liquid-liquid equilibrium of systems of industrial interest, particularly the purification of oil and gas in the oil refining industry. We present experimental results on the solubility of aromatics in the liquid-liquid equilibrium obtained by gas - liquid chromatography at different temperatures. We used a mixture of solvents to improve the characteristics of selectivity and aromatics extraction. The solvent is a binary mixture of *N*-methyl 2-pyrrolidone (NMP) and diethylene glycol (DEG). The results presented are for two mixtures consisting of 90 % NMP + 10 % DEG, and 70 % NMP + 30 % DEG. Heptane was used as hydrocarbon solvent and toluene as aromatic compound. Furthermore, we applied the equation of state NRTL (Non Random Two Liquids) and UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) for coexistence curves and the critical point.

1 Introduction

Oil is a source of energy in the modern world and a non-renewable resource. It is a liquid that is below the surface of the earth embedded in rock cavities, also a complex mixture of hydrocarbons (alkanes, cycloalkanes, aromatics) and is mainly composed of oxygen, sulfur and nitrogen atoms, (Erij et al. 1988). The colour of the oil depends on its content of hydrocarbon structures. Known oils are black, clear or colorless and are lighter and more viscous than water. The origin of petroleum is not

M. Á. Balderas Altamirano (✉)
Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa,
San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina,
09340 Iztapalapa, D.F., Mexico
e-mail: nyfg@xanum.uam.mx

B. E. García · A. Trejo
Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152,
San Bartolo Atepehuacan, 07730 Gustavo A. Madero, D.F., Mexico

well established and is one of the most debated problems of modern science. Once extracted, oil must be refined in order to use its individual components. The process used to separate the constituents of oil is called distillation. Both atmospheric and vacuum distillation are used to refine oil. In the first distillation, the most volatile fractions are obtained: 180 °C gasoline, kerosene from 180 to 240 °C and diesel fraction at 350 °C. The residue from atmospheric distillation is distilled under vacuum and the fractions taken are 350 to 420 °C for lighter distillate oils, 420 to 500 °C for heavy distillate oils. The residue in this process, depending on their viscosity is called tar or semi tar. Tar feedstock has been used to obtain highly viscous lubricating oils and bitumens. The composition of distillate fractions is a way of distinguishing the types of oil.

The fraction in which gasoline distillates is composed mainly of three classes of hydrocarbons: alkanes, cycloalkanes and aromatics. The fractions of kerosene and diesel contain most of the bi- and tri-cyclic hydrocarbons. The distillate fraction, with molecular weights less than 305 g/mol and which are distilled to temperatures close to 350 °C containing alkanes, alkenes, cycloalkanes, bicycloalkanes, bicyclic aromatic, etc. The chemical composition of the distillate fraction above the 350 °C is poorly studied. This part contains macromolecular structures and in practice, is the fraction of oil, lubricants and tar. The molecular mass of these fractions slays between 300 and 1000 g/mol. This hydrocarbon mixture is composed of alkanes, cycloalkanes with mono and polycyclic alkane chains, asphaltenes, resins, etc. The next steps for the use of oil are intended to improve distillate fractions. Thus, there are dearomatization, dewaxing, etc., which are used to produce components or mixtures with fewer impurities.

Dearomatization process (Kirk et al. 1961) involves adding one or more polar solvents to a mixture containing alkanes and aromatics compounds. In the first stage the system is agitated and then allowed to stand until equilibrium is reached. In this state the system is separated into two liquid phases, one rich in solvent the other rich in alkanes. The aromatic compounds are distributed in the two phases. The solvent should extract as much of the aromatics as possible. Aromatics are subsequently purified for use in other applications. Gasoline is mainly composed by benzene, toluene and xylenes. In the case of lubricants the aromatic molecular structure is more complex.

Solvents such as NMP, *N*-formylmorpholine (NFM), glycols and sulfolanes (Saha et al. 1998; Taysser et al. 1990; Baird and Henson 1991; Nagpal and Rawat 1981) are used in multi component hydrocarbon mixtures due to its extraction capabilities, and must have, besides high selectivity towards aromatics, high distribution coefficient, fast separation of phases (high density and low viscosity), good thermal stability, to be non-corrosive and non-reactive. An alternative to using the pure solvent is the use of mixtures of solvents to improve the extraction of aromatics and decrease energy and solvent consumption. On the other hand, analyzing multi component hydrocarbon oil directly from the plant has several disadvantages: it is expensive, its molecular composition and the structure of each component are not well known, the boiling point is high and solubility is difficult to analyze. But some studies have been reported using such mixtures (De Lucas et al. 1993). To make a quantitative analysis

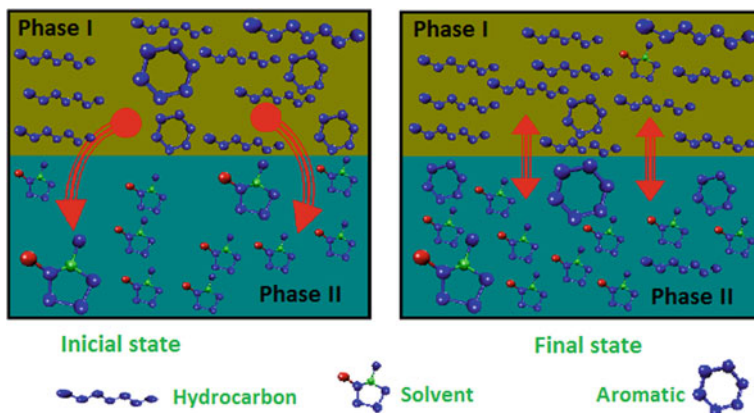


Fig. 1 Liquid-liquid equilibrium between two phases. *Phase I* contains a mixture of hydrocarbons, paraffinic and aromatic compounds. *Phase II* is a polar solvent. The *left* side shows the initial mixture and the *right* when they have reached thermodynamic equilibrium

of the solubility of a component in a mixture, it is convenient to use a mixture model in order to control the variables that determine the liquid-liquid equilibrium, and then extrapolate the results to problems of industrial interest.

In a model system we can perform a systematic study of the solubility and control the effect of temperature, pressure, solvent concentration, hydrocarbon molecular structure, etc. The results obtained at laboratory level can be used to extrapolate the behavior in industrial hydrocarbon mixtures. Examples of results obtained in this way are reported in references (Letcher and Naicker 1998; Bernabe et al. 1988; Romero-Martínez and Trejo 1995). Figure 1 describes the extraction process. Phase I initially contains hydrocarbons and aromatics while Phase II contains only polar solvent. The aromatic is soluble in both the hydrocarbon and the solvent, therefore, when the system reaches equilibrium, the concentration of aromatic in phase I will be less than the initial, i.e., there will be a selective separation of the mixture of aromatics hydrocarbons.

The purpose of this work is to determine the thermodynamic conditions to remove as much of aromatics using polar solvents. The rest of the work is divided into three sections: first we describe the methodology used, second the results section and finally conclusions drawn from the results.

2 Methodology

As an initial step, the purity of the compounds used was examined in the laboratory with the aid of a gas chromatograph, Varian model 3400. The chromatogram reported in all cases areas greater than 99.8% and the purity reported by the manufacturer

was greater than 99 % in all cases. In all reagents we added 4A diameter molecular sieves to remove traces of moisture in the solvent. Before chromatographic analysis it is necessary to find the best operating conditions to obtain the best chromatograms, they should show high and well defined peaks for each substance without any overlapping between them. The temperature range which was more consistent with these conditions was from 40 to 160 °C for mixing n-heptane-toluene-NMP in a DB-5 column, and n-heptane-toluene-NMP-DEG was 100 to 280 °C in a SE-30 column, both with a flow of helium gas of 12 cm³/min as the carrier gas. To eliminate possible chromatographic signal fluctuations, benzene was used as the internal standard for each analysis.

The next step is obtained from a calibration curve (concentration vs. area under the curve) at 25 °C for each system component, so we prepared mixtures of the three components making sure that the mixture is in the homogeneous region of the phase diagram. The mass of each component and its concentration in the mixture is known. To these mixtures the internal standard (benzene) was added and the concentration is obtained using the chromatograph, with a calibration curve constructed for each component. Once the calibration curve for each component is done, it is necessary to study multi component mixtures. The first is a ternary system, the second and third are mixtures of solvents; the first with a percentage of 90 % NMP + 10 % of DEG and second with 70 % DEG + 30 % NMP. Two equilibria were analyzed at three different temperatures, 15, 25 and 40 °C.

Each mixture was deposited in a cell designed for the IMP (Instituto Mexicano del Petróleo, Mexico) where the separation of the system into two liquid phases can be visually assessed. The cell allows the passage of water, similar to the mechanism of a coolant to control the temperature of the experiment. The system is stirred for at least 4 h with a Teflon-coated magnetic stirrer, the stirring is stopped and allowed to stand until equilibrium; this requires at least 4 h. When the phases have separated and reached equilibrium, each phase is extracted with hypodermic syringes (one for each phase) and transferred in a separate vial (container) containing 0.2 g of benzene as internal standard. Finally the chromatograms for each phase are obtained and the calibration curve of each component is used to determine its concentration. The same procedure is carried out in mixtures of various concentrations to generate the coexistence curve at a single temperature. In this paper the coexistence curves were obtained for three different temperatures. The experimental systems studied in this work can be summarized as follows:

- (a) Heptane + Toluene + solvent I at 25 °C
- (b) Heptane + Toluene + solvent II at 15, 25 and 40 °C
- (c) Heptane + Toluene + solvent III at 15, 25 and 40 °C

Solvent concentration: I = 100 % solvent NMP, solvent II 90 %, NMP + 10 % DEG and solvent III 70 % NMP + 30 % DEG.

The experimental data were correlated using NRTL and UNIQUAC models. (Sorensen et al. 1986) Several versions of these models can be found in the literature with different expressions to describe the temperature dependency of the binary interaction parameters. The ones used here are outlined below. The excess

Gibbs free energy (g^E) for the NRTL model (Renon and Prausnitz 1968) is given by:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{j=1}^c x_j \frac{\left(\sum_{i=1}^c \tau_{ji} G_{ji} x_i \right)}{\left(\sum_{k=1}^c G_{ki} x_k \right)} \quad (1)$$

where x_i is the mole fraction of component i , τ_{ij} is the interaction parameter, G_{ji} is the interaction energy, R the gas constant and T the temperature. For a binary mixture, the NRTL model contains five parameters, two binary interaction parameters for each component and the non randomness parameter for the binary mixture. The excess Gibbs energy for the UNIQUAC model (Abrams and Prausnitz 1975) is given by

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{(g^C + g^R)}{RT} \quad (2)$$

where g^E and g^R are the combinatorial and the residual contributions.

$$\frac{g^C}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 5 \sum_{i=1}^c q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) \quad (3)$$

$$\frac{g^R}{RT} = \sum_{i=1}^c q_i x_i \ln \left(\sum_{i=1}^c \theta_j \tau_{ij} \right) \quad (4)$$

where q_i are the pure component surface area parameter, τ_{ij} is the interaction parameter, Φ_i the segment fraction and the area fraction θ_i . The parameters in both models were found by minimizing the objective function, where N is the number of experimental points.

$$F = \sum_{k=i}^N \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \left(x'_{ijk} - x_{ijk} \right)^2 \quad (5)$$

where x'_{ijk} and x_{ijk} are the molar fraction calculated by the program and experimentally, respectively. The sums take into account the experimental data k , the phases j and the components i . The computer program used in this work was done at the IMP (García-Sánchez et al. 1996).

3 Results

The data generated for ternary systems are best depicted in a triangular diagram as shown in Fig. 2 for the system heptane-toluene-NMP. Once equilibrium concentrations are obtained from our system, we can draw using these data the triangular

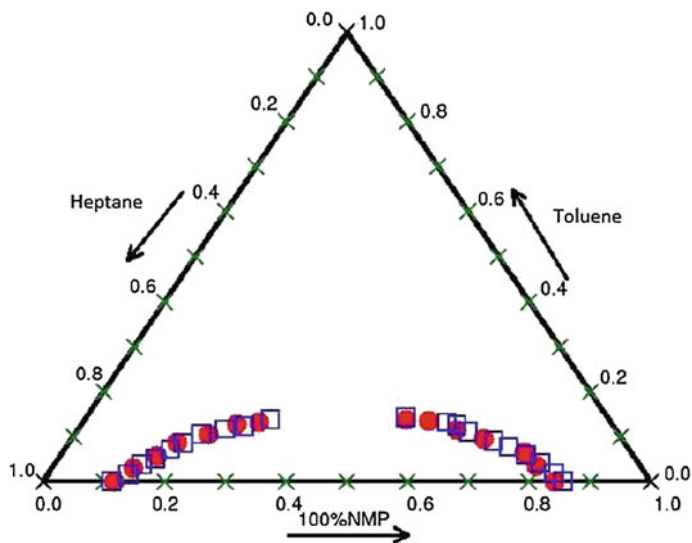


Fig. 2 Ternary diagram for the system heptane toluene NMP. The *squares* represent the values of Ferreira et al. (1984a,b) *filled circles* are the values obtained in this work. These data correspond to measurements made at 25C

diagram or phase diagram. For this case seven experiments were made at constant temperature and varying concentrations of aromatic. Heptane-NMP binary system is in the base of the triangle, the left side is the phase rich in heptane and the right in NMP. Heptane mixtures with concentrations greater than 86 % and lower than 16 % are in a liquid phase. States below the symbols correspond to the two-phase region in the liquid-liquid equilibrium. States outside this region correspond to a liquid phase where the three components are present. Mixtures with toluene concentration greater than 15 % are in a single stage, this is the critical region. Near the critical point it is difficult to measure the concentration due to large density fluctuations in the phases. In this system, with NMP as a solvent, the size of the curve is small. We want to find the way to increase this curve and improve the extraction of aromatics. There is evidence to show that a mixture of solvents could extend this region, for more details see works reported in (Nagpal and Rawat 1981; Naidoo et al. 2001). These results were compared with those reported by (Ferreira et al. 1984a,b) to validate the experimental technique and verify the proper operation of the equipment. To study the effect of a solvent mixture in the aromatic extraction we decide to vary the amount of DEG. For practical purposes, decided these systems were treated as ternary systems, where the extractant mixture NMP - DEG was considered a single component; a system like this is known as a pseudo-ternary system. In what follows in all triangular diagrams the legend 90 % NMP + 10 % DEG or 70 % NMP + 30 % DEG means that the solvent NMP was prepared with X mass % DEG, not to be

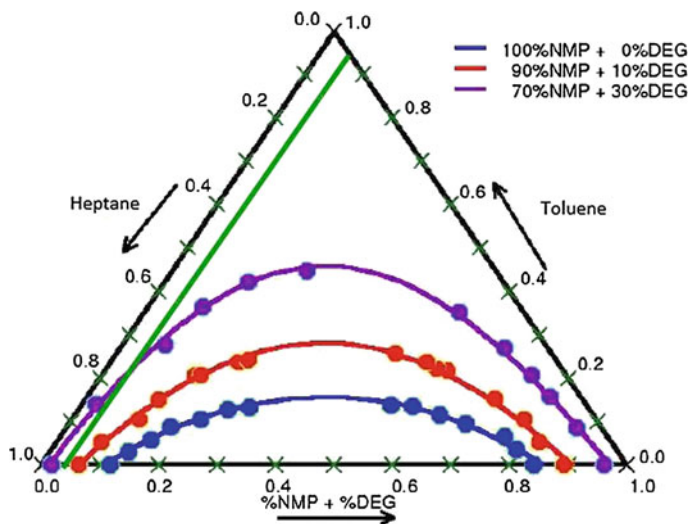


Fig. 3 Effect of DEG concentration in the solvent. The *line* parallel to heptane axis shows the area where we can find homogeneous equilibrium. In the case of the mixture with 30% DEG, the *line* shows the region where we can find two liquid phases. The experiments were done at 25°C. The *continuum line* was obtained with the NRTL model. The *circles* are experimental data

confused with the concentration of the solvent in equilibrium expressed as a molar fraction.

(i) *Effect of concentration of DEG in the solvent*

Figure 3 shows the results at 25 °C and various concentrations of DEG. Immiscibility region increases with the addition of DEG. The maximum amount of the aromatic compound can participate as the liquid-liquid equilibrium narrows the top of the region of insolubility (top of the curve). In this study the limit was 0.15, 0.30 and 0.45 (molar fraction of toluene) for solvent mixtures with 0, 10 and 30% of DEG, respectively. The points on the curve divide the region in which we can find the liquid - liquid equilibrium, above the curve it will have total miscibility and under it partial miscibility. Application of the NRTL model allows one to obtain the continuous line in Fig. 3 for each of the three sets of data. UNIQUAC model results are similar to those of NRTL and are not reported here.

(ii) *Effect of temperature on the extractant mixture*

The effects of temperature on the mixture with 10% of DEG are shown in Fig. 4, and at 30% of DEG in Fig. 5. The increased temperature promotes the solubility of the components and the bimodal curve is smaller. In the system with 10% DEG, the bimodal curve size is different; it shows a greater displacement to the left side. While the system with 30% DEG, cornering bimodal separation is larger in the middle part, but decays into points very close to the equilibrium binary line.

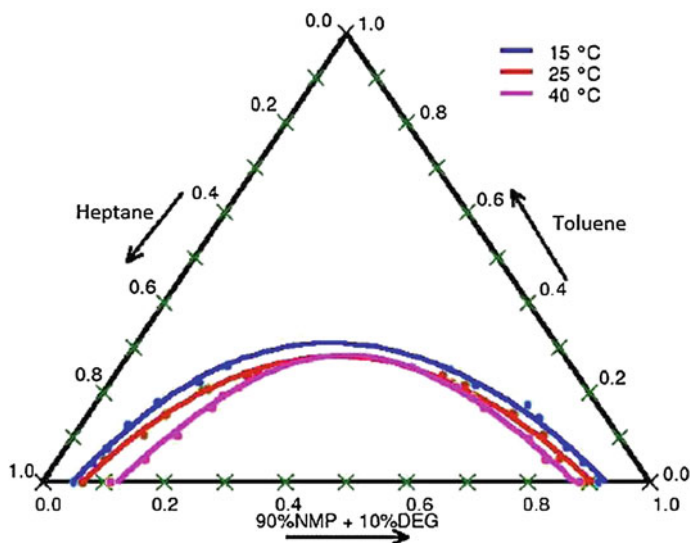


Fig. 4 Temperature effect on the mixture 10% of DEG in NMP. The curves were obtained with the NRTL correlation model. The circles are experimental data

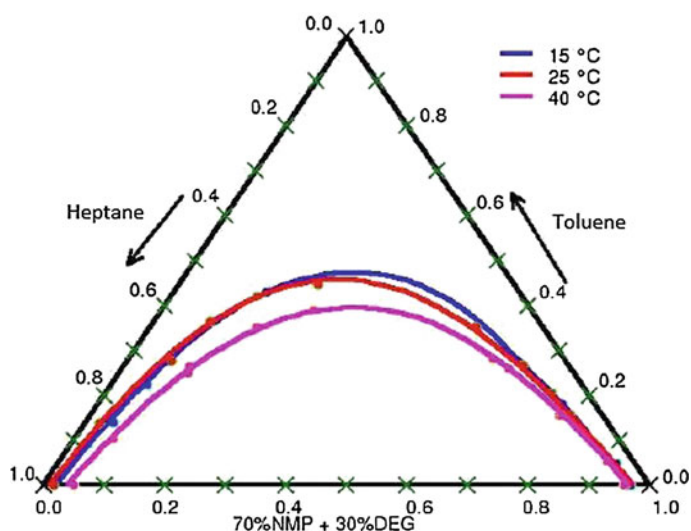


Fig. 5 Temperature effect on the mixture 30% of DEG in NMP. The curves were obtained with the NRTL correlation model. The circles are experimental data

(iii) *Distribution coefficient*

A parameter to consider is the distribution coefficient K , (Ferreira et al. 1984a,b) which is defined for the particular case of the aromatic content as follows.

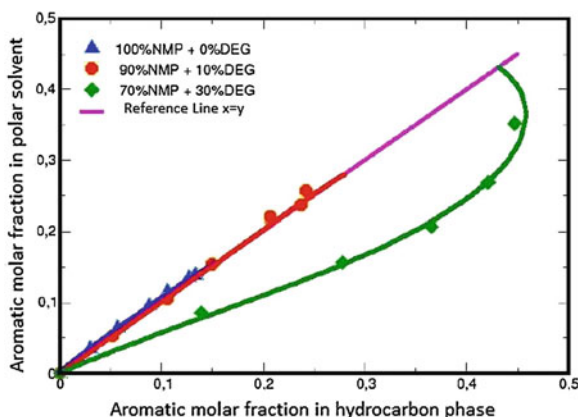


Fig. 6 Distribution curves at 25°C. The experimental data are indicated by symbols and the continuum lines correspond to results obtained by the NRTL model

$$K = \frac{x_A^{II}}{x_A^I} \quad (6)$$

x_A^{II} and x_A^I are the molar fractions of the phase I aromatic (hydrocarbon) and phase II (solvent), respectively. The distribution coefficients show the distribution of aromatic in both phases, see Fig. 6.

The line of reference indicates that the aromatic is distributed in the same proportion in phases I and II. A value above the reference line points out to higher extraction capacity and a value below it indicates that the greatest amount of aromatic remained in phase I. In the systems studied in this work, the mixture with 0 % DEG extracted at slightly higher concentration of aromatic, mixture with 10 % DEG separates slightly less than that of the pure solvent, while the mixture with 30 % DEG obtained fewer aromatic. The results of the distribution coefficient plotted in Fig. 6 show that the increase of the immiscible region reduces the aromatic distribution in the mixture. The Aromatic concentration is greater in Phase II with 10 % DEG compared with 30 % DEG system. By increasing the bimodal curve a greater amount of aromatic hydrocarbon mixtures may be involved in the extraction process. The K distribution coefficient in 0 and 10 % of DEG mixtures, for all practical purposes are equal and their use as extracting solvent is indistinct, but because the mixture with 10 % DEG has a higher insoluble region, it can be considered that it is better solvent for extraction systems.

(iv) *Selectivity (selectivity factor)*

Another criterion for evaluating a solvent Selectivity is defined as:

$$\beta = \frac{YI}{XI} \quad (7)$$

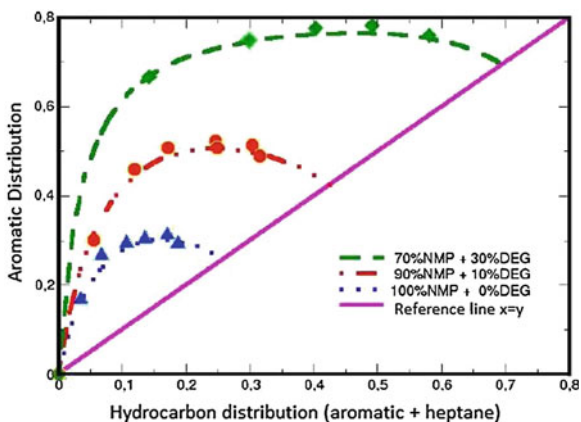


Fig. 7 Graphic selectivity distribution of 25C at different concentrations of DEG. Symbols are experimental data and *trend lines* were obtained with the NRTL model

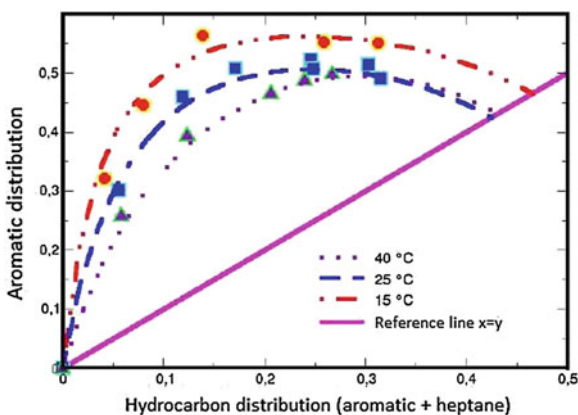


Fig. 8 Graphic distribution of selectivities at different temperatures for the system heptane + toluene + 90% NMP + 10% DEG. Symbols are experimental data and *trend lines* were obtained by the NRTL model

where XI and YI are defined as:

$$XI = \frac{x_A^I}{(x_A^I + x_H^I)}, \quad YI = \frac{x_A^{II}}{(x_A^{II} + x_H^{II})}, \quad (8)$$

where x_A and x_H are the mole fractions of aromatic and hydrocarbon, respectively. Superscripts I and II refer to the hydrocarbon rich phase and solvent respectively. Selectivity is defined as the measure of the ability of the solvent to separate the aromatic compound with a mixture of alkane.

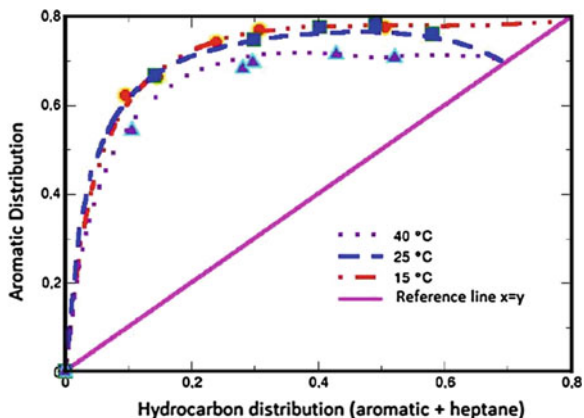


Fig. 9 Graphic distribution of selectivities at different temperatures for the system heptane + toluene + 70% NMP + 30% DEG. Symbols are experimental data and *trend lines* were obtained by the NRTL model

For each of the systems obtained in this work, we made a selectivity diagram. Selectivities are shown in Figs. 7, 8 and 9; they indicate that our solvents are highly selective. The solvent is more selective towards the toluene if we added DEG. Selectivity is shown in an ascendant way, the combination of solvent mixture: 100% NMP + 0% DEG < 90% NMP + 10% DEG < 70% NMP + 30% DEG; that is, the mixture with the highest selectivity curve was the 70% DEG + 30% NMP mixture. The selectivity is reduced by increasing temperature for both systems studied, at 10% DEG and 30% DEG. However, its effect is rather small. The solid lines in each figure were obtained using the correlation data obtained by NRTL for each experimental system. The curves obtained by the UNIQUAC model are almost the same, and therefore are not reported in this work.

4 Conclusions

The effect of adding DEG to the solvent (NMP) is to increase the region of immiscibility, and decrease the solubility of the aromatic compound. Temperature increase has little effect in the solubility of the aromatic compound. The distribution coefficient increases as the selectivity decreases and vice versa. The solvent with 70% NMP + 30% DEG is the most selective and 90% NMP + 10% DEG which had a higher extraction capacity (distribution coefficient with a high value). The distribution coefficient, in mixtures with 10 and 0% DEG, is similar; selectivity and immiscibility regions are greater in the first case, so that the mixture with 10% DEG is more useful for extraction of aromatics. Analysis of the region of immiscibility, selectivity and distribution coefficient is insufficient to decide, from the mixtures at 0 and 30% DEG, which may be used in the extraction of aromatics. To make

a better choice we should consider other properties such as viscosity, degree of corrosion, thermal stability, toxicity, vapor pressure, etc. Interaction parameters used in the NRTL and UNIQUAC equations fit well the experimental values and the critical point. This is an ongoing research (Balderas Altamirano 2003), so one would have to continue mixing solvents in order to look for the best mixture that can result in the best selectivity (β) with the best distribution constant (K). This research is important for those interested in the separation processes or in purification of compounds.

Acknowledgments MABA is grateful to CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Mexico) for a grant during this work. Also, thanks are due to the IMP (Instituto Mexicano del Petróleo), to the group of Thermodynamics at IMP for providing the substances, equipment and guidance to develop this research, and finally to Armando Gama and Miguel Gama, for discussions and encouragement.

References

- Abrams DS, Prausnitz JM (1975) Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J* 21:116
- Balderas Altamirano MA (2003) Extracción de aromáticos en mezclas de hidrocarburos. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Asesores, Arturo Trejo and José Alejandro, México, D.F.
- Baird MHI, Henson C (1991) Handbook of solvent extraction. Krieger, Florida. E.U.A
- Bernabe D, Romero-Martínez A, Trejo A (1988) Liquid-liquid coexistence curves for binary systems. *Fluid Phase Equilib* 40:279
- De Lucas A, Rodríguez L, Sánchez P, Carnicer A (1993) *Sep Sci Technol* 28:2465
- Erij V, Rásina M, Rudin M (1988) *Química y Tecnología del gas*. Mir, U.R.S.S
- Ferreira PO, Barbosa D, Medina AG (1984a) Phase equilibria for the separation of aromatic and non-aromatic compounds using mixed solvents. Part I. The system n-heptane - toluene - N-methyl pyrrolidone/monoethyleneglycol. *Fluid Phase Equilib* 15:309
- Ferreira PO, Barbosa D, Medina AG (1984b) Liquid - liquid equilibria for the system N-methyl pyrrolidone + toluene + n-heptane: UNIFAC interaction parameters for N-methyl pyrrolidone. *Fluid Phase Equilib* 16:369
- García-Sánchez F, Schwartzentruber J, Ammar MN, Renon H (1996) Thermodynamics of multi-phase liquid equilibria in multicomponent mixtures. *Rev Mex Fis* 43:59
- Kirk ER, Othmer FD, Scott DJ, Standein A (1961) *Enciclopedia de Tecnología Química*. Unión Tipográfica editorial Hispanoamericana, D.F., México
- Letcher TM, Naicker PK (1998) Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures for n-alkane + an Aromatic Hydrocarbon + N-methyl-2-pyrrolidone. *J Chem Eng Data* 43:1034
- Nagpal JM, Rawat BS (1981) Liquid-liquid equilibria for toluene-heptane-N-methyl-pyrrolidone and benzene-heptane solvents. *J Chem Technol Biotechnol* 31:145
- Naidoo RD, Letcher TM, Ramjugemath D (2001) Ternary liquid liquid equilibria for pseudo ternary mixtures containing an n-alkane + an aromatic hydrocarbon + N-methyl-2-pyrrolidone+solvent at 298.2 K and 1 atm. *J Chem Eng Data* 46:1375
- Renon H, Prausnitz JM (1968) Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J* 14:135
- Romero-Martínez A, Trejo A (1995) *Equilibrio Líquido Líquido: Su correlación y medición parte II Sistemas binarios*. IMP; D.F, Mexico
- Saha M, Rawat BS, Khanna MK, Nautiyal BR (1998) Liquid-liquid equilibrium studies on toluene + heptane + solvent. *J Chem Eng Data* 43:422

- Sorensen JM, Lichtenhaler RN, Gomes-de-Azevedo E (1986) Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria. Prentice Hall, New Jersey, E.U.A
- Taysser A, Al-Zayled TA, Al-Sahhaf Fahim MA (1990) Measurements of phase equilibrium in multicomponent systems of aromatics with n-methylpyrrolidone and predictions with UNIFAC. Fluid Phase Equilib 61:131

Folding of the Apolipoprotein A1 Driven by the Salt Concentration as a Possible Mechanism to Improve Cholesterol Trapping

M.A. Balderas Altamirano, A. Gama Goicochea and E. Pérez

Abstract The folding of the cholesterol—trapping apolipoprotein A1 in aqueous solution at increasing ionic strength—is studied using atomically detailed molecular dynamics simulations. We calculate various structural properties to characterize the conformation of the protein, such as the radius of gyration, the radial distribution function and the end-to-end distance. Additionally we report information using tools specifically tailored for the characterization of proteins, such as the mean smallest distance matrix and the Ramachandran plot. We find that two qualitatively different configurations of this protein are preferred: one where the protein is extended, and one where it forms loops or closed structures. It is argued that the latter promote the association of the protein with cholesterol and other fatty acids.

1 Introduction

The apolipoprotein A1 (APOA1) is the main component of high-density lipoproteins and has an important role in lipid metabolism. APOA1 is found in the human blood stream and promotes fatty acid efflux, including cholesterol, from tissues to the liver for excretion. Its study is important because of its protective effect against atherosclerosis (Breslow 1996) and its function as a cholesterol transport from white blood cells within artery walls (Glomset 1968). APOA1 contains a single polypeptide chain of 243 amino acid residues (Brewer et al. 1978) with 11 or 22 regularly repeating residues in the sequence (McLachlan 1977). These multiple repeating units were proposed to form amphipathic helices with distinct hydrophilic and hydrophobic faces (Segrest et al. 1974). The fat transport is then expected to be modulated by the hydrophilic and hydrophobic residues along APOA1, but also by physiological conditions like pH and ionic strength in the blood or physiological fluid.

M.A. Balderas Altamirano (✉) · A. Gama Goicochea · E. Pérez
Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí,
Álvaro Obregón 64, Luis Potosí, 78000 Mexico, San Luis Potosí, Mexico
e-mail: miguelangel.balderas@gmail.com

© Springer International Publishing Switzerland 2015
J. Klapp et al. (eds.), *Selected Topics of Computational and
Experimental Fluid Mechanics*, Environmental Science and Engineering,
DOI 10.1007/978-3-319-11487-3_18

Computer simulations have come to play an increasingly important role in the understanding of protein folding, protein–protein interactions and the surface activity of proteins, to name but a few. Some of the advantages of atomistic simulations are the complete control over the physicochemical variables of the problem and the essentially exact solution of the equations of motion that govern the nature of the system, not to mention the vivid representations of the spatial conformations of molecules and their evolution with time. In this work we focus mainly on predicting how APOA1 folds as the salt content is increased, using atomistically detailed computer simulations. In particular, we study the contraction followed by re-expansion of some residues of APOA1 induced by the increasing concentration of monovalent salt ions. This phenomenon has been found to occur in other polyelectrolytes in aqueous solution using a variety of methods (Hsiao and Luijten 2006; Feng et al. 2009; Alarcón et al. 2013; Pollard et al. 2013; Frank and Marcel 2000). In this context, APOA1 is a much more complex system because there are positive, negative and neutral sequences along its structure, as well as hydrophilic and hydrophobic residues. We expect that the spatial conformation is a crucial factor in determining the ability of APOA1 to capture cholesterol and other fatty acids, which is the functionality we would like to optimize so that a mechanism can be proposed to help design drugs and treatments that improve the quality of life.

2 Model and Methodology

We start by taking the fragment of APOA1 known as 1GW3 from the Protein Data Bank (PDB, <http://www.rcsb.org>; Wang et al. 1997), which has 142–187 aminoacid residues from the complete APOA1. It is computationally very demanding to model the entire protein, while only a fraction of its residues is responsible for the folding we are interested in. We take into account only a 20% of the original protein. Therefore, we work only with the above mentioned fragment and set up molecular dynamics simulations with it and varying NaCl concentrations, ranging from 0.01 M up to 2.0 M. For the interatomic interactions we used the Lennard–Jones model (Allen and Tildesley 1987), while for the electrostatic interactions we used the so called Particle Mesh Ewald (PME) method (Darden et al. 1993). To conserve the bonds between the atoms that make up the protein we used LINCS (Linear Constraint Solver, Hess et al. 1997). The force field parameters for the protein were taken from OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulations) (Jorgensen and Tirado-Rives 1988), and the water model used was SPCE (Berendsen et al. 1987). Then all interactions are solved using GROMACS 4.6.4 (Spoel et al. 2005), where the interactions are calculated at every time step using the Verlet scheme (Pall and Hess 2013) with a grid scheme for GPU's, which allow us to perform large simulations. The cut off distance for the Lennard–Jones and electrostatic interactions was equal to 1.0 nm. A leapfrog algorithm (Snyman 2000) was used for the calculation of the atoms positions and velocities. The energy minimization was performed using the steepest descends method (Chaichian and Demichev 2001).

The simulations were carried out under the thermodynamic conditions known as the canonical ensemble, where the number of particles, volume of the simulation box, and temperature (NVT) are constant; the latter was fixed at 300 K using the V-rescale method (Buss et al. 2007). To bring the system to equilibrium we ran the simulations for up to 200 ps, after which we switched to the NPT ensemble (where the pressure is held constant, in addition to the number of particles and the temperature) to fix the pressure at 1 bar, using the Parrinello–Rahman method (Parrinello and Rahman 1981), again for 200 ps. Once the pressure of the system is equilibrated under these conditions, we ran the simulations for an additional 5 ns for the equilibrium phase and another 5 ns for the production phase, during which we performed the calculation of the properties of interest. The time step for the integration of the equation of motion was equal to 2 fs. We worked on a cubic simulation box with lateral size equal to 10 nm.

3 Results and Discussion

Since we are interested in determining how APOA1 folds, we performed simulations to calculate its radius of gyration (R_g) at each of the salt concentrations we modeled. R_g is calculated from the center of mass of the molecule, as is done in polymer science (Grosberg and Khokhlov 1994). Figure 1 shows the values of R_g for every

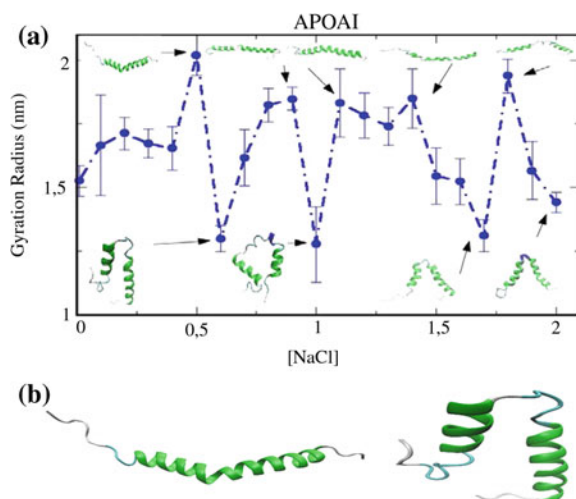


Fig. 1 **a** Gyration radius of APOA1 as a function of NaCl concentrations. The *error bars* represent the standard deviation of the data point averaged over 5 ns. The snapshots shown at the *top* and *bottom* of the data correspond to the open and close conformation of APOA1, respectively. The arrows identify each conformation with its salt concentration. The *line* is only a guide for the eye. **b** Typical APOA1 open (0.5 M) and closed (0.6 M) conformations.

NaCl concentration; we have also included snapshots of the spatial configuration of the protein at certain salt concentration where the folding changes intermittently from loops (or “closed” conformations) to an extended (or “open”) conformation. At the top part of Fig. 1 we include snapshots of the open conformations and in the bottom part the close conformations. The arrows at the top of Fig. 1 indicate the 0.5, 0.9, 1.1, 1.4 and 1.8 M concentrations, where the open conformations take place.

The arrows shown at the bottom of Fig. 1 represent the concentrations 0.6, 1.0, 1.7 and 2.0 M, which correspond to close conformations. A behavior qualitatively similar to this has been obtained by Alarcón and coworkers (Alarcón et al. 2013) on biopolymers, by Hsiao (Hsiao and Luijten (2006)) for polyelectrolytes of multivalent ions, and in experiments (Kozer et al. 2007; Dawson et al. 1997; Käs et al. 1996). The formation of closed configurations is the result of the electrostatic charge inversion mechanism (Nguyen et al. 2000), while the open configurations are attributed to electrostatic repulsion between adjacent monomers (Wong and Pollack 2010). Trapping of cholesterol and other fatty acids becomes favorable when closed configurations are formed because these molecules are closer to APOA1, therefore the formation of hydrogen bonds between them is promoted. Under these circumstances this protein would have an increased functionality. To test the stability of the open and close configurations seen in Fig. 1, we have monitored their evolution in time, which we show in Fig. 2. The curves seen on the top of the figure correspond to open structures, while those at the bottom correspond to closed conformations.

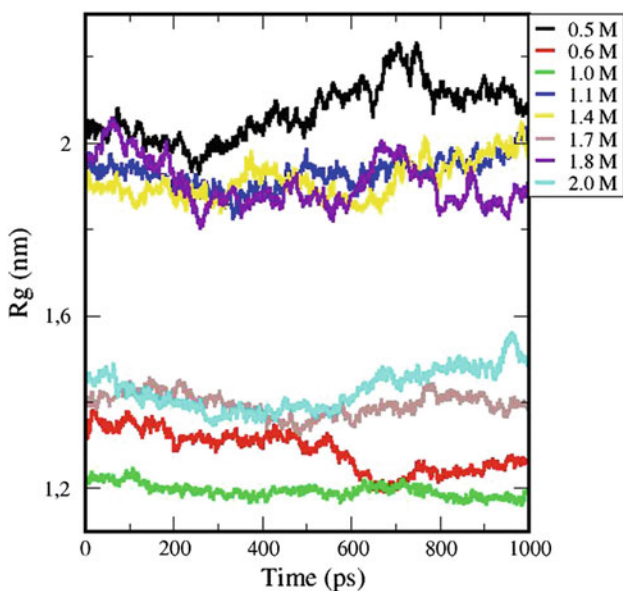


Fig. 2 Time evolution of the radius of gyration (R_g) of APOA1 at various NaCl concentrations, as specified in the inset on the right border of the figure. The *top* curves correspond to the so-called open structures; those at the *bottom* correspond to closed configurations

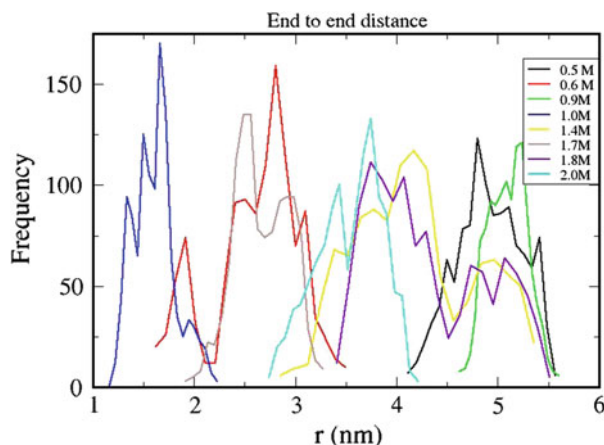


Fig. 3 Histograms of the distance between one end and the other of APOA1, for various concentrations of salt ions. Open conformations correspond to salt concentrations of 0.5, 0.9, 1.4 and 1.8 M, while the rest belongs to closed configurations

An inspection of Fig. 2 shows that most conformations are stable throughout the production phase of the simulation, which indicates that they correspond to situations of thermodynamic equilibrium of the system at those salt concentrations. Although in some cases one observes an increase (as in, for example, the cyan and black curves) or a decrease (red and purple curves) of R_g with time, the fluctuations are to no more than a few percent change of the averaged R_g .

It should be stressed that both open and closed configurations have a distribution of values of the radius of gyration rather than a single value. To prove this fact we calculate the end-to-end distance distribution and depict it in Fig. 3. The end-to-end distance is the distance from the first to the last residues in the protein. The curves seen in Fig. 3 represent histograms of the distribution of end-to-end distances found at various salt concentrations. The so-called open configurations have larger end-to-end distances, as expected, corresponding to the concentrations 0.5 M (black line), 0.9 M (green), 1.4 M (yellow) and 1.8 M (purple). The closed conformations have smaller end-to-end distances, as given by the lines for 0.6 M (red line in Fig. 3), 1.0 M (blue), 1.7 M (gray), and 2.0 M (cyan). Most of this information was known at this point, particularly from the analysis of Figs. 1 and 2. However, the added value of Fig. 3 is that it provides a quantitative estimate of the average distance between the ends of APOA1, where we find open (the largest being ~ 5.3 nm) and closed configurations as well (the smallest being 1.6 nm).

The structural characteristics of APOA1 are further analyzed through the so-called “mean smallest distance matrix” (msdm), which is obtained from the averaged distance between each residue and all other residues in the protein. In Fig. 4, the x and y axes indicate the index that identifies each residue of the protein, and each data point in Fig. 4 register the distance between each pair of residues. Such distance is

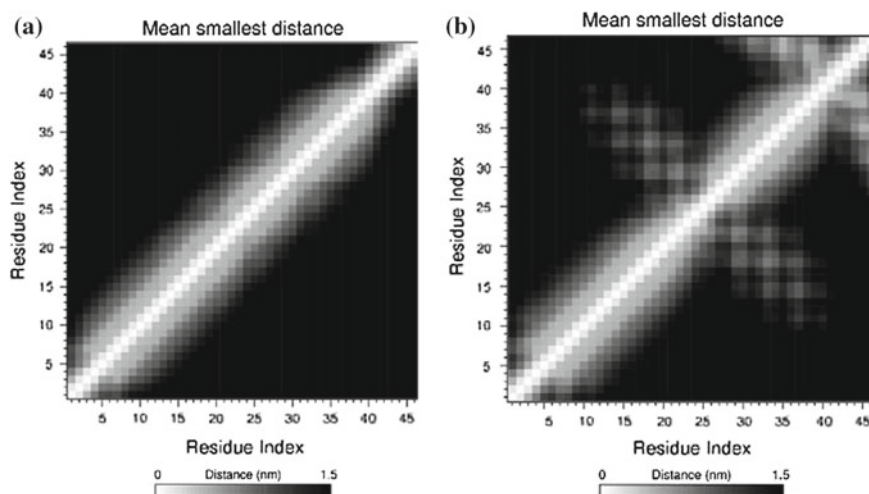


Fig. 4 The mean smallest distance matrix for 0.5 M (a) and 0.6 M (b) concentrations of NaCl. The axes represent the residues that conform APOA1. The maximum distance considered to be part of the protein is 1.5 nm

represented in a gray scale, with the maximum distance being 1.5 nm; if a distance between residues is larger than this value a black dot is added to this figure.

The principal diagonal line in Fig. 4 (white colored) represents a relative distance equal to zero, because it is the distance of a residue with itself. Therefore, a protein leaves a fingerprint of itself in a msdm graph. This is a useful tool to compare between open and closed structures because it shows how the protein modifies its conformations from open to closed as it evolves in time and which residues are moving the most. In Fig. 4 we show two graphs, with the left corresponding to an open APOA1 structure at a salt concentration equal to 0.5 M, and the right for the closed configuration at 0.6 M. The left graph (Fig. 4a) shows the msdm between the aminoacid residues that make up APOA1, where a diagonal line across the graph means that there are similar distances between the residues, which corresponds to the extended protein conformation (open). In Fig. 4b, one observes a qualitatively different behavior from that found for the open conformation (left panel in Fig. 4). In the center of the graph on the right of Fig. 4, there is a gray area representing relative distances between residues that are smaller than 1.5 nm, meaning that the structure of the protein is of the closed conformation and it also identifies the residues that are closer to each other because of this folding. We selected the residues 21–26 from the right panel of Fig. 4 because they are in the zone where the closed conformation is formed. These residues are H (Hystidine), L (Leucine), A (Alanine), P (Proline), Y (Tyrosine) and S (Serine). The sequence of APOA1 studied here is therefore called H LAPYS. In the upper right corner of the right panel in Fig. 4, we find another zone where residues are closer than 1.5 nm; these residues correspond to the end of the protein.

To determine which aminoacid residues are the responsible for the open and closed conformations discussed previously, we obtained the Ramachandran plot (Mathews et al. 2002), which maps out the conformations of the alpha carbon in a protein (or visualize backbone dihedral angles ψ versus φ of aminoacid residues in protein structure). In a Ramachandran plot we display the zone where the alpha carbon conformations are stable through time and also the zones where there are alpha helices and beta sheets. In Fig. 5, we show two graphs where the top (a) represents the open conformation (at 0.5 M of NaCl), and the bottom (b) corresponds to a closed structure, at 0.6 M. Black dots represent the configurations (over all the simulation time) of all the aminoacids in APOA1, while the different colors belong to specific aminoacid residues (HLAPYS) throughout the entire simulation time. In Fig. 5a, one sees that the HLAPYS aminoacids are preferentially found in a relatively narrow zone of angular values: this is the region of the alpha helix zone. By contrast, in Fig. 5b we see that the HLAPYS residues move to the beta sheet area (top left quadrant in each graph), although this does not mean that they are forming beta sheets, instead it

Fig. 5 Ramachandran plot for **a** the open configuration at 0.5 M, and **b** for the closed one at 0.6 M of NaCl. The axes represent the angles that the α -C atom form with its bonding neighbors. The colors and symbols on the right borders represent the H, L, A, P, Y and S residues of the APOA1. The different data points for a given residue represent its time evolution

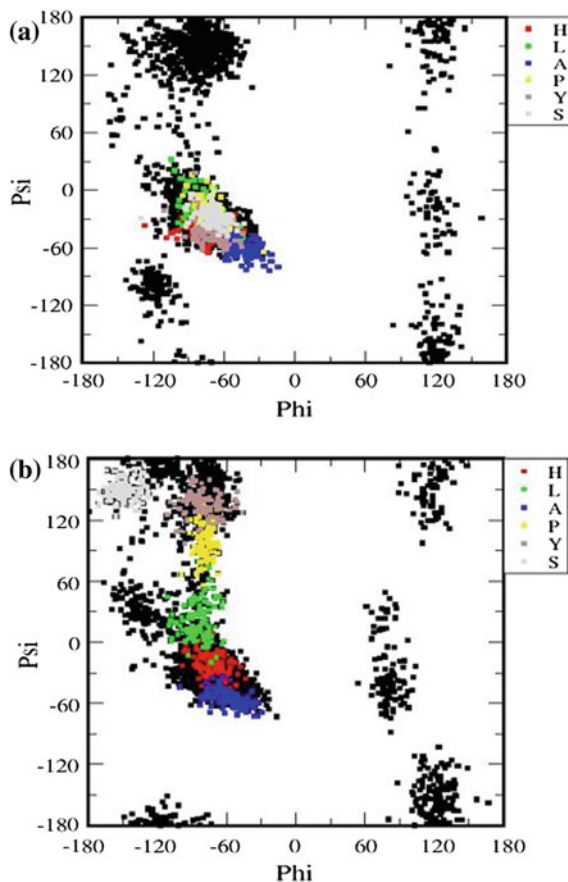
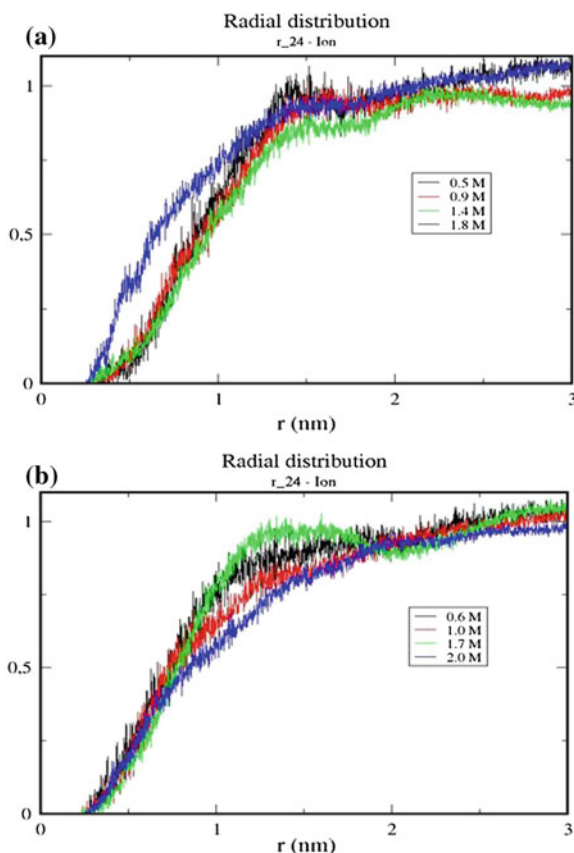


Fig. 6 Averaged radial distribution function of the P residue with the both salt ions, at different NaCl concentrations **a** Open conformation; **b** closed conformation. The residue index 24 in the sequence of APOA1 is Proline (P)



just means that the aminoacids have values of their angles which are similar to those found in the beta sheets. We can also see that the aminoacids having moving angles with time are PYS, while the other ones are (H, L, A). Therefore, the Ramachandran plot helps us identify specifically the residues that are responsible for the folding of the protein driven by the addition of ions. Up to this point we have studied the residues that drive APOA1 to form closed conformations.

Next, we must understand the influence of the salt ions and water. With that purpose in mind we calculated the radial distribution function (rdf) of these residues and their interaction with water and ions. The rdf is obtained from the relative distance between a chosen particle in a fluid and all other particles that surround it; therefore it quantifies how the local density in a fluid varies (Allen and Tildesley 1987). In the case of water, we did not see any significant difference between the rdf's of the water—open configuration, and those between the water—closed conformation, and so we do not show them here. Instead, we focused on calculating the rdf's between the ions and the residues. In Fig. 6 we show the rdf of the P—residue with the ions (namely, with the sum of Na and Cl ions).

In Fig. 6a we show the rdf of the P—residue and the ions (Na + Cl), at different concentrations for the case of an open conformation of APOA1. One feature that stands out is the relatively large number of ions in close proximity to the P residue at 1.8 M (blue line). Although P is a non-polar residue, it is highly movable, which implies that the ions can easily surround it and cause it to have a solvation radius larger than its own radius, which in turn would compel the neighboring residues to stay at relatively larger distances from P. This fact, in turn, leads to an open configuration. In Fig. 6b there is a uniform distribution of relative distances between the P—residue and the salt ions at all concentrations; for example, at all salt concentrations in Fig. 6b there is approximately the same probability to have ions and the P—residue a distance $r \sim 0.7$ nm apart. The fact that all rdf's in this case follow the same trend at small relative distances means that these rdf's correspond to configurations where there is no more room available for the ions to get closer to P. This must be the case when APOA1 is in a closed conformation, as in Fig. 6b.

4 Conclusions

We have shown in this work how atomistically detailed molecular dynamics computer simulations can help us understand the folding process in proteins under controlled physicochemical conditions as, for example, the ionic strength. For this case study we have chosen APOA1 because of its key role in producing the efflux of fatty acids in the human blood stream. It was found that, under increasing salt concentration, the protein undergoes alternatively folding and unfolding. The simulations suggest that it is driven by the formation of solvation spheres around the most mobile aminoacids in the APOA1 sequence, competing with the electrostatic interactions. The structural properties of the protein were characterized through powerful tools such as the radius of gyration, the end-to-end distance, the mean-square distance matrix, the Ramachandran plot, and the radial distribution function. In particular, we found that the P, Y and S residues are moving the most when going from an open to a close conformation. This work helps elucidate the effect of the charge in APOA1, where the important sequence turns out to be HLPYSS. The role of the closed configurations should not be underestimated either, for those are precisely the ones thought to be responsible for the trapping of fatty acids such as cholesterol. Work is presently under way to determine the association of APOA1 with cholesterol under varying ionic strength, but it is mandatory to gain first a basic understanding of this protein's folding at increasing salt content before attempting the study its complexation with other molecules.

Acknowledgments This project was financed by CONACYT, grant 132056. We would like to acknowledge many educational conversations on this topic with A. López-Vallejo López. The authors thank also J. Limón (IFUASLP) for technical support with GPU installation. MABA and AGG thank the UASLP for its hospitality.

References

- Alarcón F, Pérez-Hernández G, Pérez E (2013) Coarse-grained simulations of the salt dependence of the radius of gyration of polyelectrolytes as models for biomolecules in aqueous solution. *Eur Biophys J* 42:661
- Allen MP, Tildesley DJ (1987) *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford
- Berendsen HJC, Grigera JR, Straatsma JP (1987) The missing term in effective pair potentials. *J Phys Chem* 91:6269
- Breslow JL (1996) Mouse model of atherosclerosis. *Science* 272:685
- Brewer HB Jr, Fairwell T, LaRue A, Ronan R, Houser A, Bronzert TJ (1978) The amino acid sequencing of human APOA1, an apolipoprotein isolate from high density lipoproteins. *Biochem Biophys Res Commun* 80:623
- Buss G, Donadio D, Parrinello M (2007) Canonical sampling through velocity rescaling. *J Chem Phys* 126:014101
- Chaichian M, Demichev A (2001) *Path integrals in physics, volume 1: stochastic process and quantum mechanics*. Taylor and Francis, London (ISBN 075030801X)
- Darden T, York D, Perera L (1993) Particle mesh Ewald: an Nlog(N) method to Ewald sums in large systems. *J Chem Phys* 98:10089
- Dawson KA, Gorelov AV, Timoshenko EG, Kuznetsov YA, DuChesne A (1997) Formation of mesoglobules from phase separation in dilute polymer solutions: a study in experiment, theory and applications. *Phys A: Stat Mech* 244:68
- Feng J, Wong K-Y, Lynch GC, Gao X, Pettitt BM (2009) Salt effects on surface-tethered peptides in solution. *J Phys Chem B* 113:9472
- Frank PG, Marcel YL (2000) Apolipoprotein A-1: structure function relationships. *J Lipid Res* 41:853
- Glomset JA (1968) The plasma lecithin: cholesterol acyltransferase reaction. *J Lipid Res* 9:155
- Grosberg AY, Khokhlov AR (1994) *Statistical physics of macromolecules*. AIP Press, New York (ISBN 1563960710)
- Hess B, Berker H, Berendsen HJC, Fraaije JGEM (1997) LINCS: a linear constraint solver for molecular simulations. *J Comput Chem* 18:1463
- Hsiao P-Y, Luijten E (2006) Salt-induced collapse and re expansion of highly charged flexible polyelectrolytes. *Phys Rev Lett* 97:148301
- Jorgensen WL, Tirado-Rives J (1988) The OPLS force field for proteins: energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *J Am Chem Soc* 110:1657
- Käs J, Strey H, Tang JX, Finger D, Ezzell R, Sackmann E, Janmey PA (1996) F-actin, a model polymer for semiflexible chains in dilute, semi dilute and liquid crystalline solutions. *Biophys J* 70:609
- Kozer M, Kuttner YY, Haran G, Schreiber G (2007) Protein - protein association: from dilute to semi dilute to concentrated. *Biophys J* 92:2139
- Mathews CK, van Holde KE, Ahern KG (2002) *Biochemistry*, 3rd edn. printed in Spain
- McLachlan AD (1977) Repeated helical pattern in apolipoprotein A. *Nature* 267:465
- Nguyen TT, Rouzina I, Shklovskii BI (2000) Reentrant condensation of DNA induced by multivalent counterions. *J Chem Phys* 112:2562
- Pall S, Hess B (2013) A flexible algorithm for calculating pair interaction on SIMD architectures. *Comput Phys Commun* 184:2641
- Parrinello M, Rahman A (1981) Polymorphic transition in single crystals: a new molecular dynamics method. *J Appl Phys* 52:7182
- Pollard RD, Fulp B, Samuel MP, Sorci-Thomas M-G, Thomas MJ (2013) The conformation of lipid free human apolipoprotein A1 in solution. *Biochemistry* 52:9470
- Segrest JP, Jackson RL, Morrisett JD, Gotto AM (1974) A molecular theory of lipid protein interaction in the plasma lipoprotein. *FEBS Lett* 38:247
- Snyman JA (2000) The LFOPC leap frog algorithm for constrained optimization. *Comput Math Appl* 40:1085

- van der Spoel D, Lindahl E, Hess B, Groenhof GM, Mark EA, Berendsen HJC (2005) Gromacs: fast, flexible and free. *J Comput Chem* 26:1701
- Wang G, Sparrow JT, Cushley RJ, (1997)The helix-hinge-helix structural motif in human apolipoprotein a-i determined by NMR spectroscopy. *Biochemistry* 36:13657
- Wong GCL, Pollack L (2010) Electrostatics of strongly charged biological polymers: ion mediated interactions and self-organization in nucleic acids and proteins. *Annu Rev Phys Chem* 61:171



Textural study of simulated dimorphic porous substrates

Ubaldo Gil-Cruz, Miguel Angel Balderas-Altamirano, Salomón Cordero-Sánchez*

Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Departamento de Química, P.O. Box 55-534, México D.F. 09340, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 July 2009

Received in revised form 1 September 2009

Accepted 2 September 2009

Available online 8 September 2009

Simulation of porous networks
Topologically heterogeneous substrata
Dual Site-Bond Model

ABSTRACT

Dimorphic pore substrates (i.e. mesoporous solids made of separated grains of cylindrical and spherical void entities) have been recently synthesized. This type of adsorbent possesses special properties highly appreciated in separation processes due to their bimodal pore size distribution. The simulation of these intricate structures sets a difficult problem with current Molecular methods such as Monte Carlo and Molecular Dynamics. Besides the computational effort it is difficult to formulate a general framework predicting the experimental conditions and the chemical variables conducting to different types of structures. In this work we present simulated results based on the use of a lattice model known as the Dual Site-Bond Model. We sacrifice microscopic structure details in order to build a basic conceptual support to characterize and describe the different kinds of possible textures of these complex pore solids. Our aim is to express in a clear way how different spatial arrangements of connected cavities and necks can describe the basic textural aspects that lead to interesting sorption properties of these complex solid substrata.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Mesoporous materials originated from Siliceous oxide precursors have been the subject of intensive research for the last two decades. One recent example of this type has been the apparition of Dimorphic Mesoporous materials, i.e. mesoporous substrata formed by porous entities endowed with different shapes and segregated throughout the space according to their geometrical form [1]. These would surely possess interesting perspectives for a number of physicochemical processes and represent promising substrata with important adsorptive properties [2]. The textural characterization of mesoporous materials through the sorption of gases is a central aspect in their study and determines their plausible technological applications. Nonetheless, it represents a very difficult task since the accurate description of all the relevant physicochemical phenomena is an open problem. On this regard, the simulation of a porous structure has been of great aid in elucidating the way in which the texture affects the development of the adsorption process. For example, through computational methods it has been suggested that the presence of small rugosities on the walls of pores affects significantly the spatial configurations of the adsorbed fluid [3]. Also, it was with molecular simulation that cavitation was incorporated as an important evaporation mechanism during the process of desorption [4]. On the other hand, the exact accounting of capillary condensation has not been completely

accomplished as new phenomena such as the pore assisting filling have been recently confirmed [5]. This last phenomenon was firstly proposed in simulation studies [6]. Thus, an investigation concerning the description of the structure of simulated dimorphic porous substrates is worth doing.

The computational representation of a mesoporous solid can be practiced with methods based on an atomic level such as Monte Carlo and Molecular Dynamics. In them, the accountability of both the porous space and the solid phase has a detailed precision. However, a study of this kind representing the structure of dimorphic Solids would be extremely expensive, in computational terms, due to their peculiar characteristics. An alternative is constituted by the lattice methods. Although they can not provide quantitative comparisons with experimental results, they can provide useful qualitative descriptions concerning the synthesis and the adsorption phenomenon of porous materials [7–9].

A special kind of lattice representation is illustrated by the porous networks. They represent the porous phase by means of two types of void entities, interconnected alternatively throughout the space, chambers and necks. Though they are extreme crude depictions of the morphology of a porous solid, they have been truly useful in the difficult task of elucidating the effect of the interconnection of the porous space over the development of percolating phenomena during the evaporation of adsorbable gases or the intrusion of mercury [10]. In the same way, they have been the only type of model able to qualitatively reproduce the shape of several Primary Scanning Curves [11]. The advantages of this model are its simplicity and its tractability to study the whole porous space as an interconnected medium with porous of different geometry.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 58044672; fax: +52 55 58044666.
E-mail address: scs@xanum.uam.mx (S. Cordero-Sánchez).

This study offers a report of the structural characteristics of simulated Dimorphic Solids. We set forth a method to construct the porous structure based on a network model and then, the topological features of the simulated porous networks are analyzed. Our work is organized as follows. Section 2 describes our model and the method to build the solid. In Sections 3 and 4 the results and the analysis of the simulated structures are presented. Finally, the conclusions are formulated in Section 5.

2. Model

Our model is based on the Dual Site-Bond Model (DSBM) [12]. We briefly summarize in the next paragraph its background and its current development.

Porous materials are in general highly disordered media in which voids of different geometries are distributed in a complex way within a solid substratum. In spite of this complexity, an adequate and very simple way to visualize a porous structure is to consider the void space to be made of the combination of two kinds of porous entities: the sites and the bonds. A site is a pore cavity surrounded by pore throats (necks) that allow its communication with neighboring homologous cavities. A bond is a pore neck that connects two sites. For simplicity, the sites are generally represented by hollow spheres and the bonds as hollow cylinders open at both ends. Under this framework the porous phase is conceived as a collection of spheres and cylinders interconnected alternatively throughout the space. An important topological feature is the connectivity, C , defined as the number of bonds emerging from a site. The sizes of pores are thus represented by two size distributions, F_S and F_B , accounting for sites and bonds, respectively. From the very topological nature of these two porous entities appear in a natural way a construction principle (CP): “The size of any site must always be bigger or at least equal to any of its C bonds”. When F_S and F_B overlap a size correlation among neighboring pores arises in order to fulfill the CP (the size of some sites would be smaller than the size of some bonds). The description of the way in which pore sizes are distributed forming typical structures can be found elsewhere and constitutes one of the first contributions of The DSBM [13]; let us summarize that the greater the overlap (Ω) the bigger the zones where void elements of similar sizes are grouped (a size segregation effect). The structural characteristics of a porous network are described not only by their size correlations but also by their connectivity heterogeneities and their geometrical restrictions. When a porous network is allowed to having sites with different connectivities a connectivity segregation effect emerges, that is, not only pore elements are clustered in space according to their sizes, as the value of Ω increases, but also, they group together according to their local values of C [14]. On the other hand, geometrical restrictions can also be present, that is, the sizes of bonds connected to a site should not interfere each other [15]. When this last condition exists, the porous network exhibits correlated zones where not only the pores have similar values of sizes and connectivities but also particular geometrical shapes [16]. This last finding made possible the simulation of ordered materials with small heterogeneities like cylindrical porous solids with variable cross-sectional areas such as the SBA-15 substrata [17].

The above discoveries set a useful framework to pursuit the simulation of Dimorphic Solids Materials. These are formed by pores of two geometrical shapes, cylindrical and spherical. Obviously, the connectivity of the respective porous network would vary from one geometrical domain to the other: those patches constituted by spherical pores would be highly connected through very smaller necks whereas the cylindrical pore zones would be less connected. These characteristics can be incorporated in a simulated porous network imposing variable local connectivity, geometrical restric-

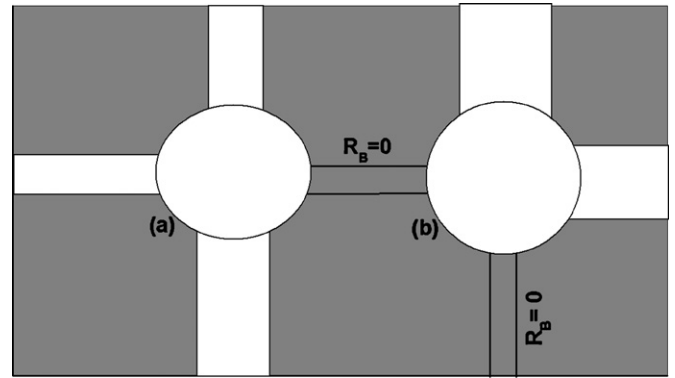


Fig. 1. Meaning of C_i , C_m , and $C_{i,0}$. (a) Site with $C_i = 3$, and $C_{i,0} = 1$. (b) Site with $C_i = 2$, and $C_{i,0} = 2$. Both sites have $C_m = 4$. The solid phase is depicted in gray and the void phase as white.

tions and two size distributions of sites or bonds, as we detail in the next sections.

2.1. Variable connectivity

Let us envisage a porous solid where the connectivity of every site can vary throughout the space. This situation can be systematically described by a porous network of constant connectivity C_m but with two kinds of bonds: closed and open. A closed bond can be accounted for considering its size equal to zero, meaning that it does not communicate the two sites connected to it, whereas an open bond would be a typical neck with a size greater than zero and connecting two sites. The closed bonds would act as virtual elements, not real, permitting the sites having a variable connectivity varying from 0 to C_m . Then, the local connectivity of each site, C_i , is given by:

$$C_i = C_m - C_{i,0} \quad (1)$$

where $C_{i,0}$ is the number of closed bonds attached to the i -site. C_i equals the number of open bonds. A mean connectivity of the network can be defined by the following equation:

$$\bar{C} = \langle C_i \rangle = C_m \left(1 - \frac{N_0}{N_B} \right) \quad (2)$$

With N_0 and N_B as the number of closed bonds and the total number of bonds in the network, respectively. It follows that:

$$\bar{C} = C_m(1 - f_0) \quad (3)$$

where f_0 denotes the fraction of closed bonds present in the network. For a better understanding of the concepts previously presented, see Fig. 1, which shows the meaning of C_i , C_m , and $C_{i,0}$. The value of f_0 determines the value of \bar{C} and is the key variable in the construction of networks with different degrees of connectivity. In the framework of the DSBM, F_B is defined as:

$$F_B(R_B) = \begin{cases} f_0 \delta(R_B) & \text{for } R_B = 0 \\ F'_B(R_B) & \text{for } R_B > 0 \end{cases} \quad (4)$$

where R_B is the radius of bonds. In this definition of $F_B(R_B)$ it has been simply considered that the size density function of bonds becomes a delta function at $R_B = 0$ and F'_B when $R_B > 0$. Due to the normalization condition we have that:

$$\int_0^\infty F'_B(R_B) dR_B = 1 - f_0 \quad (5)$$

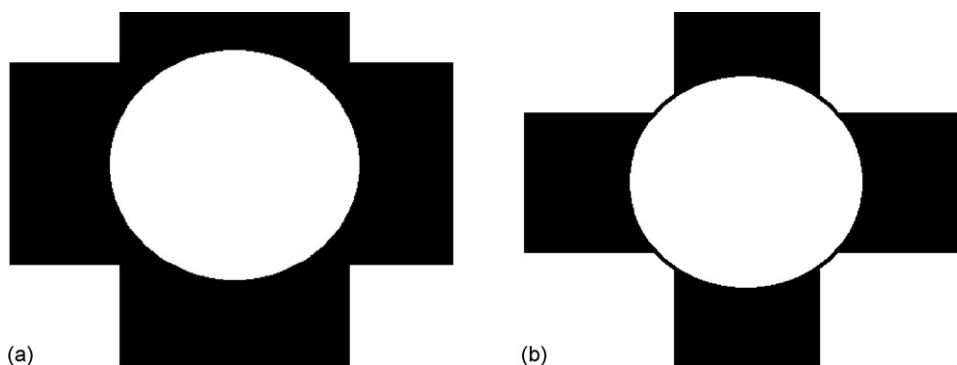


Fig. 2. Geometrical Restrictions Scheme. (a) A site with four bonds interfering with each other. (b) A site and four bonds with a proper linkage.

2.2. Geometrical restrictions

As we pointed out above, by virtue of the topological nature of sites and bonds, the size of a site must always be larger or at least equal to any of its C bonds. On the other hand, not any set of sizes of C bonds, fulfilling this last condition, can be linked to a site with a size R_S (R_S being the radius of sites) if the geometries of both the lattice and the pores do not permit it. For example, the condition of having spherical sites and cylindrical bonds interconnected through a square lattice imposes that the sizes of two adjacent bonds and the corresponding site must be such that:

$$R_S^2 \geq R_{B1}^2 + R_{B2}^2 \quad (6)$$

Otherwise, the sizes of the bonds would interfere with each other. In order to schematize it see Fig. 2. Fig. 2(a) represents a site with four bonds interfering with each other; Fig. 2(b) shows a proper linkage of a site and its C bonds.

2.3. Construction of Dimorphic Solids

We propose two types of solids. The first one, consists of two pore size distributions, each associated to one pore geometry. The second one comprises spherical and cylindrical pores described by the same size distribution of pores.

2.3.1. Dimorphic Solids endowed with a bimodal distribution of pore sizes (Model I)

These solids have a bimodal pore size distribution of cavities and one distribution of necks. Each one of the cavity distributions is associated to one different pore geometry. In terms of the DSMBM this can be achieved imposing two size distributions of sites: $F_{S1}(R_S)$ and $F_{S2}(R_S)$. Then, the definition of F_S is divided according to the shape of pores:

$$F_S(R_S) = \begin{cases} F_{S1}(R_S) & \text{for cylindrical pores} \\ F_{S2}(R_S) & \text{for spherical pores} \end{cases} \quad (7)$$

Since the connectivity of the network is variable, the definition of F_B goes according to Eq. (4). Now, the segregation of pores according to their geometrical shape can be carried out imposing a strong correlation of pore sizes and geometrical restrictions. This can be accomplished when F'_B overlaps with the smaller sizes of F_S (F_{S1} or F_{S2}) in such a way of having $\Omega \rightarrow 1$. A representative example is presented in Fig. 3. There, F'_B is overlapped almost completely with F_{S1} , while all sizes from F_{S2} are considerably bigger than any bond size from F'_B . In order to fulfill the CP the sizes of sites from F_{S1} have to be very similar to those bonds from F'_B when both elements are linked. Now, if geometrical restrictions are imposed one way to connect sites and bonds of similar sizes without interference consists of interconnecting them through pore units formed by two

bonds attached to one site at opposite sides. The interconnection of sites and bonds results in the formation of cylindrical-like pores with variable cross-sectional areas (the zones of maximum size would be represented by the sites whereas those of minimum size by the bonds). The value of C_i for each site in those pores would be equal to two; see the sketch of cylindrical pores in Fig. 3. On the other hand, when sites from F_{S2} are connected to bonds from F'_B the resulting effect is the apparition of spherical pores of big sizes connected to very smaller necks. If the value of \bar{C} is greater than two (lets say equal to 4 or 6) these spherical cavities have to be very well connected among them in order to satisfy Eq. (3); see the sketch of spherical pores in Fig. 3. The resulting network that forms with this model can be envisaged as a collection of interconnected domains. Each domain can consist of either spherical cavities connected through smaller necks or cylindrical pores with variable cross-sectional areas. Also, each geometrical zone is associated to a very different pore size distribution (either F_{S1} or F_{S2}).

2.3.2. Dimorphic Solids endowed with one distribution of pore sizes (Model II)

In this case there are two size distributions of bonds, $F_{B1}(R_B)$ and $F_{B2}(R_B)$, and one size distribution of sites, F_S . Then, the definition of

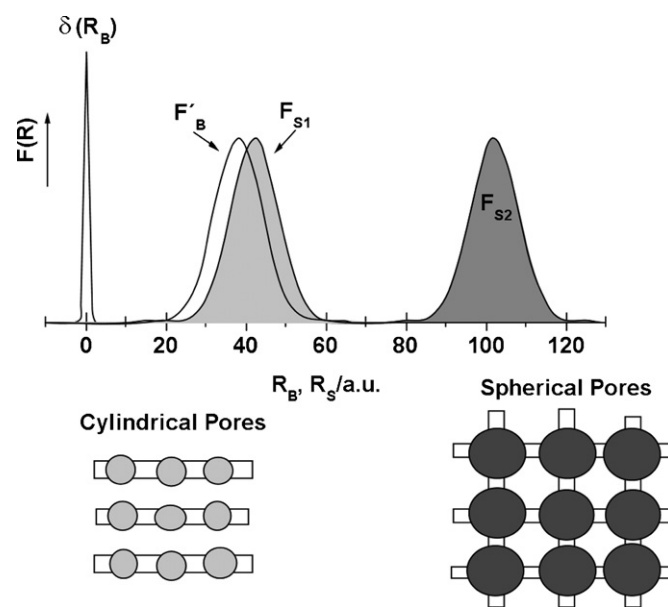


Fig. 3. Example of Model I. Connection among sites and bonds from F_{S1} and F'_B results in cylindrical pores. Connection among sites and bonds from F_{S2} and F'_B results in spherical pores.

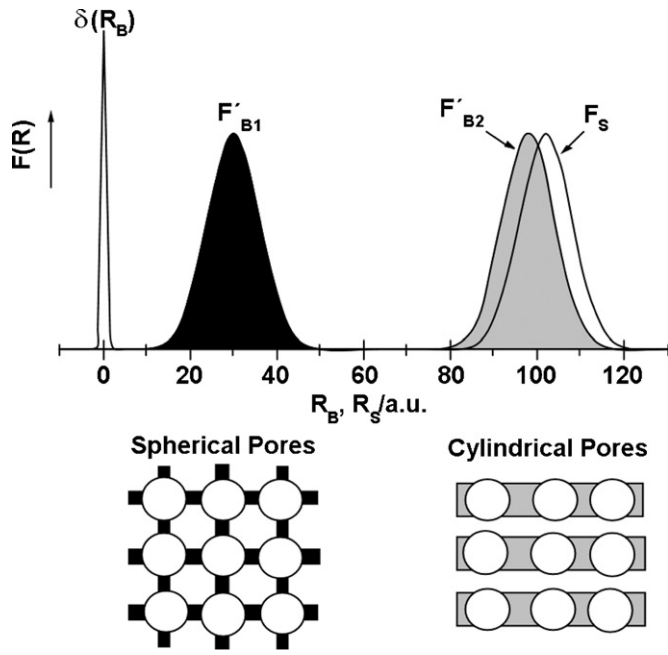


Fig. 4. Example of Model II. Connection among bonds and sites from F_{B1} and F_S results in spherical pores. Connection among bonds and sites from F_{B2} and F_S results in cylindrical pores.

F'_B becomes divided into two parts according to the shape of pores:

$$F'_B(R_B) = \begin{cases} F_{B1}(R_B) & \text{for spherical pores} \\ F_{B2}(R_B) & \text{for cylindrical pores} \end{cases} \quad (8)$$

The grouping of pores according to their geometrical shape is accomplished through a strong correlation of pore sizes coupled with geometrical restrictions. As the previous case, this correlation is reached when F_S overlaps with the part of F'_B with larger sizes (F'_{B1} or F'_{B2}) in such a way of having $\Omega \rightarrow 1$. A representative example is presented in Fig. 4. There, F'_{B2} is overlapped almost completely with F_S , $\Omega \rightarrow 1$, whereas the sizes from F'_{B1} are considerably smaller than any size from F_{S1} , $\Omega = 0$. For the same reasons outlined in the previous model the sites of the network group into two types of zones. One comprised of highly interconnected sites through very smaller bonds (interconnected elements from F'_{B1} and F_S) and the other by cylindrical-like pores formed by sites and bonds of similar sizes (interconnected elements from F'_{B2} and F_S). The difference between these two models is that each domain of a network, resulting from model II, is associated to one pore size distribution, F_S ; see Fig. 4.

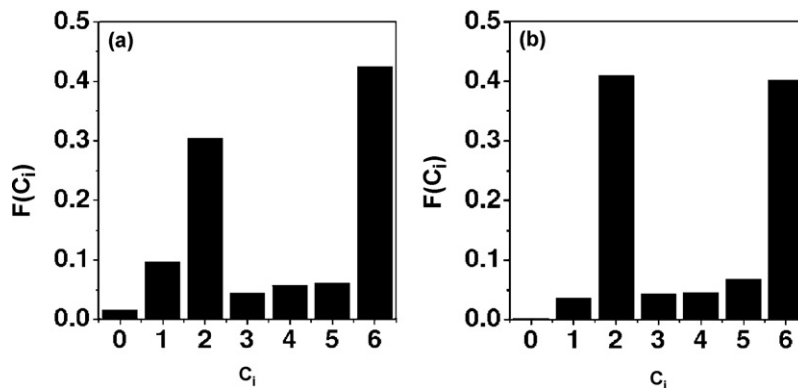


Fig. 5. Histograms of connectivity distribution throughout the sites of networks. (a) Corresponds to network I and (b) corresponds to network II.

Table 1

Structural parameters of the simulated network of the type I. $\sigma = \sigma_B = \sigma_S = 6 \text{ \AA}$ and $\bar{C} = 4$. \bar{R}_B and \bar{R}_S are the medium size of bonds and sites, respectively.

Network	$\bar{R}_B/\text{\AA}$	$\bar{R}_{S1}/\text{\AA}$	$\bar{R}_{S2}/\text{\AA}$
I	32	34	100

Table 2

Structural parameters of the simulated network of the type II. $\sigma = \sigma_B = \sigma_S = 6 \text{ \AA}$ and $\bar{C} = 4$. \bar{R}_B and \bar{R}_S are the medium size of bonds and sites, respectively.

Network	$\bar{R}_{B1}/\text{\AA}$	$\bar{R}_{B2}/\text{\AA}$	$\bar{R}_S/\text{\AA}$
II	52	77	80

2.4. Monte Carlo Method for the construction of Dimorphic Solids

Our procedure is based on a previous work [18]. It consists of the following steps:

1. Define a regular 3-D lattice of L^3 sites (hollow spheres) linked by bonds (hollow cylinders), i.e. simple cubic, face-centered cubic, etc. this already involves a maximum connectivity C_m per site.
2. Assign sizes to the sites (allocated at the nodes of the lattice) from the prestablished $F_S(R_S)$, sizes equal to zero to a fraction f_0 of the total bonds (allocated in between the sites), and sizes to the $1 - f_0$ fraction of the remaining bonds from the prestablished F'_B . This already involves a mean connectivity of the network \bar{C} .
3. Choose two sites at random; swap their sizes if the construction principle is observed and both sites accommodate the corresponding set of C bonds without any interference between pairs at the final configuration. Repeat this swapping operation $C_m/2$ times but now for two bonds chosen at random. This step defines an elemental step of the Metropolis Algorithm [19].
4. Repeat step 3 L^3 times. This step constitutes one Monte Carlo Step.
5. Repeat 3 and 4 until all the sites of the network fulfill both the construction principle and the associated geometrical restrictions.

3. Results

Two networks (one of Model I and one of Model II) were simulated with the method outlined in Section 2.4. All of them were constructed from three-dimensional cubic lattices ($C_m = 6$, $L = 32$) and with a fraction of closed bonds f_0 equal to 1/3, thus having $\bar{C} = 4$. The distribution of sizes for the sites and bonds were Gaussian type. In all cases, σ , the standard deviation for sites and bonds was 6 \AA . Their structural parameters are summarized in Tables 1 and 2. Half sites from network I were chosen to have sizes from the

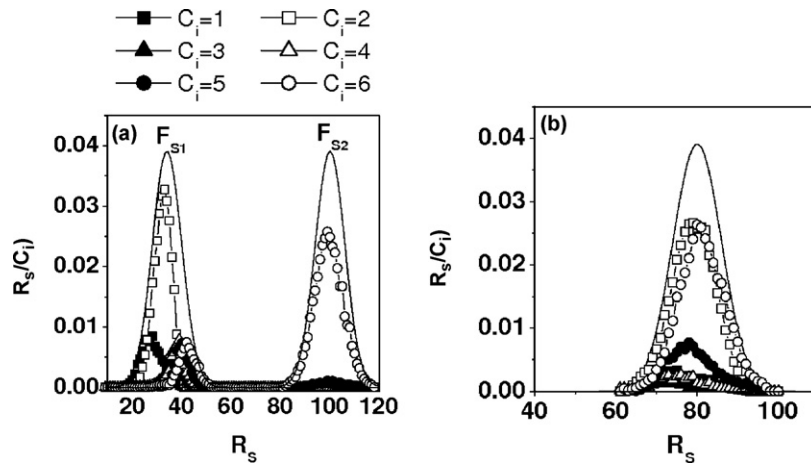


Fig. 6. Conditional probability density $\rho(R_s/C_i)$ of finding a site of size R_s with a fixed value of connectivity C_i . (a) Corresponds to network I and (b) corresponds to network II.

distribution F_{S1} and the remaining half of them from F_{S2} . Similarly, 50% of open bonds from network II were assigned to sizes from F_{B1} and 50% of them from F_{B2} .

In order to analyze the repartition of pore elements throughout the simulated networks, according to their size and shape, three kinds of plots were constructed. The first one is the connectivity distribution all over the sites of the network, $F(C_i)$. The second one is the conditional probability density function of finding a site of size R_s with a fixed value of connectivity C_i , $\rho(R_s/C_i)$. Finally, the third one is the complement of the latter, the conditional probability density function of having a bond of size R_B connected to a site of any size but with a fixed connectivity C_i , $\rho(R_B/C_i)$. Plots of $F(C_i)$ versus C_i are presented in Fig. 5. In Fig. 6 there are plots of $\rho(R_s/C_i)$ versus R_s , and in Fig. 7 plots of $\rho(R_B/C_i)$ versus R_B .

4. Discussion

4.1. Segregation of connectivities

The analysis of Fig. 5 shows that the sites of all networks take preferentially two values of C_i , $C_i = 2$ and $C_i = 6$. The sites with the same values of connectivity are spatially segregated forming homotatic regions with sites of the same value of connectivity; this can be appreciated through Fig. 8. It consists of a 3-D snapshot of network I showing the sites according to their respective values of C_i this network is spatially divided preferentially into two dominant zones of C_i , 2 and 6. The sites having the remaining values of

C_i (approximately $\approx 20\%$) are located in the intermediate regions between the main two zones and they act, when needed, as points of transition from one dominant region to the other.

4.2. Sizes of pore elements (Model I)

From Section 4.1, it was clear that the majority of sites adopted two values of C_i , 2 and 6, but what about their size. This question can be answered with the aid of Fig. 6(a). There, it can be appreciated how sites with connectivities equal to 2 and 6 are associated to the functions F_{S1} , and F_{S2} , respectively. The probability function $\rho(R_s/C_i = 2)$ coincides largely with F_{S1} , for network I, while the function $\rho(R_s/C_i = 6)$ concurs a great deal with the corresponding function F_{S2} of the network. On the other hand, the analysis of the functions $\rho(R_B/C_i)$ also reveal how the majority of bonds are connected to sites with $C_i = 6$ and $C_i = 2$, see Fig. 7(a). In order to understand these last facts it is important to note that the sites and bonds are subjected to two restrictions. As it was stated before the sites have to satisfy both the CP and the geometrical restrictions. Now, sizes of F_{S1} and F'_B are quite similar, the best way to accommodate them together is grouping them forming regions with connectivity equal to 2. If one site connects with two bonds at opposite sides, their sizes can be quite similar without violating geometrical restrictions. This is the cause of having almost all sites belonging to the distribution F_{S1} with a value of C_i equal to 2. In turn, those sites corresponding to F_{S2} have much bigger sizes than F'_B , so they can accommodate any set of six bonds without interference

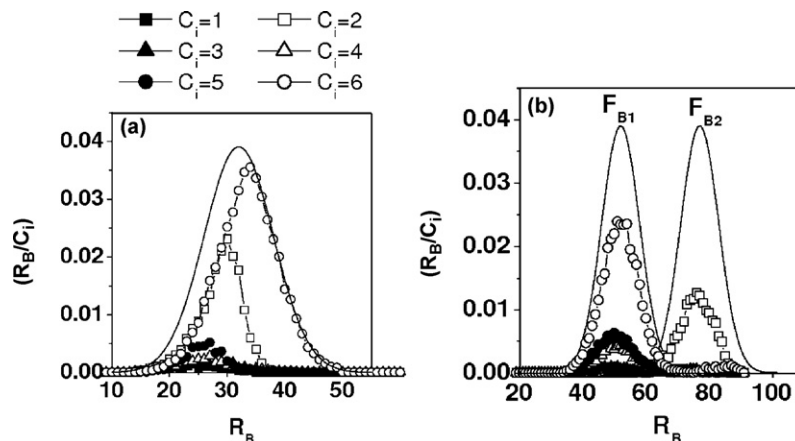


Fig. 7. Conditional probability density $\rho(R_B/C_i)$ of having a bond of size R_B connected to a site of any size but with a fixed connectivity C_i . (a) Corresponds to network I and (b) corresponds to network II.

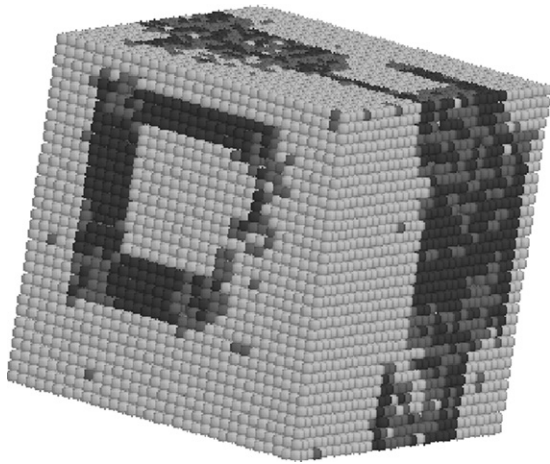


Fig. 8. Colour representation of the connectivity topology of sites for network I. Sites with $C_i = 6$ are represented in light gray, sites with $C_i = 2$ in black and sites with all the remaining values of C_i in gray.

and consequently, any of them have a size greater than any bond from F'_B . Nevertheless, they take values of $C_i = 6$ in order to accommodate all the remaining bonds and keep the average connectivity of the network satisfying $\bar{C} = 4$. Thus, the segregated zones having sites with $C_i = 2$, consist of sites connected to bonds of similar sizes, while those comprising sites with $C_i = 6$ have sites of big size connected to quite small bonds.

4.3. Sizes of pore elements (Model II)

As it was enunciated in Section 4.1, pore elements of all networks are segregated mainly into two regions, one for $C_i = 2$ and the other for $C_i = 6$. This information is complemented with the analysis of the functions corresponding to $\rho(R_B/C_i)$; see Fig. 7(b). As expected, the majority of bonds are connected to a site with either $C_i = 2$ or $C_i = 6$; conversely, the other functions $\rho(R_B/C_i)$ associated to the remaining values of C_i are negligible. Similar to the case of model I the sizes of pores with one of the main values of C_i are associated to one distinct pore size distribution. Only that this time the pore size distributions involved are those of bonds (either F'_{B1} or F'_{B2}). In Fig. 7(b), it can be seen how the function $\rho(R_B/C_i = 6)$ coincides with F'_{B1} while the function $\rho(R_B/C_i = 2)$ concurs a great deal with F'_{B2} . On the other hand, the analysis of the functions $\rho(R_S/C_i)$, Fig. 6(b), reveals that the majority of sites have values of C_i equal to two and six. The probability functions $\rho(R_S/C_i = 2)$ and $\rho(R_S/C_i = 6)$ are practically the same and coincide with F_S . The explanation to the previous observations can be

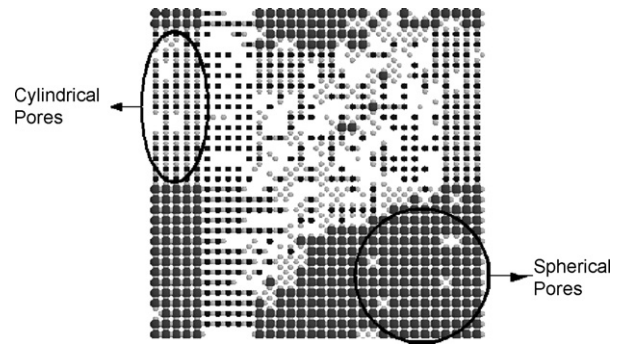


Fig. 9. Colour representation of interconnected sites and bonds at a middle cross-sectional plane for network I. Sites are represented in gray and bonds in light gray. In order to visualize spherical and cylindrical pores those sites with connectivities other than 6 or 2 are excluded.

formulated in the same terms of model I. Since F'_{B2} and F_S are almost completely overlapped the sizes of interconnected sites and bonds from those distributions have to be quite similar in order to satisfy the CP. As they also have to avoid geometrical interference the only way to link them, keeping their sizes similar, is allocating two bonds at opposite sides of one site. Complementary, the sites are connected with the maximum value of C_i when the bonds correspond to the distribution F'_{B1} since these latter pore elements are considerably smaller to any site from F_S .

4.4. Sizes of connected elements and geometrical shapes

The simulated networks are comprised of pores segregated in several patches. Almost all patches can be classified into two types, either those where coexist sites with connectivities equal to six or those with connectivities equal to two. Those domains with $C_i = 2$ can be accounted as a collection of cylindrical pores with variable cross-sectional area. In each tube, all along its length, the points of maximum size are represented by the sites and the points of minimum size by the bonds. In turn, those domains having sites with $C_i = 6$ can be envisaged as a collection of spherical pores interconnected among them through very smaller necks. In order to visualize the porous structures just described see Fig. 9. It consists of a snapshot of a cross-sectional area of network I. There, it can be appreciated these two regions and how they are interconnected between them. Finally, the medium size of each domain is the difference between both models; see Fig. 10. It consists of a graphic of the medium sizes of interconnected sites and bonds accommodated in each domain, for networks I and II. In the case of model I, those sites with $C_i = 2$ have a very smaller size than those with $C_i = 6$. However the medium size of the necks connected to sites

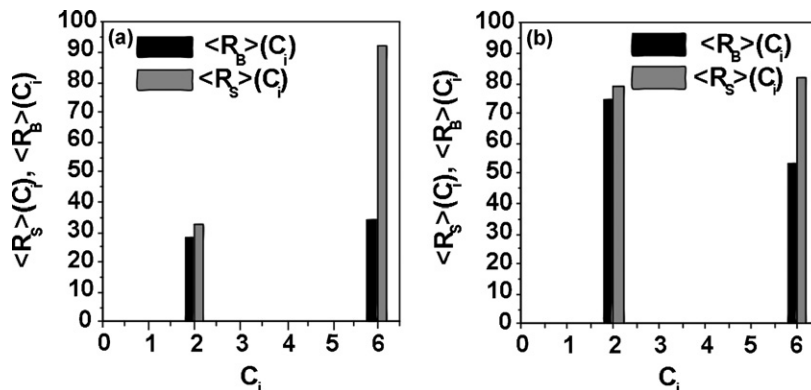


Fig. 10. Mean size of connected sites and bonds for different values of C_i . $\langle R_S \rangle(C_i)$ is the mean size of sites and $\langle R_B \rangle(C_i)$ is the mean size of bonds. (a) Corresponds to network I and (b) corresponds to network II.

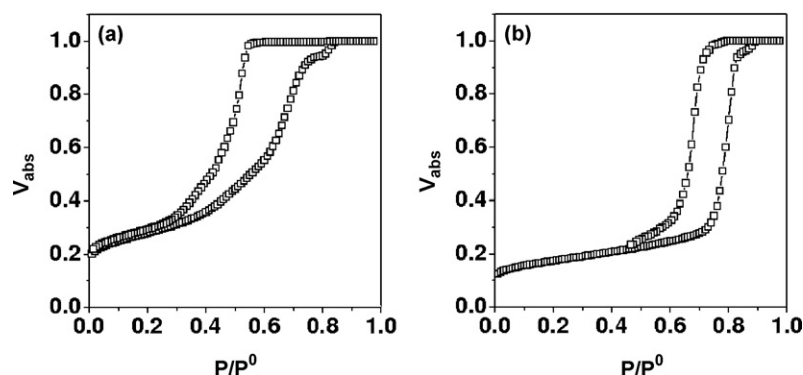


Fig. 11. Simulated N_2 sorption isotherms at 77 K on networks I and II. V_{ads} represents the degree of filling of the porous network with adsorbate. (a) Corresponds to network I and (b) corresponds to network II.

with $C_i = 6$ is similar to the medium sizes of sites and bonds in zones with $C_i = 2$; see Fig. 10(a). On the other hand, in network II, the medium size of sites from the domain with $C_i = 2$ is similar to that of sites from $C_i = 6$. In turn, the medium size of bonds located in the domain with $C_i = 2$ is considerably bigger than that of bonds from a zone with $C_i = 6$; see Fig. 10(b).

4.5. Isotherms

The simulated networks can be applied to study the adsorption phenomenon. Just to show their potentialities we performed with them the sorption of N_2 at 77 K. We used a simple algorithm based on one of our previous works; see reference [20]. Fig. 11 presents two isotherms, one for network I and the other for network II. There, it is clear how network I produces an H2 type isotherm whereas network II renders an H1 type isotherm.

Their shapes are highly correlated to the structural characteristics of each network. On the one hand, the pores of network I are described by two distribution of sizes (F_{S1} and F_{S2}) associated to their geometrical shape; cylindrical pores have smaller sizes than those of the spherical pores. So, the gradual filling of the smaller cylindrical pores, described by F_{S1} , and the larger spherical pores, described by F_{S2} , results in a long adsorption curve with a slope of lower value than that associated to the other network. Desorption, in turn, is controlled by the bonds, which act as stoppers due to their considerably small size, so that a pore-blocking phenomenon takes place and at some point along the desorption curve a very steep descent occurs. On the other hand, the pores of network II are described by one distribution of sizes (F_S) irrespective of their geometrical shape. Then, both cylindrical and spherical pores fill simultaneously all along the adsorption curve, generating a slope of greater value than that of the adsorption curve of network I. Desorption curve, contrary to the case of network I, is not steep. This effect can be attributed to the separated emptying of cylindrical and spherical pores. Bonds in cylindrical pores have sizes larger than bonds in spherical pores, so that these former elements evaporate before those latter elements. These are promising results that encourage to study the adsorption phenomenon in this simulated networks with more complicated methods such as the mean field theory.

5. Conclusions

Simulation of dimorphic porous substrates allowing for heterogeneities in size and shape has been achieved through a Monte Carlo Method. Geometrical restrictions, connectivity variations

and a high overlapping between the size distributions of sites and bonds are the parameters that promote the apparition of zones where coexist porous of the same geometrical shape. The simulated substrata can either be described by one pore size distribution (unimodal, Model II) or by two pore size distributions (bimodal, Model I). The morphological properties of the simulated networks have a strong correlation with the shape of the corresponding N_2 isotherms.

Acknowledgements

Our special thanks are due to M.Sc. Juan Villegas-Cortez (CIC-IPN, México D.F.) for his valuable technical support during the editing of this work. This work was supported and made possible by the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACYT) under the Project CB-2005/50980.

References

- [1] K.P. Gierszal, M. Jaroniec, Chem. Commun. 22 (2004) 2576–2577.
- [2] C. Velásquez, M.L. Ojeda, A. Campero, J.M. Esparza, F. Rojas, J. Mol. Catal. A: Chem. 281 (2008) 126–136.
- [3] B. Coasne, F.R. Hung, R.J.M. Pellenq, F.R. Siperstein, K.E. Gubbins, Langmuir 22 (2006) 194–202.
- [4] L. Sarkisov, P.A. Monson, Langmuir 17 (2001) 7600–7604.
- [5] Félix Casanova, Casey E. Chiang, Chang-Peng. Li, Ivan K. Schuller, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 243103.
- [6] V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (81) (1985) 2931–2940.
- [7] M. Jorge, S.M. Auer Bach, P.A. Monson, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 14388–14400.
- [8] E. Kierlik, P.A. Monson, M.L. Rosinberg, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 9295–9315.
- [9] A. Saugey, L. Bocquet, J.L. Barrat, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 6520–6526.
- [10] K.L. Murray, N.A. Seaton, M.A. Day, Langmuir 15 (1999) 8155–8160.
- [11] G.A. Tompsett, L. Krogh, D.W. Griffin, W.C. Conner, Langmuir 21 (2005) 8214–8225.
- [12] V. Mayagoitia, M.J. Cruz, F. Rojas, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (85) (1989) 2071–2078.
- [13] V. Mayagoitia, in: F. Rodríguez-Reinoso, et al. (Eds.), Characterization of Porous Solids II, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991, p. 51.
- [14] A.J. Ramirez-Cuesta, S. Cordero, F. Rojas, R.J. Faccio, J.L. Riccardo, J. Porous Mater. 8 (2001) 61–76.
- [15] V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich, R.J. Faccio, B. Gilot, C. Guignon, Langmuir 12 (1996) 211–216.
- [16] S. Cordero, F. Rojas, J.L. Riccardo, Colloids Surf., A 187–188 (2001) 425–438.
- [17] S. Cordero, F. Rojas, I. Kornhauser, M. Esparza, G. Zgrablich, Adsorption 11 (2005) 91–96.
- [18] J.L. Riccardo, W.A. Steele, A.J. Ramirez-Cuesta, G. Zgrablich, Langmuir 13 (1997) 1064–1072.
- [19] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1087–1092.
- [20] F. Rojas, I. Kornhauser, C. Felipe, J.M. Esparza, S. Cordero, A. Domínguez, J.L. Riccardo, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 2346–2355.