

Modelo analítico de difusión en espacios confinados.

Br. Fátima Velásquez Rojas.

Tutor: Dr. Ernesto Medina Dagger.

Trabajo Especial de Grado



Caracas, Febrero de 2013.



Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

MODELO ANALÍTICO DE DIFUSIÓN EN ESPACIOS CONFINADOS.

Br. Fátima Velásquez Rojas.

Dr. Ernesto Medina Dagger., Tutor

Caracas, 27 de Febrero de 2013.

Modelo analítico de difusión en espacios confinados.

Copyright © 2013

Universidad Central de Venezuela

Fátima Velásquez Rojas.

MODELO ANALÍTICO DE DIFUSIÓN EN ESPACIOS CONFINADOS.

Br. Fátima Velásquez Rojas.

*Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al título de*
Licenciada en Física.

Dr. Ernesto Medina Dagger., Tutor

Fecha

Quienes suscriben, miembros del Jurado que examinó el trabajo presentado por la Br. Fátima Velásquez Rojas., titulado: “**Modelo analítico de difusión en espacios confinados.**” para optar al título de Licenciada en Física, consideramos que dicho trabajo cumple con los requisitos exigidos por los reglamentos respectivos y por lo tanto lo declaramos APROBADO en nombre de la Universidad Central de Venezuela.

Dr. Ernesto Medina Dagger., Tutor

Fecha

Alberto Bellorín.

Fecha

Pierre Embaid.

Fecha

Caracas, 27 de Febrero de 2013.

A Demóstenes, Zoraida y Mercedes, a ti!!!

Agradecimientos

Es curioso que sea ésto lo último que se escriba pero lo primero que se lea, en mi caso lo hice con algo de antelación para tratar de que nadie se quedara por fuera; hubo y hay tanta gente importante en este camino que es justo tomarse el tiempo para agradecerles por ese granito de arena que aportaron para hacer este sueño realidad.

Aún estudiando Física creo en Dios, y agradezco a ese ente espiritual que toma diversos nombres que a pesar de todas las pruebas difíciles que tuve que superar estoy aquí escribiendo estas líneas, alcanzando la meta.

A mis magníficos, maravillosos, y cuanto adjetivo hermoso se me pueda ocurrir, abuelos **Demóstenes y Zoraida**, quienes creyeron en mi y nunca dejaron de hacerlo, gracias por su dedicación y todas sus enseñanzas, son y serán siempre mis guías, mi ejemplo a seguir, vaya para ustedes todo mi amor.

A mis padres, **Mercedes y Rafael**, personas únicas que me han llenado de todo su amor, de alegría y de sueños cumplidos y por cumplir, los adoro y agradezco cada palabra de aliento y su presencia en mi vida; a mis queridos hermanos **Ángel y Victoria**, éste triunfo también es suyo.

A mis tíos **Lenin y Zoraidita** y a mis primos **Fabiana, Adrián y José Alberto**, que me mostraron la maravillosa familia en la que nací. No menos importantes son mis muy apreciadas tías **Iris, Elizabeth, Julieta (†) y Marleny**, gracias por tantas enseñanzas, por tantos lindos momentos.

Al **Dr. Ernesto Medina Dagger**, mi tutor, por su paciencia inagotable, su completa disposición, por ser el pilar fundamental de este trabajo y el principal cómplice que ayudó a hacer este sueño realidad. Infinitas gracias.

Al **Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)**, el **Centro de Estudios Avanzados (CEA)**, el **Centro de Física** y el **Laboratorio de**

Física Estadística de Sistemas de Desordenados por facilitar la infraestructura requerida para la realización de este trabajo.

A las Licenciadas **Solmar Varela y Mayra Peralta** por todas sus horas de enseñanzas, de conversas y de compañía, GRACIAS!!, también a mis queridos compañeros-licenciados **Nelson Bolívar y Alejandro López** por su buen humor y sus siempre oportunos consejos.

A **Jesús Fajardo** por ser mi apoyo incondicional, el único capaz de dibujar una sonrisa en mi rostro aún en los momentos más difíciles, gracias por tu ayuda, por tu tiempo, por tu comprensión y por tu cariño, no existen palabras para agradecer tu presencia en mi vida.

A mis amigos de siempre: **Simón Rodríguez y Andreina Rojas** por enseñarme el verdadero significado de la amistad y a mi eterno compañero **Enrique Rodríguez**, un agradecimiento especial para él por haberme soportado 11 años y seguirlo haciendo.

Al profesor **José Manuel Salazar**, “**Chemané**”, por ser la persona que inspiró mi amor por la física en aquel salón de clases donde hice la promesa de seguir sus pasos, gracias a esa promesa nunca dejé de insistir.

En esta peculiar ciudad conocí a personas muy especiales que han llenado mi vida de todos los sentimientos lindos que existen, **Andrea Moncada**, mi gran y entrañable amiga, por fin llegó el día que tanto soñamos juntas, gracias por tanto; **Bárbara Ramírez**, mi confidente y física favorita, a mis amigos de ahora y siempre: **Dinibel Pérez, Maximiliano (Gabriel) Barreto, María Gabriela Rincón, Fernando Martínez** y a mis compañeros de carrera: **Ángel De Nóbrega, Miguel García y Daniel (Avogadro) Bachour** con quienes compartí momentos inolvidables, muchas risas y afectos.

A **Frank Prieto**, una de las mentes más brillantes que conozco y con quién las matemáticas fueron realmente divertidas, también a **Jorge Salas** por su magia y gran

conocimiento y a **Víctor Díaz** mi preparador estrella, quien siempre fue receptivo ante mis dudas.

A todos mis profesores de la carrera por aportar su conocimiento y ser parte de mi preparación como físico, en especial a mis queridos profesores **Rafael Martín y Vidal Alonso**, quienes definitivamente hicieron la diferencia, también al profesor **Ernesto Fuenmayor** por todo su apoyo logístico para llevar a cabo la presentación de este trabajo.

A mis jurados, los profesores **Alberto Bellowín y Pierre Embaid** por tomarse el tiempo de leer, corregir, y dar siempre sus acertadas sugerencias.

A mis compañeros de la **Coral de la Facultad de Ciencias UCV**, por ser parte fundamental de la experiencia en la universidad, los quiero.

A todos, gracias!!!, éstas palabras se quedan cortas para manifestarles todo lo que siento, LO LOGRÉ!!!.

Resumen

Modelo analítico de difusión en espacios confinados.

Fátima Velásquez Rojas.

Dr. Ernesto Medina Dagger., Tutor

Universidad Central de Venezuela

En este trabajo se realiza una aplicación de la teoría de difusión de Jörg Kärger de medios correlacionados geoméricamente específicamente para metano en Zeolita Silicalita. La Zeolita Silicalita es una estructura basada en un sistema de poros rectilíneos y diente de sierra (zig-zag) conectados, donde la difusión en cada dirección depende de correlaciones geométricas y efectos de memoria. Con base en simulaciones de Dinámica Molecular de trabajos previos, se modelarán las probabilidades de saltos entre distintos mínimos de energía local en presencia de un reservorio térmico. Las probabilidades de salto dependen crucialmente de las probabilidades de escape de las moléculas de metano en las intersecciones de los canales rectilíneos con los zig-zag. En base a este modelo simple se logran obtener con alta fidelidad los efectos de memoria/entrópicos obtenidos por Dinámica Molecular.

Dr. Ernesto Medina Dagger.
Tutor

Índice General

Índice General	x
Lista de Figuras	xii
Lista de Tablas	xv
Introducción	1
1. Zeolitas	4
2. Difusión en sólidos microporosos.	9
2.1. Fundamentos acerca de la difusión.	9
2.2. Difusión en zeolitas.	10
2.3. Difusión como proceso activado.	11
2.4. Efectos entrópicos en el proceso de difusión.	15
3. Descripción del modelo alcano-zeolita por Dinámica Molecular.	17
3.1. Métodos experimentales.	17
3.2. Métodos de simulación.	19
3.3. Dinámica Molecular.	20
3.4. Modelos.	21
3.4.1. Modelo de alcanos.	21

<i>Índice General</i>	xi
3.4.2. Modelo de la zeolita.	22
3.5. Principales resultados de la difusión de Metano en la Zeolita Silicalita obtenidos por Dinámica Molecular.	23
4. Descripción probabilística de la difusión en espacios confinados.	30
4.1. Tratamiento analítico de los efectos de memoria: Teoría de Jörg Kärger.	33
5. Resultados.	42
5.1. El modelo analítico propuesto.	47
5.1.1. A altas temperaturas.	48
5.1.2. A bajas temperaturas.	49
5.1.3. Hipótesis propuestas en las probabilidades condicionales. .	50
5.2. Modelo analítico de difusión en espacios confinados.	55
Conclusiones	57
Bibliografía	59

Lista de Figuras

1.1.	Izquierda: Unidad de Construcción Secundaria (UCS) de la zeolita silicalita. Cada vértice de la UCS representa un átomo T que en el caso de la silicalita es un átomo de silicio. Derecha: Cadena construida a partir de la unión de UCS [30].	5
1.2.	Sistema de canales de la zeolita silicalita. El tamaño de las intersecciones de los canales se muestra cualitativamente con el fin de hacer énfasis gráfico, ya que el diámetro de las mismas no se corresponde con el valor real [29].	7
1.3.	Representación de los canales interconectados de la silicalita [28].	8
2.1.	Diferentes dependencias de la difusión con la concentración que pueden atribuirse a las diversas interacciones entre los átomos que conforman la estructura y las moléculas que difunden en ella [29].	12
2.2.	Barrera de energía potencial para una partícula de gas ideal [29].	14
3.1.	Estructura de canales tridimensionales de la zeolita silicalita [29].	23
3.2.	Esquema de las regiones en el interior de los canales de la silicalita, CR es el canal recto, CZ el canal zig-zag, e I son las intersecciones [29].	24
3.3.	Energía potencial promedio de interacción metano-zeolita versus coordenada y del metano situado sobre una circunferencia de radio $R=0\text{\AA}$, $0,7\text{\AA}$, 1\AA , $1,2\text{\AA}$, concéntrica con el eje del canal rectilíneo. Las líneas continuas corresponden a $T=0\text{K}$ y las líneas a trazos a $T=600\text{K}$ [30].	25
3.4.	Histograma de densidad de metano a lo largo del canal rectilíneo de la silicalita rígida para diferentes temperaturas. A medida que disminuye la temperatura desde 250K la preferencia por las intersecciones (indicadas en $Y=\pm 5\text{\AA}$) es cambiada a una preferencia por el canal. La temperatura en la cual este cruce ocurre es 150K [30].	26

3.5.	Desplazamiento cuadrático medio del metano en función del tiempo a 300K [10].	27
3.6.	Dependencia de la difusión del metano con la temperatura [10].	27
3.7.	Parámetro de memoria β en función del inverso de la temperatura [10].	28
4.1.	Representación de las probabilidades condicionales dentro de la zeolita silicalita.	35
5.1.	Intersección de la zeolita (esquema).	42
5.2.	Potencial de confinamiento de las moléculas dentro de la zeolita. r_0 es el radio de la intersección a temperatura cero y r_{max} corresponde al radio máximo que puede alcanzar la intersección al variar la temperatura.	43
5.3.	Esquema de la Intersección de la Zeolita Silicalita.	44
5.4.	Potencial de interacción alcano-zeolita en función de los radios de intersección (R_p)[29].	45
5.5.	Gráfico construido a partir de resultados obtenidos por DM que muestra la energía de interacción alcano-zeolita en función de diferentes radios de intersección (R_p).	46
5.6.	Probabilidad que tienen las moléculas para escapar de la intersección en función de la temperatura según la ecuación 5.7.	47
5.7.	Situación a altas temperaturas: las moléculas pierden memoria a causa de los múltiples choques con las paredes de la intersección.	49
5.8.	Situación a bajas temperaturas: las moléculas tienen mayor memoria y menos colisiones con las paredes del sistema.	50
5.9.	Probabilidad de continuar en la dirección y en función de la temperatura.	51
5.10.	Probabilidad de rebote ($p_{y,-y}$) en función de la temperatura.	52
5.11.	Ajuste exponencial de la probabilidad de escape para encontrar el valor de la constante C , la figura azul representa la probabilidad de escape de nuestro modelo y la figura roja el ajuste realizado	53
5.12.	Probabilidad de cambio de un canal a otro ($p_{x,y}$) en función de la temperatura.	53

5.13.	Gráfico de $p_{y,y}$ y $p_{y,-y}$ donde se observa la asíntota que propone los límites del modelo.	55
5.14.	Gráfica de nuestro modelo analítico de difusión en espacios confinados: β en función de $100/T$ (1/K).	56

Lista de Tablas

1.1.	Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño del poro.	6
3.1.	Clasificación de los métodos experimentales para medir la difusión intracristalina en zeolitas.	18

Introducción

Los materiales adsorbentes microporosos tienen una amplia variedad de aplicaciones a nivel industrial. El interés por las investigaciones en este campo se debe al rápido crecimiento de las aplicaciones emergentes, tales como biosensores, almacenamiento y transporte de medicamentos, separación de gases, almacenaje de energía, nanocatálisis, fotónica, entre otros [1]. Las zeolitas representan un tipo muy especial de estos materiales microporosos, son materiales altamente cristalinos con canales y cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables y también pueden retener moléculas huéspedes.

Una zeolita está típicamente definida por una relación de silicio aluminio (Si:Al) y por cationes de compensación de carga [1]. La Zeolita ZSM-5, la cual es del tipo MFI puede contener cationes de Na o protones, también se encuentra la zeolita silicalita cuya estructura es completamente silíceo. El código para realizar la clasificación de las zeolitas lo realiza la Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolita (IZA), el tipo ZSM-5 pertenece al tipo pentasil [1].

Las zeolitas tienen una estructura de poros pequeños que pueden variar en forma y tamaño. Podemos encontrar estructuras de poros pequeños (diámetro de poro entre 3 y 5Å) hasta zeolitas de poros extragrandes (diámetro de poro mayor a 9Å) [1]. Por ejemplo la zeolita silicalita posee poros medianos que están entre 5 y 6Å[1].

La alta cristalinidad y selectividad de forma que tienen estos materiales, los hacen ventajosos para muchos procesos de interés industrial, en los cuales actúan como ta-

mices moleculares [1]. Muchas de las aplicaciones de las zeolitas se hallan en procesos de catálisis y separación de mezclas de hidrocarburos, importantes para la industria del petróleo [2-5].

En los últimos 25 años, se ha incrementado el interés en el comportamiento de fluidos en materiales microporosos, lo cual no es sorprendente, ya que en la naturaleza es frecuente encontrar moléculas confinadas en materiales de espacio limitado [10]. Aunque ha sido extenso el estudio de estos sistemas que son regidos por un comportamiento difusivo de las moléculas, las leyes que gobiernan ese comportamiento no se han comprendido en su totalidad, a diferencia de la difusión de los átomos y moléculas en medios gaseosos o líquidos. Llegar a comprender estos fenómenos, conduciría a mejorar los procesos ya existentes y diseñar nuevos procesos que involucren síntesis y manejo de estos sólidos microporosos.

La difusión es el principal mecanismo de transporte de las moléculas a través de las zeolitas, y se ha observado que obedece una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius o de activación térmica [33-36]. En la difusión molecular intervienen dos efectos: **efectos energéticos y entrópicos** [10]. Los efectos energéticos están relacionados con las barreras de energía, encontradas entre sitios de mínima energía local, a través de las cuales las moléculas saltan. Los efectos entrópicos están asociados al volumen disponible para las moléculas en el interior de estos sólidos y conllevan a efectos de memoria notorios que se observan como desviaciones del comportamiento Arrhenius como función de temperatura.

La técnica de Dinámica Molecular (DM) junto con la Monte Carlo han sido las más usadas para el estudio de difusión de moléculas confinadas en diferentes estructuras de zeolitas [6-9]. La primera técnica supone la validez de la Mecánica Clásica para simular la evolución de los átomos y/o moléculas en el interior de este sistema.

Una descripción probabilista de la difusión es particularmente útil porque permite establecer mecanismos específicos que generan correlaciones y por lo tanto relaciones

no triviales entre los coeficientes de difusión.

En este trabajo queremos construir un modelo analítico que nos permita entender el comportamiento de las moléculas huéspedes dentro de la zeolita, modelando todas las probabilidades condicionales y correlacionadas que dependen de la temperatura y que definen el comportamiento de las moléculas dentro del espacio confinado, como una generalización de la teoría de difusión de medios correlacionados geoméricamente de Jörg Kärger.

Capítulo 1

Zeolitas

Las zeolitas son sólidos microporosos altamente cristalinos. Durante muchos años, estos sólidos han sido usados como adsorbentes, intercambiadores de iones, catalizadores y como soporte de catalizadores. Estos sólidos tienen una estructura cristalina ordenada, lo cual les da la capacidad de separar sustancias de acuerdo a su forma y tamaño [1],[13-18]. Actualmente se han caracterizado aproximadamente 40 zeolitas que existen en la naturaleza, pero en la búsqueda de nuevos soportes de catalizadores, se han desarrollado más de 130 estructuras sintéticas [27].

Las zeolitas fueron descritas por primera vez como un grupo de minerales por Axel Fredrick Cronstedt (mineralogista sueco) en 1756. Según Cronstedt, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructuras que tienen canales y/o cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na^+ , K^+ , etc.) y pueden retener moléculas huéspedes removibles (agua en zeolitas naturales).

El nombre zeolita proviene de la capacidad que tiene este mineral para perder agua por calentamiento. Cronstedt observó que al calentarlas con un soplete siseaban y burbujeban, y las denominó **zeolitas** por las palabras griegas *zeo* y *lithos* que significan *pedra que ebulle*. De hecho, las zeolitas se caracterizan por su capacidad para perder y adsorber agua sin sufrir cambios en la estructura cristalina [1].

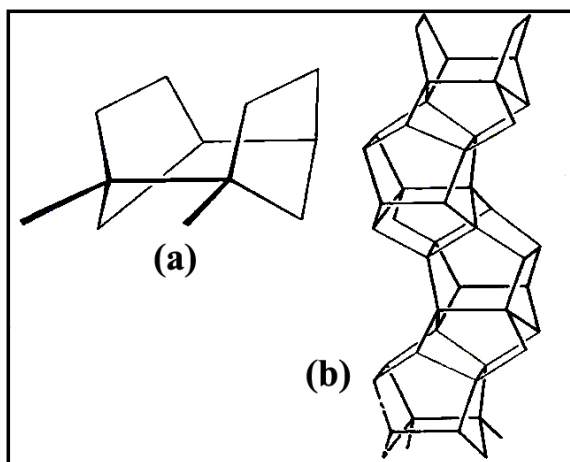


Figura 1.1: Izquierda: Unidad de Construcción Secundaria (UCS) de la zeolita silicalita. Cada vértice de la UCS representa un átomo T que en el caso de la silicalita es un átomo de silicio. Derecha: Cadena construida a partir de la unión de UCS [30].

La unidad básica de construcción de estos materiales microporosos es la configuración tetraédrica de 4 átomos de oxígeno alrededor de un átomo central T, donde el átomo T puede ser silicio (Si), aluminio (Al), boro (B), galio (Ga), germanio (Ge), fósforo (P), etc. Estos tetraedros están dispuestos de forma tal que generan espacios vacíos (cavidades o canales) a los cuales se accesa a través de poros cuyo tamaño es molecular, del orden de unos pocos Å, que están en el rango de los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas (3-13Å) [1],[15-18].

Cada grupo o familia de zeolitas se caracteriza por una unidad de construcción secundaria (combinación de átomos T), en el caso de la zeolita ZSM-5 (pentasil) [1], la combinación de 2 de estas unidades pentasil da lugar a una unidad conocida como T12 o **unidad de construcción secundaria UCS**. La unión de estas UCS permite la formación de los canales o cavidades cuyos tamaños varían en la medida que se van uniendo las unidades UCS y también se definen por la cantidad de átomos de oxígeno que limitan la abertura del poro. Este tamaño y forma puede afectar el acceso de las moléculas al interior de la zeolita (Figura 1.1).

Estas diferencias en las dimensiones de los canales, definidas por el número de

átomos de oxígeno que limitan la abertura del poro, permite establecer la clasificación de uso más frecuente de las zeolitas, basada en el tamaño de poro, como se muestra en la Tabla 1.1.

Poro	Átomos de O	Diámetro del Poro (Å)	Ejemplos
Extragrande	18	$9 < \theta$	MCM, VPI-5
Grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β
Mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

Tabla 1.1: Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño del poro.

El primer intento de analizar la capacidad de adsorción selectiva de las zeolitas se realizó en 1925. Weigel y Steinhoff [19] reportaron la oclusión de vapor de agua, alcohol metílico y alcohol etílico sobre la *chavazita*, mientras que la acetona y el benceno eran notablemente excluidos. Esta capacidad de permitir selectivamente la penetración de ciertas moléculas y el rechazo de otras dependiendo de sus dimensiones moleculares, le ha conferido a las zeolitas el nombre de tamiz molecular, término introducido por McBain en 1932 [20]. El tamizado molecular permite la separación de mezclas basada en el tamaño y forma molecular, excluyendo a las moléculas que son físicamente más grandes que los poros de la zeolita, produciendo una adsorción selectiva de moléculas de menor tamaño.

En la Figura 1.2 se muestra la estructura de la zeolita silicalita en la que se puede observar el sistema de canales, el cual consta de canales rectilíneos y canales zig-zag (sinusoidales). Como se muestra cualitativamente en la figura, las intersecciones tienen un diámetro mayor que los canales. La zeolita silicalita consta de una red bien definida de poros y canales que se cruzan.

La Figura 1.3 representa esquemáticamente tres celdas unitarias de la zeolita

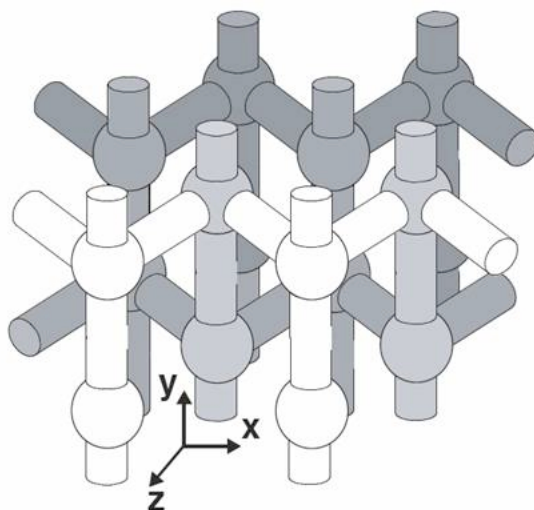


Figura 1.2: Sistema de canales de la zeolita silicalita. El tamaño de las intersecciones de los canales se muestra cualitativamente con el fin de hacer énfasis gráfico, ya que el diámetro de las mismas no se corresponde con el valor real [29].

mostrando los ejes del sistema de canales, el canal recto se representa con el eje y y el canal zig-zag en la dirección x .

Actualmente, las zeolitas se usan en numerosas aplicaciones en una gran variedad de campos, como son: remoción de olores del aire, tratamiento de desechos radioactivos (remoción de radioisótopos de Cs y Sr), tratamiento de desechos de agua (adsorción de amoníaco), irrigación en agricultura (almacenamiento de agua durante períodos de lluvias fuertes la cual es liberada lentamente en períodos de sequedad), reacciones de craqueo e isomerización de hidrocarburos, y en muchas más aplicaciones.

Los sitios catalíticamente activos de estos materiales microporosos no están directamente accesibles a todas las moléculas reactantes, generalmente en fase gaseosa o líquida, por lo tanto se requiere de una secuencia de pasos a fin de convertir a estos reactivos en los productos deseados. Estos pasos pueden esquematizarse como sigue:

- Difusión de las moléculas reactantes hacia los poros de la zeolita hasta alcanzar el sitio o centro activo.

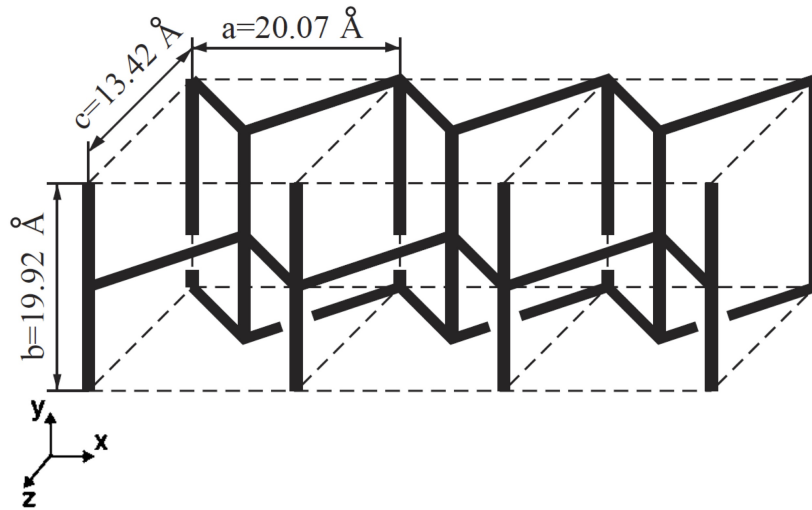


Figura 1.3: Representación de los canales interconectados de la silicalita [28].

- Adsorción sobre el sitio activo.
- Reacción química para la conversión de reactivos a productos.
- Desorción de los productos formados.
- Difusión de los productos desde el sitio activo hacia el exterior de la zeolita, es decir, hacia la fase gaseosa.

Los procesos de adsorción y difusión determinan significativamente el comportamiento catalítico del sistema zeolítico. Por lo tanto, la comprensión de estos fenómenos permite la optimización en el desarrollo y diseño de nuevas estructuras con propiedades adecuadas para procesos industriales importantes [1],[15-24].

Capítulo 2

Difusión en sólidos microporosos.

2.1. Fundamentos acerca de la difusión.

La difusión es un proceso de transporte de masa que tiene implicaciones tanto microscópicas como macroscópicas. Desde el punto de vista microscópico, la difusión resulta del movimiento aleatorio de las moléculas a una cierta temperatura lo cual se conoce como **movimiento Browniano**. Desde el punto de vista macroscópico, la difusión proviene de la tendencia de cada componente del sistema a distribuirse en el espacio de manera homogénea.

La difusión es típicamente monitoreada midiendo el flujo de materia, definido como el número de moléculas que atraviesan un área superficial dada por unidad de tiempo. En ausencia de un gradiente de concentración, el flujo de materia desaparece lo cual permite introducir la primera ley de Fick, la cual postula que el flujo de materia es proporcional al gradiente de concentración cuando el gradiente de concentración es pequeño [11].

Sistemas zeolita-adsorbatos son multicomponentes. En la mayoría de las aplicaciones prácticas de estos sistemas, el lecho catalítico es mantenido fijo, de este modo consideramos difusión de un sólo componente (el adsorbato). Por supuesto, aplicaciones prácticas de zeolitas involucran mezclas de adsorbatos como por ejemplo procesos de separación de gases (N_2 y O_2), entre otros.

Entonces existen dos tipos de difusión, una relacionada con una situación de no equilibrio donde existe la presencia de un gradiente de concentración en el sistema, a la que se conoce como **difusividad de transporte**, y otra llamada **auto-difusión**, la cual es observada bajo condiciones de equilibrio donde los adsorbatos de un mismo tipo están distribuidos uniformemente.

2.2. Difusión en zeolitas.

Es innegable la extraordinaria importancia de las zeolitas en la industria moderna. Durante las últimas décadas la comunidad científica ha desarrollado un esfuerzo significativo a fin de estudiar y clarificar algunos aspectos relacionados a estos materiales, como son la caracterización estructural, la cinética de las reacciones catalizadas, el transporte de masa, entre otros. Las características peculiares de las estructuras zeolíticas con sus dimensiones de poros casi moleculares, son la base de la llamada *catálisis por selectividad de forma*, que sin duda presenta muchas ventajas en procesos de separación y en reacciones catalíticas [14],[22-26]. Normalmente, la difusión de moléculas en el interior de zeolitas puede estudiarse a través de las formulaciones de Einstein y de Maxwell-Stefan, dependiendo de si dicho proceso se lleva a cabo bajo condiciones de equilibrio o de no equilibrio, respectivamente. En algunos casos particulares, por ejemplo en zeolitas con sistemas de canales unidimensionales, donde no existen conexiones entre los poros, puede ocurrir que el comportamiento de la difusión sea anómalo [11]. Este tipo de difusión anómala, conocida también como *single file diffusion* (difusión en una fila), está caracterizada por un descenso significativo en la movilidad de las moléculas provocando un gran impacto en la actividad catalítica de este tipo de zeolitas. Para estos sistemas (single file), la ecuación de Einstein no es aplicable.

Los canales de la zeolita son de dimensiones comparables a las de la molécula que difunde a través de ellos, entonces es poco probable (energéticamente costoso) que

las moléculas se adelanten entre sí, y por lo tanto, los encuentros entre ellas tendrán una influencia muy pronunciada en su movilidad. Barrer [37] explicó la dependencia de la concentración sobre la difusividad en zeolitas usando un modelo simple de salto. Asumiendo que la partícula en condiciones de dilución infinita se mueve en el interior de la zeolita desde un sitio a otro con una constante de difusión (independiente de la concentración) D_s^o , la difusividad en condiciones de concentraciones finitas, será por lo tanto proporcional a la probabilidad de que el sitio vecino esté vacío,

$$D_s(\theta) = D_s^o(1 - \theta), \quad (2.1)$$

donde θ representa la fracción de sitios ocupados sobre la superficie, y está definida como

$$\theta = \frac{N}{N_{\text{sitios}}}, \quad (2.2)$$

donde N es el número de moléculas adsorbidas (o de sitios ocupados) y N_{sitios} es el número total de sitios de adsorción. Sin embargo, la situación puede complicarse debido a que la dependencia de la difusividad con la concentración estará afectada por la combinación de ciertos factores de carácter estructural y químico (composición, naturaleza de los cationes de la zeolita) del sistema que complican o dificultan la comprensión de la influencia de la concentración sobre la difusividad. A pesar de lo complicado que resulta definir esta dependencia, Kärger y Pfeifer [15] han sugerido que los diferentes sistemas sólo exhiben cinco tipos distintos de dependencia, los cuales son mostrados en la Figura 2.1. Estos distintos tipos de dependencia pueden atribuirse a las diferencias en las interacciones entre los átomos estructurales y las moléculas que difunden (presencia de cationes en la estructura y/o la combinación de sitios de adsorción fuertes y débiles).

2.3. Difusión como proceso activado.

En el caso de difusores en un medio confinado como un canal de zeolita, no se observa el proceso de difusión como una respuesta a un gradiente de concentración, o

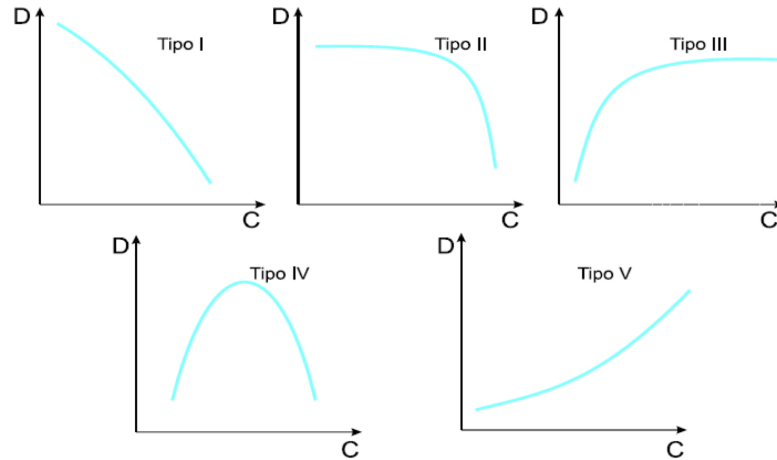


Figura 2.1: Diferentes dependencias de la difusión con la concentración que pueden atribuirse a las diversas interacciones entre los átomos que conforman la estructura y las moléculas que difunden en ella [29].

potencial químico. En el interior de estos sistemas las moléculas se adsorben sobre la superficie y se mueven a través de la zeolita por saltos entre los mínimos de energía potencial producidos por la superficie del poro. Además, las moléculas enlazadas a la superficie pueden escapar del estado adsorbido si su energía cinética supera a la energía de adsorción, permitiendo así su difusión. Este hecho sugiere una dependencia de la difusividad con la temperatura de tal forma que la difusión en sólidos microporosos es un proceso activado.

A medida que las moléculas difunden a través de los canales de la zeolita bajo la influencia del potencial generado por su superficie, el mecanismo de difusión puede describirse como un proceso activado en el cual la dependencia con la temperatura obedece a la ecuación de Arrhenius

$$D = D_0 \exp \frac{-E_{act}}{RT}, \quad (2.3)$$

donde el factor pre-exponencial D_0 es la difusividad a temperatura infinita y está relacionado con factores geométricos de la zeolita y velocidades térmicas de las partículas con las cuales intentan saltar entre sitios vecinos. El factor exponencial expresa la

probabilidad de las partículas de superar la barrera energética entre estos sitios, definida por E_{act} , R es la constante universal de los gases ideales y T la temperatura. Esta dependencia es consecuencia de la presencia de campos de fuerza en el interior de la zeolita que afectan la difusividad de las moléculas en su interior y desvían su comportamiento de la difusión molecular o libre [6, 7, 10, 12, 32],[38-43]. Mientras las moléculas difunden a través de los canales, deben superar las barreras energéticas y moverse entre sitios de mínima energía potencial. La altura de estas barreras energéticas está dada por E_{act} en la ecuación de Arrhenius, y el término exponencial puede relacionarse con la fracción de veces que la molécula tendrá una energía tal que le permita superar la barrera. Si ν es la frecuencia a la cual la molécula vibra alrededor del mínimo de energía, la probabilidad por unidad de tiempo de que la molécula sea capaz de atravesar la barrera energética puede relacionarse con una constante de velocidad [11] la cual se expresa como

$$k \approx \nu \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right). \quad (2.4)$$

En los canales de la zeolita, los sitios de mínima energía (entre los cuales las moléculas saltan) están separados por una distancia a . Si m es el número de moléculas que en un instante dado están en un sitio de mínima energía en el canal, entonces el número de moléculas que atravesarán la barrera energética (a lo largo del eje Z) será $a(dm/dz)$, de tal forma que la cantidad de partículas que pasarán la barrera por unidad de tiempo es $ka(dm/dz)$. Si c es la concentración total de partículas (número de partículas por unidad de volumen), entonces $m = ac$. Por lo tanto la densidad de flujo de partículas que atraviesan la barrera energética es

$$J = -ka^2 \frac{\partial c}{\partial z}, \quad (2.5)$$

Comparando esta ecuacion con la Ley de Fick,

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial z}, \quad (2.6)$$

se obtiene que

$$D = ka^2, \quad (2.7)$$

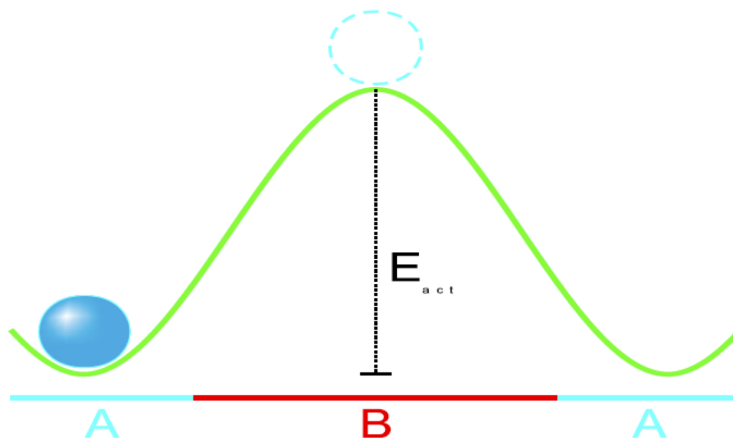


Figura 2.2: Barrera de energía potencial para una partícula de gas ideal [29].

y sustituyendo la expresión de k dada en la ecuación 2.4, la expresión del coeficiente de difusión en un proceso activado se expresa como [41]

$$D \approx \nu a^2 \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right). \quad (2.8)$$

El “escape” térmicamente activado de las moléculas desde un sitio de mínima energía, A , a otro, B , en el interior de la zeolita, lo cual es la probabilidad de que la molécula atraviese la barrera energética entre los dos sitios, a la que hemos llamado k , puede relacionarse con la *Teoría del Estado de Transición* (en inglés TST), la cual fue propuesta en 1935 por Eyring, Evans y Polayni [46], y aunque en principio surgió en el contexto de *cinética de reacciones químicas* puede extenderse a situaciones (como la de nuestro estudio), en las que la difusión de moléculas en un proceso activado. Para ver esta analogía o conexión, consideremos una partícula de gas ideal moviéndose bajo la acción de un campo externo, que pudiera representar la interacción con la zeolita. Esta partícula está restringida a moverse en la superficie de energía potencial generada por la estructura de la zeolita. La Figura 2.2 muestra un esquema de esta situación.

Para que la partícula se mueva de un lado de la barrera a otro, ésta puede intercambiar energía con el reservorio térmico. A fin de que ocurra la transición, la

trayectoria seguida por la partícula debe superar la barrera de energía potencial mostrada en la Figura 2.2. Es posible para una trayectoria superar dicha barrera y luego devolverse (a la región A), por lo tanto, no todas las trayectorias conducirán a la transición. Sin embargo, muchas trayectorias si lo harán. La teoría de estado de transición propone que puede estimarse una constante de velocidad, la cual está relacionada con la probabilidad de que una partícula en la región A siga la trayectoria correspondiente a aquella que conlleve a la transición a través de la barrera, se llaman *partículas activadas* a aquellas que alcancen la energía necesaria para que ocurra la transición (E_{act}). Esta teoría supone que estas partículas activadas mantendrán el equilibrio térmico con sus alrededores cuando ocurran colisiones entre ellas.

2.4. Efectos entrópicos en el proceso de difusión.

Como se ha mencionado anteriormente, la difusión de las partículas en el interior de los sólidos microporosos es un paso determinante en la actividad catalítica de éstos materiales. Este proceso de difusión tiene contribuciones energéticas y entrópicas que afectan de manera simultánea al comportamiento de las moléculas en el interior de los mismos. La presencia de barreras energéticas entre sitios de mínima energía a través de los cuales las moléculas saltan, corresponden a las contribuciones energéticas que afectan al proceso de difusión. Los efectos entrópicos, están asociados al espacio disponible a las moléculas en el interior de estos sólidos y a las configuraciones que puede asumir la molécula en el curso del salto, y por lo tanto dependen de la estructura particular de cada uno de ellos [10, 45].

Los efectos entrópicos conllevan a los llamados **efectos de memoria** que se hacen notorios a ciertas temperaturas,

$$F = E - TS. \quad (2.9)$$

esta ecuación (2.9) representa la energía libre de Helmholtz, donde E son los efectos energéticos y S los efectos entrópicos, que entran en juego cuando la temperatura (T)

es finita. Entonces hay dos maneras de reducir la energía libre, bajando la energía o aumentando la entropía. La conexión con los efectos de memoria está en el hecho de que las residencias en los sitios de alta entropía afectan los saltos entre distintos sitios de la zeolita.

Muchas de las aplicaciones de las zeolitas involucran procesos de catálisis y separación de mezclas de hidrocarburos importantes para la industria del petróleo. Por ejemplo, las reacciones de isomerización, en las que se convierten hidrocarburos lineales en sus isómeros (compuestos de igual fórmula molecular pero diferentes estructuras), son de gran importancia en la industria de refinación del petróleo, ya que en éstos últimos hay un incremento en el número de octanos (escala que mide la capacidad antidetonante del combustible) lo que proporciona una combustión más eficiente. En este tipo de reacciones es necesario procesos de separación mediante los llamados tamices moleculares donde su estructura juega un importante papel, y por lo tanto, los efectos entrópicos son cruciales y determinantes [45].

Capítulo 3

Descripción del modelo alcano-zeolita por Dinámica Molecular.

La comprensión conceptual de la difusión en zeolitas no sólo es complicada por las diferentes situaciones físicas bajo las cuales este fenómeno puede ocurrir, sino además por el hecho de que su observación dependerá de las condiciones experimentales. Es por esto que ha habido un gran interés en la distinción de los diferentes métodos experimentales que permiten medir la migración (o movilidad) molecular en estos sólidos.

3.1. Métodos experimentales.

De acuerdo a las condiciones en las que se desarrolla el experimento y a la relación entre los desplazamientos moleculares y el tamaño del cristal, ha surgido una división de estos métodos en tres categorías diferentes: macroscópicos, mesoscópicos y microscópicos [11].

El procedimiento experimental determina el tipo de coeficiente de difusión medido: difusividad de transporte o autodifusividad. Generalmente, los métodos macro y mesoscópicos determinan la difusividad de transporte bajo la influencia de un gradiente de concentración, es decir, en condiciones de no equilibrio. Estos métodos consideran lechos de material compactado de zeolitas o membranas de zeolitas y por lo tanto

los desplazamientos moleculares que se registran durante los experimentos son mucho mayores que el tamaño de los cristalitos individuales. Por ello, la información acerca del proceso intracristalino sólo puede ser deducido indirectamente mediante el ajuste de los datos experimentales a algún modelo usado en la descripción de la transferencia de masa, como por ejemplo la ecuación de difusión o la ecuación de Maxwell-Stefan. Por otro lado a partir de los métodos microscópicos usualmente se obtienen los coeficientes de autodifusión determinados bajo condiciones de equilibrio. Estas técnicas microscópicas permiten la observación de rutas de difusión suficientemente pequeñas como para medir directamente las migraciones intracristalinas. La tabla 3.1 agrupa a los diferentes métodos de los que se dispone actualmente para determinar la difusión de moléculas en el interior de zeolitas.

	No equilibrio	Equilibrio
Macroscópicos	Adsorción / Desorción Frequency Response (FR) Zero Length Column (ZLC) IR - FR Positron Emission Prof. (PEP) IR Spectroscopy	Adsorción / Desorción Tracer ZLC
Mesoscópicos	IR Microscopy	Tracer IR Microscopy
Microscópicos	Interference Microscopy	PFG- NMR St. Field Grad. NMR (SFG NMR) Quasi-Elastic Neu. Scat. (QENS) Exchange (NMR)

Tabla 3.1: Clasificación de los métodos experimentales para medir la difusión intracristalina en zeolitas.

3.2. Métodos de simulación.

La conexión entre el experimento y la teoría puede, en algunos casos, resultar muy complicada, más aún cuando se requiere que los modelos teóricos planteados puedan describir ciertos casos específicos experimentales que permitan validarlos. Surge entonces un nuevo elemento entre el experimento y la teoría: *el experimento o simulación computacional*. En éstos, los investigadores teóricos proporcionan un modelo, pero los cálculos se llevan a cabo en una computadora siguiendo un algoritmo implementado en un lenguaje de programación apropiado.

Los experimentos computacionales en zeolitas para estudiar los procesos de adsorción y difusión de las moléculas huéspedes, representan uno de los más importantes desarrollos en la ciencia de las zeolitas en los años recientes. Se han convertido en una herramienta poderosa para la descripción de las características de la estructura de la zeolita y de las interacciones entre las moléculas adsorbidas y los átomos superficiales, que justamente informan acerca de las propiedades físicas y químicas del sistema y su impacto en la actividad y selectividad de estos sólidos [1, 6, 7, 11, 43].

Debido al progreso de las técnicas computacionales, los estudios relacionados con los procesos de adsorción y difusión en estos sólidos microporosos involucran diferentes métodos de simulación basados en fundamentos de Mecánica Estadística, como son las técnicas de **Monte Carlo** y **Dinámica Molecular**.

Las simulaciones de Monte Carlo pueden aplicarse para investigar el comportamiento adsorptivo de las moléculas y obtener, mediante estas simulaciones, información acerca de las propiedades estáticas y termodinámicas del sistema [7, 43]. Las propiedades dinámicas, particularmente la concerniente a sus difusividades, se investigan a partir de simulaciones con Dinámica Molecular y Modelos de Red (Lattice Models) que permiten además la predicción de la dependencia de la difusividad con la temperatura y concentraciones de moléculas[6, 8]. La conveniencia de aplicar una u otra de las

técnicas para el estudio de las propiedades dinámicas, depende del nivel de detalle de la información que se pretenda obtener de las simulaciones y de las escalas de tiempo y longitud asociadas con la difusión de las moléculas en el interior de las zeolitas.

3.3. Dinámica Molecular.

La Dinámica Molecular es la técnica que proporciona una descripción más detallada de los procesos adsorptivos y difusivos, debido a que permite la exploración de la superficie de energía potencial generada por la interacción entre las moléculas huéspedes y los átomos estructurales de la zeolita. Sin embargo, debido a que es una técnica de un alto consumo computacional, su aplicabilidad está limitada a sistemas pequeños y tiempos más cortos en comparación con Monte Carlo, y en los cuales el transporte de moléculas es relativamente rápido, es decir, sistemas en los cuales la energía de activación de difusión es pequeña. En los sistemas en los que el movimiento molecular es relativamente lento, debido a que las barreras de energía libre que separan los sitios de adsorción son grandes comparados con las energías térmicas, deben usarse métodos como por ejemplo aquellos que involucren información rigurosa de la Teoría de estado de transición [11] para simular la dependencia de los saltos entre sitios (difusividad) con la temperatura [7, 11, 43], mientras que la dependencia con la concentración puede simularse a través de técnicas como Monte Carlo y teoría de campo medio [7, 43].

La Dinámica Molecular (DM) es un método basado en la Mecánica Clásica utilizado para obtener información acerca de las propiedades físicas de equilibrio y de transporte de un sistema [6]. En la práctica se supone que se tiene un sistema, o conjunto de partículas, en estado estacionario y se desea estimar el valor de cantidades físicas de interés como por ejemplo la energía total del sistema o la temperatura, calculando el promedio que se obtiene a partir del estudio de un conjunto de configuraciones del sistema diferentes. Estas configuraciones obedecen a un ensamble estadístico, como por ejemplo el ensamble canónico, donde el volumen, el número de partículas y la

temperatura se mantienen constantes y la función de distribución de velocidades de las partículas es la Distribución de Maxwell-Boltzmann [6, 41]:

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right) dv. \quad (3.1)$$

A partir de las posiciones y velocidades iniciales de las N partículas que componen al sistema, que son datos de entrada en las simulaciones de DM, y de la integración de las ecuaciones clásicas de movimiento de cada una de estas partículas, que interactúan entre sí mediante cierta función de energía potencial dada por $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$, se determinan las trayectorias y configuraciones en el tiempo. Estas trayectorias y configuraciones permiten calcular las propiedades requeridas como un promedio temporal.

Las simulaciones de Dinámica Molecular para la descripción del comportamiento del sistema zeolita-huésped están basadas en un modelo atomístico detallado que permite determinar los coeficientes de difusión de las moléculas adsorbidas y explicar el mecanismo de la difusión intracristalina.

3.4. Modelos.

3.4.1. Modelo de alcanos.

Existen diferentes maneras de simular sistemas químicos moleculares, una de las cuales, quizás la más convencional, es la conocida como Mecánica Molecular o force-field, la cual mediante la variación de constantes de fuerza y parámetros geométricos en las ecuaciones de campo, y el cálculo de la energía potencial, permite la predicción de la estructura y dinámica de las moléculas [42].

En Mecánica Molecular, las moléculas se definen como una colección de puntos (átomos) conectados por resortes (enlaces) de diferentes elasticidades (constantes de fuerza). Las moléculas se modelan usando, con buena aproximación, modelos de átomos unidos (united atom models), en los cuales el metano (CH_4) y los grupos CH_3 , CH_2

y CH se tratan como un centro simple de interacción cuyo volumen es ligeramente mayor al del átomo de carbono. Las fuerzas que mantienen unidos a estos centros de interacción se describen mediante funciones de energía potencial expresadas como una superposición de interacciones enlazantes, que dependen de las conexiones específicas de la estructura, y de interacciones no enlazantes que dependen sólo de las distancias entre los átomos.

3.4.2. Modelo de la zeolita.

La estructura de la zeolita presenta algunas heterogeneidades a escala atómica: el arreglo de átomos de Si y Al no tienen ningún ordenamiento periódico a lo largo de la estructura, y a consecuencia de esto, los cationes de compensación extraestructurales, que están asociados con el aluminio, tienen un comportamiento similar al aluminio en cuanto a su ordenamiento.

La silicalita corresponde a la zeolita análoga a la ZSM-5 (estructura MFI), cuya estructura cristalina ha sido determinada por difracción de Rayos X [87]. La celda unitaria de la silicalita es ortorrómbica y sus parámetros de celda son $a=20,07\text{Å}$, $b=19,92\text{Å}$, $c=13,42\text{Å}$, conteniendo en total 96 átomos de silicio y 192 átomos de oxígeno (SiO_2). La estructura de la silicalita consiste en un sistema de canales zig-zag en la dirección \mathbf{X} y canales rectilíneos en la dirección \mathbf{Y} exhibiendo una estructura porosa tridimensional, en la cual estos dos canales, con un diámetro alrededor de $5,4\text{Å}$, se interconectan para formar una región de intersección (Figura 3.1). Ambos canales están definidos por anillos de 10 miembros que permiten la adsorción (o penetración) de moléculas con un diámetro de hasta $\sim 6\text{Å}$, por lo que la selectividad de adsorción está basada en gran parte en el tamaño de las moléculas adsorbidos (o huéspedes). La difusión en la dirección \mathbf{Z} requiere un proceso de dos pasos, el cual involucra el movimiento a través del canal zig-zag hacia una intersección, seguido del movimiento

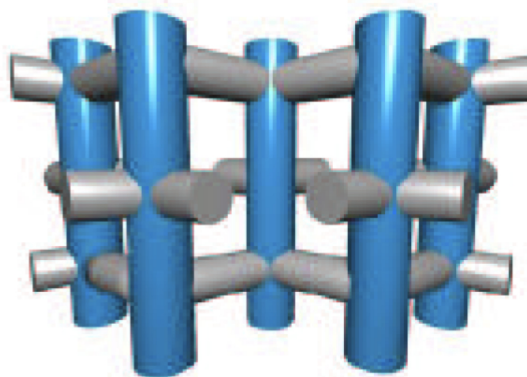


Figura 3.1: Estructura de canales tridimensionales de la zeolita silicalita [29].

en el canal rectilíneo hacia otra intersección, y finalmente el subsecuente movimiento en el canal zig-zag.

El comportamiento dinámico de las moléculas en el interior de las zeolitas está determinado por las dimensiones de los canales y por la flexibilidad de la estructura zeolítica, la cual actúa como un baño térmico sobre las moléculas huéspedes.

3.5. Principales resultados de la difusión de Metano en la Zeolita Silicalita obtenidos por Dinámica Molecular.

El conocimiento de la superficie de potencial en el interior de los diferentes canales que componen la zeolita silicalita, permite la identificación de las regiones correspondientes a mínimos de energía potencial de la molécula, asociadas con las interacciones con los átomos de la zeolita. Estas regiones se esquematizan en la Figura 3.2.

La Figura 3.3 muestra perfiles de energía potencial promedio de una molécula de metano en el interior del canal rectilíneo de la zeolita silicalita a temperaturas de 0K a 600K, y a diferentes distancias (radios R) con respecto al eje del canal rectilíneo. Cuando $R=0\text{\AA}$, se calculó la energía potencial de la molécula a lo largo del eje del canal rectilíneo, obteniendo que los mínimos se ubican en las regiones CR, y los máximos

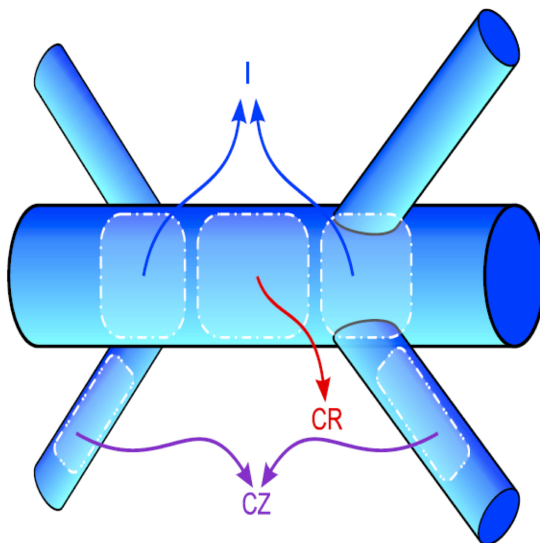


Figura 3.2: Esquema de las regiones en el interior de los canales de la silicalita, CR es el canal recto, CZ el canal zig-zag, e I son las intersecciones [29].

en las regiones I (curvas azules en las figura). A medida que se aumenta el valor de R , esta tendencia se va invirtiendo, de tal manera que para un valor de $R=1,2\text{\AA}$ (curvas negras en la figura), los máximos se localizan sobre las regiones CR mientras que los mínimos se localizan en las regiones I. También se observa que para $R=1\text{\AA}$ y $R=1.2\text{\AA}$, surge una asimetría (con respecto a $Y=0\text{\AA}$) del canal rectilíneo con temperatura; es decir, la temperatura deforma el canal, siendo mayor la deformación a medida que el metano se acerca más a la superficie del canal. Desde un punto de vista energético, el comportamiento ilustrado en la Figura 3.3 predice una preferencia de la molécula de metano a ubicarse en la región correspondiente al canal rectilíneo a valores bajos de temperatura; mientras que valores altos de temperatura permitirá la exploración de las regiones de intersección.

Los histogramas de densidad de moléculas proporcionan información acerca de cómo se distribuyen éstas en el interior de la estructura de la zeolita, permitiendo identificar regiones donde la probabilidad de encontrar a la molécula es alta, y otras regiones que la molécula visita con menor frecuencia [30]. La Figura 3.4 muestra la

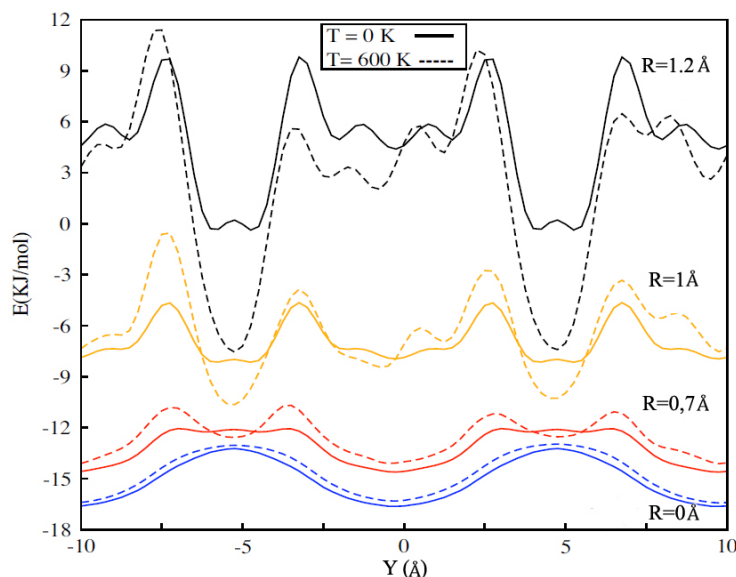


Figura 3.3: Energía potencial promedio de interacción metano-zeolita versus coordenada y del metano situado sobre una circunferencia de radio $R=0\text{Å}$, $0,7\text{Å}$, 1Å , $1,2\text{Å}$, concéntrica con el eje del canal rectilíneo. Las líneas continuas corresponden a $T=0\text{K}$ y las líneas a trazos a $T=600\text{K}$ [30].

densidad de moléculas de metano en diferentes regiones a lo largo del eje del canal rectilíneo (dirección Y). En este histograma se observa que a bajos valores de temperatura las moléculas se ubican en el segmento de canal rectilíneo (región CR en la Figura 3.2). Según los perfiles de energía potencial, mostrados en la Figura 3.3, esta región corresponde al mínimo de energía potencial cuando la molécula se encuentra a su máxima separación de las paredes del poro, es decir, en el centro de éste. A partir de un valor de temperatura de 150K la presencia preferencial del metano cambia a favor de las intersecciones (región I en la Figura 3.2), lo cual sugiere que estas regiones representan los sitios de mayor estabilidad para el sistema analizado metano-zeolita.

La estructura de canales tridimensionales de la zeolita silicalita impone un comportamiento anisotrópico de la difusión de las moléculas en su interior. La difusión a lo largo del eje Y , el cual corresponde a la dirección de los canales rectilíneos (ver Figura 1.2), es mayor que la difusión en la dirección de los canales zig-zag (eje X). Ésta a su

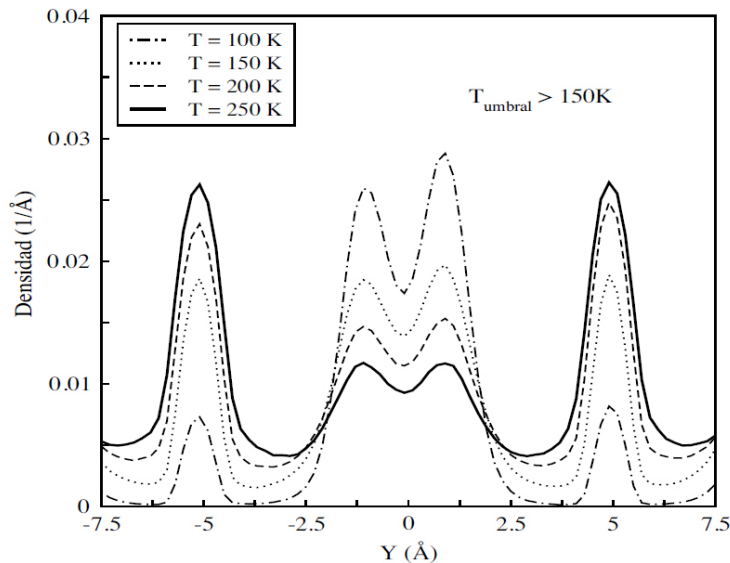


Figura 3.4: Histograma de densidad de metano a lo largo del canal rectilíneo de la silicalita rígida para diferentes temperaturas. A medida que disminuye la temperatura desde 250K la preferencia por las intersecciones (indicadas en $Y=\pm 5\text{\AA}$) es cambiada a una preferencia por el canal. La temperatura en la cual este cruce ocurre es 150K [30].

vez es mayor que la difusión a lo largo del eje Z , la cual sólo ocurre debido a correlaciones entre los desplazamientos en los otros dos ejes y por lo tanto la difusividad es menor. Ésto se evidencia en la Figura 3.5, en la que se muestra los desplazamientos cuadráticos medios correspondientes a las moléculas de metano a una temperatura de 300K en función del tiempo.

Como se ha mencionado, la dependencia con la temperatura del coeficiente de autodifusión de moléculas en el interior de sólidos microporosos puede ajustarse a un comportamiento tipo Arrhenius (ecuación 2.3) en un cierto intervalo de temperatura, en las simulaciones con DM se demostró dicha dependencia, sugiriendo entonces que la difusión de la molécula en el interior de la silicalita ocurre como un proceso activado, en el cual la molécula se desplaza por medio de una secuencia de saltos entre mínimos locales de energía, al superar la barrera energética entre ellos.

La Figura 3.6 corresponde a la dependencia de la difusión del metano con la

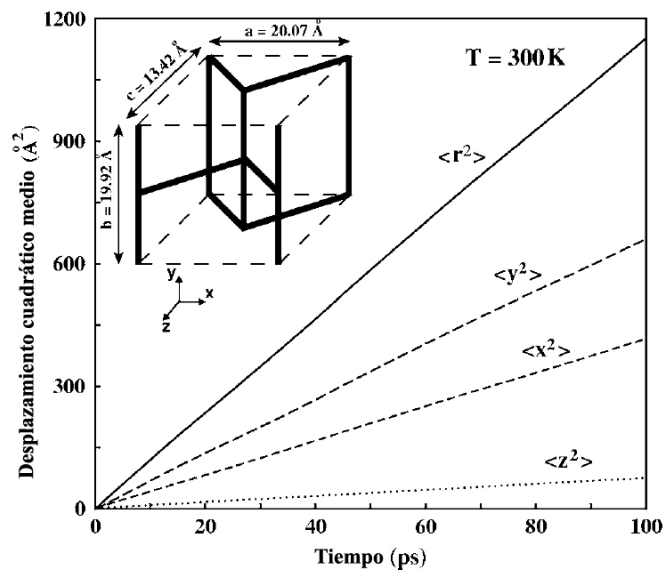


Figura 3.5: Desplazamiento cuadrático medio del metano en función del tiempo a 300K [10].

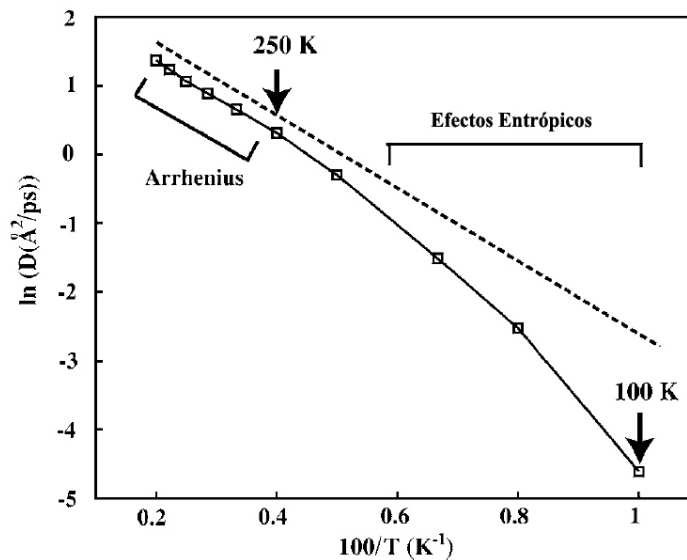


Figura 3.6: Dependencia de la difusión del metano con la temperatura [10].

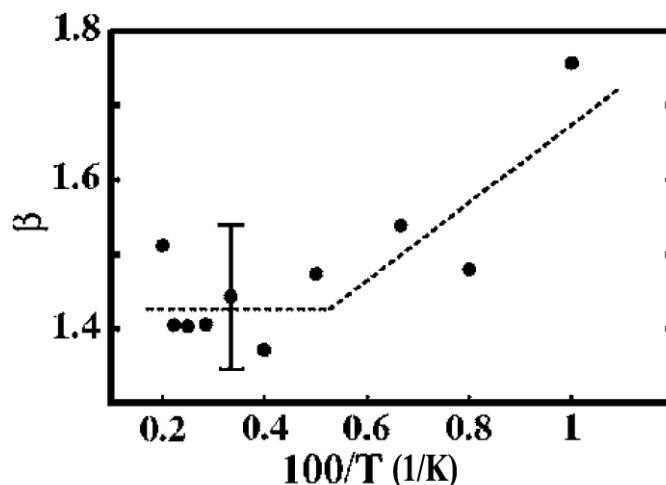


Figura 3.7: Parámetro de memoria β en función del inverso de la temperatura [10].

temperatura, observándose que en el intervalo de 250K - 400K la difusión tiene un comportamiento tipo Arrhenius cuyo valor pre-exponencial D_0 es independiente de la temperatura y se considera constante en ese intervalo. Sin embargo, como puede observarse en la Figura 3.6, a temperaturas menores a 250K, el comportamiento Arrhenius de la difusión no se mantiene, y la contribución no-exponencial al proceso de difusión se hace apreciable, es decir, el factor D_0 llega a ser dependiente de la temperatura, y aún para moléculas pequeñas como el metano, suponemos que los efectos entrópicos asociados con D_0 , llegan a ser importantes. Estos efectos entrópicos son esencialmente dependientes del volumen accesible y configuración molecular en función de la temperatura.

Como consecuencia de la estructura de canales interconectados de la silicalita, los coeficientes de difusión de las moléculas huéspedes a través de las diferentes direcciones cristalográficas pueden estar relacionadas entre sí. Jörg Kärger propuso una regla de correlación geométrica para la silicalita, la cual está basada en el modelo del caminante aleatorio [27]. Este modelo será ampliado en el capítulo 4 y conduce a una regla que desprecia la “memoria” de la molécula que difunde; es decir, que la molécula estando

ubicada en una intersección del canal (región I), proceda a uno de los cuatro segmentos de canales adyacentes (región CR y CZ) con una probabilidad independiente de la historia. En estudios previos se introdujo el parámetro de memoria β el cual mide la desviación de la situación sin memoria ($\beta = 1$) y está íntimamente relacionado con la temperatura a la que está sometido el sistema, como veremos más adelante.

En la Figura 3.7 podemos observar los resultados obtenidos en DM que muestra el parámetro β en función del inverso de la temperatura [10]. Para bajas temperaturas la memoria del sistema aumenta, mientras que para temperaturas más altas se reduce la memoria pero siempre se conserva un valor diferente de 1 lo cual nos dice que siempre existe una correlación remanente. La fuente de pérdida de memoria en el sistema son los choques con las paredes que termalizan a la molécula, perdiéndose su información dinámica previa.

Capítulo 4

Descripción probabilística de la difusión en espacios confinados.

Como consecuencia de la estructura de canales interconectados de la silicalita, los coeficientes de difusión de las moléculas huéspedes a través de las diferentes direcciones cristalográficas están relacionadas entre sí. Jörg Kärger propuso una regla de correlación geométrica para la silicalita, la cual está basada en el modelo del caminante aleatorio [27]. Este modelo supone que los desplazamientos (o saltos) entre intersecciones a través de los canales rectilíneos (eje Y), o a través de los canales zig-zag (eje X), no están correlacionados, mientras que los desplazamientos en el eje Z son una combinación de los desplazamientos de la molécula en los otros dos ejes. Esta correlación conduce a una regla que desprecia la “memoria” de la molécula que difunde; es decir, que la molécula estando ubicada en una intersección de canal (región I), proceda a uno de los cuatro segmentos de canales adyacentes (región CR y CZ, Figura 3.2) con una probabilidad independiente de la historia.

Para derivar analíticamente la correlación geométrica, se llama p_1 a la probabilidad de que la molécula, estando en una intersección, se desplace a otra intersección a través de un canal rectilíneo, y p_2 a la probabilidad de que lo haga a través de un canal zigzag, donde $p_2 = 1 - p_1$. La interdependencia entre las difusividades en las diferentes direcciones puede derivarse a partir de los desplazamientos cuadráticos medios en cada una de estas direcciones durante un intervalo de tiempo t . Para este

propósito se introduce el número de pasos entre intersecciones adyacentes a través de segmentos de canal rectilíneo (n_1), y a través de segmentos de canal zig-zag (n_2), los cuales están relacionados por

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1}{p_2}. \quad (4.1)$$

De manera que, a partir de argumentos de caminante aleatorio, los desplazamientos cuadráticos medios a lo largo del eje Y y del eje X (los cuales no están correlacionados) durante un tiempo t corresponden a

$$\langle x^2(t) \rangle = n_2 \frac{a^2}{4}, \quad (4.2)$$

$$\langle y^2(t) \rangle = n_1 \frac{b^2}{4}. \quad (4.3)$$

donde a y b son los parámetros de la celda unitaria de la zeolita en las direcciones del eje X y Y , respectivamente. El término $\frac{a^2}{4}$ corresponde al cuadrado del desplazamiento entre intersecciones adyacentes a lo largo del canal zig-zag, y el término $\frac{b^2}{4}$ corresponde al cuadrado del desplazamiento entre intersecciones adyacentes a lo largo del canal rectilíneo. Los pasos sucesivos a lo largo del eje Z están correlacionados, y por lo tanto para calcular los desplazamientos cuadráticos medios (a lo largo de este eje) después de n_2 pasos a lo largo del canal zig-zag deben considerarse los términos cruzados. Así:

$$\begin{aligned} \langle z^2(t) \rangle &= \langle (z_1 + z_2 + \dots + z_{n_2})^2 \rangle \\ &= n_2 \langle z_i^2 \rangle + 2(n_2 - 1) \langle z_i z_{i+1} \rangle + 2(n_2 - 2) \langle z_i z_{i+2} \rangle + \dots + 2 \langle z_i z_{i+n_2-1} \rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

donde z_i denota la componente z del paso i -ésimo a lo largo de un segmento de canal zig-zag. Asumiendo solamente correlación entre pasos consecutivos tenemos:

$$\langle z^2(t) \rangle = n_2 \langle z_i^2 \rangle + 2(n_2 - 1) \langle z_i z_{i+1} \rangle.$$

Para la evaluación de los términos cruzados, se introducen las probabilidades de que los pasos consecutivos a lo largo del canal zig-zag se lleven a cabo en la misma dirección (p_+) o en la opuesta para avanzar en el eje Z (p_-), las cuales dependen del número de pasos a lo largo de los segmentos de canal rectilíneo entre pasos consecutivos en los segmentos de canal zig-zag.

Veamos el término $\langle z_i z_{i+1} \rangle$, pero cambiemos el 1 por un número k cualquiera. La probabilidad de una secuencia cualquiera de k pasos en la dirección z está dada por el producto de probabilidades $p_+^{k-l} p_-^l$, si l es par, la dirección del primero y el k -ésimo paso serán idénticas, para l impar serán opuestos, entonces podemos escribir $\langle z_i z_{i+k} \rangle$ como:

$$\langle z_i z_{i+k} \rangle = (p_+ - p_-)^k \frac{c^2}{4}, \quad (4.5)$$

Si sustituimos la ecuación 4.5 en la ecuación 4.4 para un n_2 suficientemente grande, tenemos:

$$\langle z^2(t) \rangle = n_2 \frac{c^2}{4} \frac{1 + (p_+ - p_-)}{1 - (p_+ - p_-)}, \quad (4.6)$$

si las probabilidades p_+ y p_- son iguales se obtiene el caso descorrelacionado,

$$\langle z^2(t) \rangle = \frac{c^2}{4} n_2, \quad (4.7)$$

pero como se había mencionado antes, los movimientos en la dirección z dependen de los movimientos llevados a cabo en el canal recto (y) y en el canal zig-zag (x), entonces al agregar esta dependencia, la expresión anterior resulta [27]:

$$\langle z^2(t) \rangle = n_2 \frac{c^2}{4} p_1. \quad (4.8)$$

Para describir la difusión en un espacio confinado en términos de sus desplazamientos cuadráticos medios también se utilizan las relaciones de Einstein de la difusión para cada una de las direcciones:

$$D_x = \frac{\langle x^2(t) \rangle}{2t}, \quad (4.9)$$

$$D_y = \frac{\langle y^2(t) \rangle}{2t}, \quad (4.10)$$

$$D_z = \frac{\langle z^2(t) \rangle}{2t}. \quad (4.11)$$

luego igualamos los desplazamientos cuadráticos medios en cada dirección:

$$\langle x^2(t) \rangle = 2tD_x = n_2 \frac{a^2}{4}, \quad (4.12)$$

$$\langle y^2(t) \rangle = 2tD_y = n_1 \frac{b^2}{4}, \quad (4.13)$$

$$\langle z^2(t) \rangle = 2tD_z = n_2 \frac{c^2}{4} p_1. \quad (4.14)$$

luego, despejamos t de las ecuaciones 4.9, 4.10 y 4.11 ya que la difusión ocurre al mismo tiempo en todas las direcciones, entonces,

$$t = \frac{\langle x^2(t) \rangle}{2D_x} = \frac{\langle y^2(t) \rangle}{2D_y} = \frac{\langle z^2(t) \rangle}{2D_z}, \quad (4.15)$$

entonces por la ecuación 4.15 resulta,

$$\frac{1}{D_x} \frac{a^2}{4} = \frac{p_1}{D_z} \frac{c^2}{4}, \quad (4.16)$$

$$\frac{1}{D_y} \frac{b^2}{4} = \frac{p_1}{D_z} \frac{n_2}{n_1} \frac{c^2}{4}. \quad (4.17)$$

sumando las ecuaciones 4.16, 4.17 y utilizando la ecuación 4.1, se llega a la ecuación conocida como *Regla de Correlación Geométrica* [27]:

$$\frac{c^2}{D_z} = \frac{a^2}{D_x} + \frac{b^2}{D_y}. \quad (4.18)$$

donde c es el parámetro de celda en la dirección Z y $\frac{c}{2}$ es la componente z de los desplazamientos a lo largo de los segmentos de canal zig-zag.

4.1. Tratamiento analítico de los efectos de memoria: Teoría de Jörg Kärger.

Existe la suposición de que los efectos de memoria de las moléculas que difunden son despreciables, pero esta suposición pareciera no ser correcta por no tener concordancia con resultados obtenidos en estudios previos [27-30], y es por ello que la regla de correlación, ecuación 4.18, genera valores de coeficientes de difusión distintos a aquellos obtenidos por la relación de Einstein.

A fin de considerar estas desviaciones de la regla de correlación 4.1, se introduce un parámetro β [39], dado por

$$\beta = \frac{c^2/D_z}{a^2/D_x + b^2/D_y}. \quad (4.19)$$

Este parámetro β en el límite sin efectos de memoria toma el valor de 1, y desviaciones de éste valor indican efectos de memoria. El proceso difusivo, como se ha mencionado, consiste de una secuencia de saltos que, de estar correlacionados, dependen del estado de la molécula en el salto previo, es decir, la historia de estas partículas no debe ser ignorada. El parámetro β contiene la información acerca de esta correlación entre los saltos medido por la desviación resultado de argumentos del caminante aleatorio. La ecuación 4.19 indica que cuando $\beta = 1$ hay ausencia de memoria, cuando $\beta > 1$, la difusión a través de los ejes X y Y es significativamente más rápida que a través del eje Z , donde la difusión depende de los desplazamientos combinados en X y Y . Puede sugerirse entonces, que la difusión en el eje Z se suprime a expensas de las otras direcciones, lo cual indica que las moléculas no eligen aleatoriamente la dirección de un próximo paso, sino que prefieren seguir la dirección del paso anterior. El caso extremo, en el que los desplazamientos de las moléculas son esencialmente a través de un sólo canal, se cumpliría que $\beta \gg 1$.

La microdinámica del sistema es mucho mejor descrita por un conjunto de probabilidades de propagación en lugar de una tasa de salto único. A continuación se deriva una expresión analítica del parámetro de memoria β [28], que tiene en cuenta la “memoria” de la partícula y puede ser comparado con resultados de DM.

Se introduce un conjunto de probabilidades, que suponen que todas las posibilidades que tiene una molécula de moverse dentro de la zeolita proveniente de una dirección determinada es aproximadamente cambiar en dirección opuesta, esto con el fin de recorrer todo el espacio disponible:

$$p_{y,y}, p_{y,-y}, p_{y,x} \approx p_{y,-x},$$

$$p_{x,x}, p_{x,-x}, p_{x,y} \approx p_{x,-y},$$

donde $p_{x,x}$ es la probabilidad condicional de que la molécula estando en el canal zig-zag se propague en el canal zig-zag continuo sobre la misma dirección, $p_{y,y}$ representa la probabilidad de que la molécula estando en el canal recto continúe en ese mismo

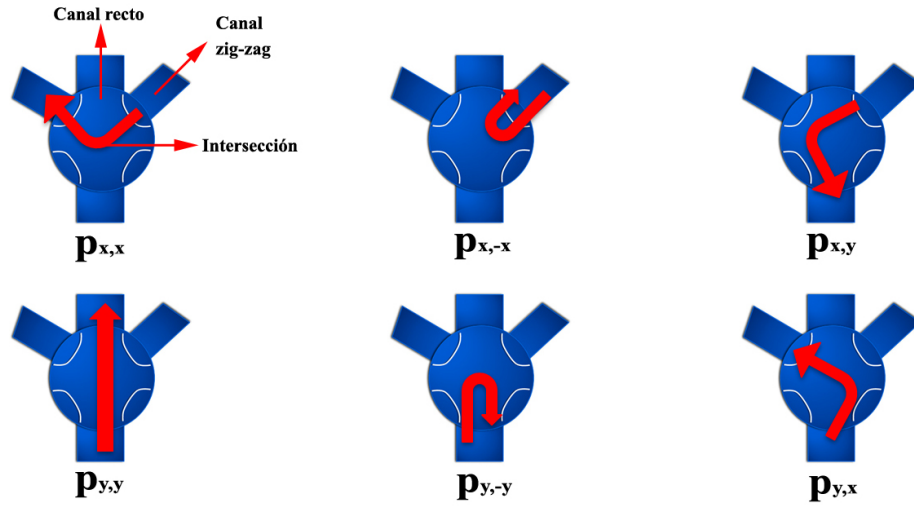


Figura 4.1: Representación de las probabilidades condicionales dentro de la zeolita silicalita.

canal, $p_{x,-x}$ y $p_{y,-y}$ son las llamadas probabilidades de rebote dentro de un mismo canal (probabilidad de que regrese al mismo segmento de canal del que partió) y finalmente $p_{y,-x}$ y $p_{x,-y}$ representan las probabilidades de cambio de dirección de la molécula dentro de la zeolita. Todo este conjunto de probabilidades condicionales están esquematizadas en la Figura 4.1. Las maneras de moverse dentro de la zeolita vienen dadas por:

$$p_{x,x} + p_{x,-x} + 2p_{x,y} = 1, \quad (4.20)$$

$$p_{y,y} + p_{y,-y} + 2p_{y,x} = 1, \quad (4.21)$$

La ecuación 4.20 representa las opciones de movimiento que tienen las moléculas en término de las probabilidades dentro del canal zig-zag y la ecuación 4.21 representa las opciones dentro del canal recto. Las probabilidades de que la molécula de un paso desde una intersección hasta un canal recto (p_y) o un canal zig-zag (p_x) deben obedecer las siguientes condiciones estacionarias:

$$p_y = p_y (p_{y,y} + p_{y,-y}) + 2p_x p_{x,y}, \quad (4.22)$$

$$p_x = p_x (p_{x,x} + p_{x,-x}) + 2p_y p_{y,x}, \quad (4.23)$$

Utilizando las ecuaciones 4.20 y 4.21 podemos despejar p_y y p_x , respectivamente, resultando,

$$p_y = \frac{2p_{x,y}}{2 - (p_{x,x} + p_{x,-x} + p_{y,y} + p_{y,-y})} \quad (4.24)$$

$$p_x = \frac{2p_{y,x}}{2 - (p_{x,x} + p_{x,-x} + p_{y,y} + p_{y,-y})} \quad (4.25)$$

La ecuación 4.24 representa una probabilidad en la cual están incluidas todas las maneras posibles de mantenerse en el canal recto y , y lo mismo ocurre en el canal zig-zag siguiendo la ecuación 4.25.

Para partículas sin memoria se tiene:

$$p_{y,y} = p_{y,-y} = p_{x,y} = p_y/2, \quad (4.26)$$

$$p_{x,x} = p_{x,-x} = p_{y,x} = p_x/2. \quad (4.27)$$

En ausencia de memoria no se hace distinción de cómo se mueven las moléculas dentro de los canales, esto se hace notorio al sustituir estas 2 últimas expresiones en las ecuaciones 4.24 y 4.25, donde por ejemplo la forma posible de moverse en el canal recto (y) sería única, p_y .

Las difusividades en las direcciones x , y y z se obtienen mediante la relación de Einstein de las difusividades, como ya habíamos mencionado antes,

$$D_x = \frac{\langle x^2(t) \rangle}{2t}, \quad (4.28)$$

donde $\langle x^2(t) \rangle$ denota el desplazamiento cuadrático medio microscópico de la molécula dentro de la zeolita en la dirección x , y se representa formalmente como:

$$\langle x^2(t) \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{n_x} l_{xi} \right)^2 \right\rangle, \quad (4.29)$$

donde n_x es el número de pasos a lo largo del canal zig-zag y $l_{xi} = \pm \frac{a}{2}$, $l_{yi} = \pm \frac{b}{2}$ y $l_{zi} = \pm \frac{c}{2}$ indican los desplazamientos en las direcciones x , y y z , respectivamente. El

número de desplazamientos en las direcciones x y z , n_x y n_z son iguales ya que los cambios en esas direcciones ocurren simultáneamente, con lo cual,

$$\frac{n_y}{n_x} = \frac{p_y}{p_x}, \quad (4.30)$$

esta ecuación relaciona el número de pasos en una dirección con la probabilidad de que estos ocurran y es equivalente a la ecuación 4.1. Todo este tratamiento es análogo al realizado para deducir la regla de correlación geométrica (ecuación 4.18), pero aquí tomamos en cuenta las probabilidades condicionales.

Los desplazamientos cuadráticos medios son calculados siguiendo el esquema clásico que viene dado por:

$$\left\langle \left(\sum_{i=1}^n l_i \right)^2 \right\rangle = nl^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \langle l_i l_{i+1} \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-2} \langle l_i l_{i+2} \rangle + \dots, \quad (4.31)$$

donde n se extiende para n_x , n_y ó $n_z = n_x$, l para $\frac{a}{2}$, $\frac{b}{2}$ ó $\frac{c}{2}$ y l_i para l_{xi} , l_{yi} ó l_{zi} , respectivamente. En esta ecuación están implícitas las correlaciones a distintas distancias (primeros vecinos, segundos vecinos y así sucesivamente).

A primer orden asumiremos que la partícula sólo recuerda su paso previo al desplazarse. Los desplazamientos subsecuentes en las direcciones x y y obedecerán las siguientes relaciones:

$$\langle l_{xi} l_{x(i+j)} \rangle = (p_{x,x} - p_{x,-x})^j a^2/4, \quad (4.32)$$

$$\langle l_{yi} l_{y(i+j)} \rangle = (p_{y,y} - p_{y,-y})^j b^2/4, \quad (4.33)$$

Estas relaciones están contenidas en el binomio que nos describe de cuantas maneras podemos desplazarnos j vecinos en alguna dirección determinada:

$$\sum_{k=0}^j \binom{j}{k} (p_{x,x})^{j-k} (-p_{x,-x})^k$$

De ésta expresión podemos observar que para:

$$\begin{array}{c} \vdots \\ j = 4 \quad \rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow, \quad \rightarrow\rightarrow\rightarrow\leftarrow, \quad \dots \\ \vdots \end{array}$$

esta ilustración representa dos de las combinaciones en que se pueden llevar a cabo $j = 4$ pasos en una dirección determinada.

Insertando las ecuaciones 4.32 y 4.33 en la ecuación 4.31, para valores suficientemente grandes de n_x y n_y , tenemos:

$$\frac{1}{n_x} \left\langle \left(\sum_{i=1}^{n_x} l_{xi} \right)^2 \right\rangle = \frac{a^2}{4} \frac{1 + (p_{x,x} - p_{x,-x})}{1 - (p_{x,x} - p_{x,-x})}, \quad (4.34)$$

$$\frac{1}{n_y} \left\langle \left(\sum_{i=1}^{n_y} l_{yi} \right)^2 \right\rangle = \frac{b^2}{4} \frac{1 + (p_{y,y} - p_{y,-y})}{1 - (p_{y,y} - p_{y,-y})}. \quad (4.35)$$

Mientras que $p_{x,x}$ y $p_{x,-x}$ ($p_{y,y}$ y $p_{y,-y}$) están dadas por el propio modelo, las probabilidades equivalentes p_+ y p_- para desplazamientos en la dirección z necesitan más consideraciones.

Se puede deducir, observando la Figura 1.3, que los desplazamientos subsiguientes en la dirección z serán antiparalelos (paralelos) si están separados por un número par (impar) de desplazamientos a lo largo de los canales rectos. Sumando sobre todas las probabilidades de ambos casos, tenemos,

$$p_- = p_{x,x} + p_{x,-x} + 4p_{x,y}p_{y,x}(p_{y,y} + p_{y,-y}) \sum_{i=0}^{\infty} (p_{y,y} + p_{y,-y})^{2i}, \quad (4.36)$$

$$p_+ = 4p_{x,y}p_{y,x} \sum_{i=0}^{\infty} (p_{y,y} + p_{y,-y})^{2i}, \quad (4.37)$$

donde p_- representa que el primero y el último paso, en una sucesión de pasos en los canales rectos y zig-zag, son opuestos (pasos pares), y en el caso de p_+ el primero y el último paso son en la misma dirección (pasos impares).

Al hacer uso de las ecuaciones 4.20 y 4.21, p_- y p_+ tienen la siguiente forma:

$$p_- = \frac{2(1 - p_{y,x} - p_{x,y})}{1 + p_{y,y} + p_{y,-y}}, \quad (4.38)$$

$$p_+ = \frac{2p_{x,y}}{1 + p_{y,y} + p_{y,-y}}. \quad (4.39)$$

donde $p_{x,x}$, $p_{y,y}$ están en correspondencia con p_+ y $p_{x,-x}$, $p_{y,-y}$ están en correspondencia con p_- , si usamos la ecuaciones 4.34 y 4.35 en el límite cuando $n_z \rightarrow \infty$ tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_z} \left\langle \left(\sum_{i=1}^{n_z} l_{zi} \right)^2 \right\rangle &= \frac{c^2}{4} \frac{1 + (p_+ - p_-)}{1 - (p_+ - p_-)} = \frac{c^2 p_+}{4 p_-}, \\ &= \frac{c^2}{4} \frac{p_{x,y}}{1 - p_{y,x} - p_{x,y}}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Donde en la segunda ecuación hemos hecho uso de $p_+ + p_- = 1$. Finalmente, usando la relación de Einstein de las difusividades (ecuación 4.28), y las ecuaciones 4.34, 4.35 y 4.40 el parámetro de memoria β (ecuación 4.19), resulta:

$$\beta = \frac{p_y C}{p_y A + p_x B}. \quad (4.41)$$

Con

$$A = \frac{1 - (p_{x,x} - p_{x,-x})}{1 + (p_{x,x} - p_{x,-x})}, \quad (4.42)$$

$$B = \frac{1 - (p_{y,y} - p_{y,-y})}{1 + (p_{y,y} - p_{y,-y})}, \quad (4.43)$$

$$C = \frac{1 - p_{y,x} - p_{x,y}}{p_{x,y}}. \quad (4.44)$$

Una expansión perturbativa se puede obtener introduciendo:

$$\begin{aligned} \Delta\pi_x &= p_{x,x} - p_{x,-x}, \\ \Delta\pi_y &= p_{y,y} - p_{y,-y}, \\ \Delta\pi_{x,y} &= p_{x,x} + p_{x,-x} - 2p_{y,x} = \Delta\pi_{y,x}. \end{aligned} \quad (4.45)$$

$\Delta\pi_x$ representa la diferencia de las probabilidades condicionales llevadas a cabo en la dirección x , lo mismo para $\Delta\pi_y$ en la dirección y y $\Delta\pi_{x,y}$ incluye las posibilidades de cambio de canal en cualquier dirección ya que es igual a $\Delta\pi_{y,x}$. Estos pequeños parámetros perturbativos representan desviaciones del caminante aleatorio en la simetría de los saltos involucrados dentro del sistema y serán utilizados para obtener una expresión perturbativa del parámetro de memoria β .

Al insertar estos parámetros perturbativos en las expresiones de A y B se obtiene:

$$A = \frac{1 - \Delta\pi_x}{1 + \Delta\pi_x} \approx (1 + \Delta\pi_x)(1 - \Delta\pi_x + \dots) \approx (1 - 2\Delta\pi_x), \quad (4.46)$$

$$B = \frac{1 - \Delta\pi_y}{1 + \Delta\pi_y} \approx (1 + \Delta\pi_y)(1 - \Delta\pi_y + \dots) \approx (1 - 2\Delta\pi_y), \quad (4.47)$$

La ecuación 4.44 incluye los términos $p_{x,y}$ y $p_{y,x}$ los cuales se calculan utilizando las ecuaciones 4.20 y 4.21 y la expresión para $\Delta\pi_{x,y}$.

$$p_{x,x} + p_{x,-x} = \Delta\pi_{x,y} + 2p_{y,x}, \quad (4.48)$$

$$2p_{y,x} = p_{x,x} + p_{x,-x} - \Delta\pi_{x,y}, \quad (4.49)$$

$$p_{y,x} = \frac{p_{x,x} + p_{x,-x} - \Delta\pi_{x,y}}{2}. \quad (4.50)$$

y similarmente para $p_{x,y}$,

$$p_{x,y} = \frac{p_{y,y} + p_{y,-y} - \Delta\pi_{y,x}}{2}. \quad (4.51)$$

Con todas estas expresiones se calcula C en términos de las perturbaciones antes mencionadas:

$$\begin{aligned} C &= \frac{1 - \left(\frac{1-p_{y,y}-p_{y,-y}}{2}\right) - \left(\frac{1-p_{x,x}-p_{x,-x}}{2}\right)}{\frac{1-p_{x,x}-p_{x,-x}}{2}}, \\ &= \frac{2 - (1 - p_{y,y} - p_{y,-y}) - (1 - p_{x,x} - p_{x,-x})}{1 - p_{x,x} - p_{x,-x}}, \\ &= \frac{2 - 1 + p_{y,y} + p_{y,-y} - 1 + p_{x,x} + p_{x,-x}}{1 - p_{x,x} - p_{x,-x}}, \\ &= \frac{p_{x,x} + p_{x,-x} + p_{y,y} + p_{y,-y}}{1 - p_{x,x} - p_{x,-x}}, \\ &= \frac{\Delta\pi_{x,y} + 2p_{y,x} + p_{y,y} + p_{y,-y}}{1 - (p_{x,x} - p_{x,-x})}, \\ &= \frac{1 + \Delta\pi_{x,y}}{1 - \Delta\pi_{x,y} - 2p_{x,y}} \approx \left(\frac{1}{1 - 2p_{y,x}}\right) \left(\frac{1 + \Delta\pi_{x,y}}{1 - \frac{\Delta\pi_{x,y}}{1 - 2p_{x,y}}}\right), \end{aligned} \quad (4.52)$$

Luego,

$$C \approx \frac{1}{1 - 2p_{y,x}} (1 + \Delta\pi_{x,y}) \left(1 + \frac{\Delta\pi_{x,y}}{1 - 2p_{x,y}}\right), \quad (4.53)$$

$$\approx \frac{1}{1 - 2p_{y,x}} \left(1 + \Delta\pi_{x,y} + \frac{\Delta\pi_{x,y}}{1 - 2p_{y,x}}\right). \quad (4.54)$$

Al sustituir las nuevas expresiones de A, B y C en la ecuación 4.41, y realizar una expansión a primer orden en $\Delta\pi$, se obtiene la expresión para el parámetro de

memoria β en términos de los parámetros perturbativos (ecuación 4.45):

$$\beta \approx 1 + 2(p_y \Delta \pi_x + p_x \Delta \pi_y + \Delta \pi_{x,y}). \quad (4.55)$$

Los resultados en Dinámica Molecular [29, 30] reflejan desviaciones en el parámetro de memoria β , los cuales hacen este valor mayor que 1 lo que indica que la molécula que difunde recuerda en que dirección se desplaza cuando alcanza una intersección, esto se debe a 2 efectos:

- Las probabilidades de ir en la misma dirección ($p_{x,x}$ y $p_{y,y}$) y de proceder en dirección opuesta ($p_{x,-x}$ y $p_{y,-y}$) son diferentes, las probabilidades de rebote son mayores que las de proceder en la misma dirección como consecuencia natural de la presencia de la intersección.
- Las probabilidades de que la molécula pueda cambiar de canal, $2p_{xy}$, comparada con la probabilidad de quedarse en un mismo canal son diferentes, las simulaciones y la teoría muestran que $2p_{xy}$ es menor que $p_{x,x}$ y $p_{x,-x}$, es decir, la probabilidad de estar en el mismo canal es mayor.

De los 2 efectos anteriores, la probabilidad de mantenerse dentro de un canal particular hace que β aumente (que la memoria aumente) de acuerdo con la teoría.

Partiendo de esta expresión y todos los términos que ella incluye, a continuación se realizará la creación de un **modelo analítico de difusión en espacios confinados**.

Capítulo 5

Resultados.

La teoría de Kärger trata las correlaciones y los efectos de memoria de manera abstracta, sin asignar los mecanismos físicos que generan correlaciones y efectos de memoria (apartando las correlaciones geométricas de la estructura). En este capítulo nos proponemos construir un modelo simple para dar funcionalidades específicas a las probabilidades condicionales de la descripción de Kärger. El modelo contemplará los potenciales internos medidos desde la dinámica molecular y los efectos de reservorios térmicos. Para la creación de este modelo, vamos a concentrarnos en lo que ocurre en la intersección de la zeolita, la cual se visualiza esquemáticamente en la Figura 5.1.

Las moléculas en el seno de la zeolita se mueven dentro de un potencial de interacción de ellas mismas con la pared de la estructura. Este potencial tiene un mínimo en los centros de canal e intersección y crece en la medida que las moléculas se acercan a

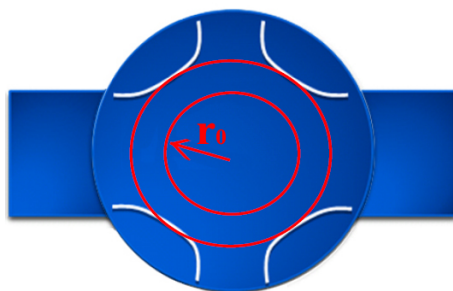


Figura 5.1: Intersección de la zeolita (esquema).

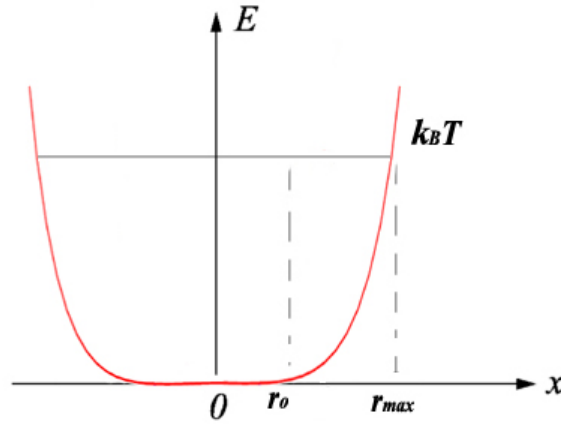


Figura 5.2: Potencial de confinamiento de las moléculas dentro de la zeolita. r_0 es el radio de la intersección a temperatura cero y r_{max} corresponde al radio máximo que puede alcanzar la intersección al variar la temperatura.

la pared. Del potencial de interacción de las unidades de silicio con el metano se forma un perfil de potencial en las intersecciones, como se indica en la Figura 5.2. Como se puede observar en esta figura el potencial consta de un parte relativamente plana y luego crece en la medida que la molécula se acerca a la pared. La parte plana se corresponde al radio de la intersección r_0 a temperatura cero, y la parte creciente del potencial corresponde al radio de la intersección que varía con cambios de temperatura.

Las moléculas que difunden se encontrarán entonces en un potencial de confinamiento que tiene la siguiente forma:

$$U = \frac{1}{2}Kr^2(T). \quad (5.1)$$

$$U = \begin{cases} U_0 & \text{si } r < r_0 \\ \frac{1}{2}Kr^2 & \text{si } r > r_0 \end{cases}$$

donde K es la constante del potencial que surge de la interacción entre las moléculas y las paredes de la intersección de la zeolita, que además podemos aproximarlo a un potencial armónico, y r_{max} es el radio clásicamente permitido a la temperatura. Podemos usar el teorema de equipartición de la energía para relacionar la temperatura

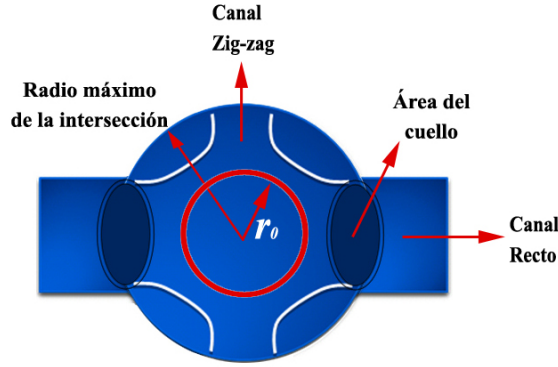


Figura 5.3: Esquema de la Intersección de la Zeolita Silicalita.

del sistema con su energía media,

$$U = \frac{1}{2}k_B T, \quad (5.2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Al igualar las ecuaciones 5.1 y 5.2 se obtiene una expresión para el radio máximo de la intersección, el cual como se había dicho anteriormente, depende de la temperatura.

$$r_{max} = \sqrt{\frac{k_B T}{K}}. \quad (5.3)$$

Por otra parte, para modelar la intersección es necesario escribir además el área del cuello de la misma, que puede aproximarse al área de un círculo (Figura 5.3).

$$A_{cuello} = \pi r_{cuello}^2. \quad (5.4)$$

Para escribir el área de la intersección es conveniente observar la Figura 5.4 del potencial de interacción en función de los radios de intersección [29]. En la Figura 5.4 se observa una parte plana, la cual corresponde al área de la intersección a temperatura cero (cuyo radio es denotado por r_0), y la parte creciente de la curva correspondiente al área dependiente de la temperatura. Entonces el área de la intersección tiene la forma:

$$A_I = 4\pi(r_0 + r_{max}(T))^2. \quad (5.5)$$

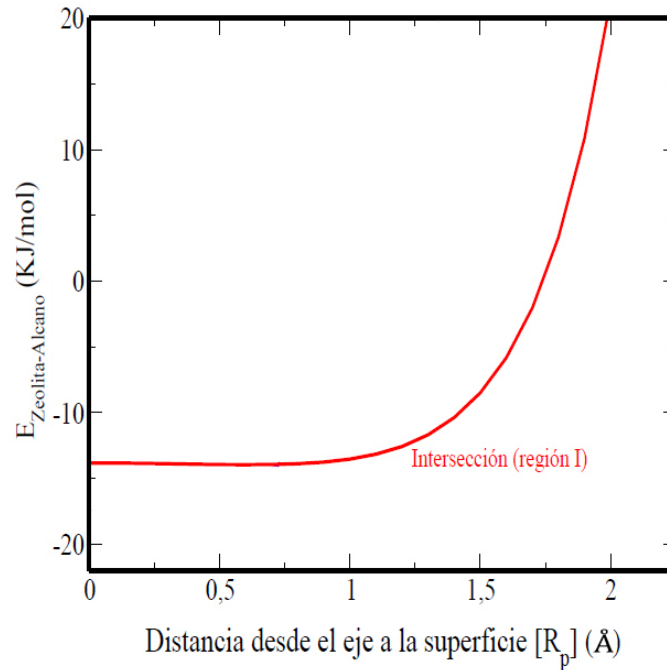


Figura 5.4: Potencial de interacción alciano-zeolita en función de los radios de intersección (R_p) [29].

Después de introducir estos ingredientes que componen parte de nuestro modelo aleatorio, se propone una expresión para la probabilidad de escape de las moléculas. Para estimar la probabilidad de que una molécula salga de una intersección nos la imaginamos realizando choques múltiples en su interior. Cada vez que la colisión de una molécula coincida con un cuello, ésta sale de la intersección, de lo contrario continúa en la misma. La probabilidad de escape de una molécula en la intersección puede escribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 P_{esc} &= \frac{4A_{\text{cuello}}}{A_I}, \\
 &= \frac{4r_{\text{cuello}}^2}{4(r_0 + r_{\text{max}}(T))^2}.
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

donde estamos tomando en cuenta los 4 cuellos por donde puede salir la molécula de la intersección, 2 correspondientes a los canales rectos y 2 a los canales zig-zag,

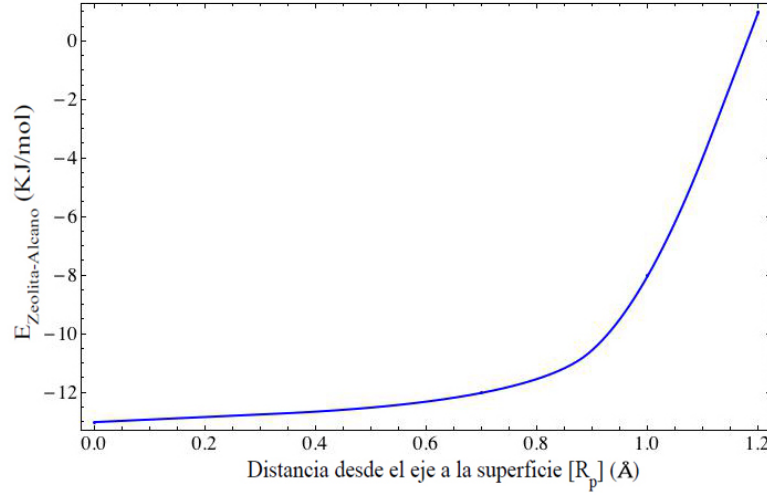


Figura 5.5: Gráfico construido a partir de resultados obtenidos por DM que muestra la energía de interacción alcano-zeolita en función de diferentes radios de intersección (R_p).

sustituyendo la ecuación 5.3 en la ecuación 5.6,

$$P_{esc} = \frac{4r_{cuello}^2}{4 \left(r_0 + \sqrt{\frac{k_B T}{K}} \right)^2}. \quad (5.7)$$

donde hemos tomado el cuello como unos discos de área πr^2 , t la intersección globalmente es una esfera de área A_I .

En la expresión de la probabilidad de escape se debe conocer explícitamente el valor de la constante K , para ello utilizamos resultados obtenidos por Dinámica Molecular de gráficas de potenciales de interacción en función de la coordenada Y del metano (Figura 3.3) [30], y con un ajuste parabólico (Figura 5.5) se obtuvo el valor de la constante K , que resultó:

$$\mathbf{K} = 18,8 \frac{KJ}{mol \text{Å}^2}.$$

Una vez conocido el valor de la constante K , se fijó el área del cuello de la intersección de acuerdo a las dimensiones conocidas de la zeolita con el fin de graficar la probabilidad de escape definida anteriormente (Figura 5.6).

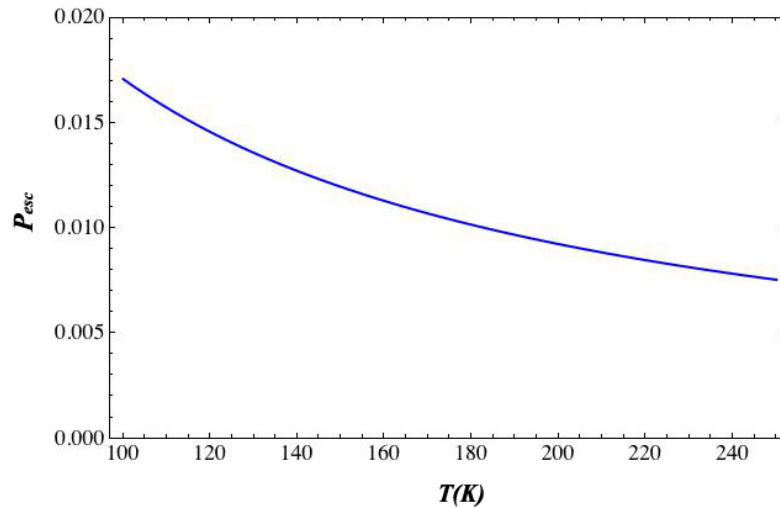


Figura 5.6: Probabilidad que tienen las moléculas para escapar de la intersección en función de la temperatura según la ecuación 5.7.

Si retomamos los efectos de memoria que sufren las moléculas dentro de la zeolita, de las investigaciones previas tenemos que para altas temperaturas hay poca memoria y para bajas temperaturas aumenta la memoria, esto se observa en la gráfica del parámetro β en función de la temperatura (Figura 3.7), la cual queremos modelar analíticamente en este trabajo.

Con estos extremos que relacionan memoria con temperatura, las probabilidades tendrán diferentes expresiones analíticas de acuerdo con el extremo en que se esté trabajando.

5.1. El modelo analítico propuesto.

En este trabajo se proponen varias hipótesis coherentes que permiten estructurar un modelo analítico final. Para comenzar el proceso, se estudió lo que ocurre en la intersección de la zeolita y se obtuvo una expresión para la probabilidad de escape

que tienen las moléculas de salir de ese lugar del sistema, además se hizo énfasis en la dependencia de esta probabilidad con la temperatura.

Ahora bien, en el capítulo 4 teníamos varias cantidades conocidas, parámetros perturbativos en función de las probabilidades condicionales (ecuación 4.45), que vamos a retomar para realizar su estudio en los límites de **altas y bajas temperaturas** con el fin de encontrar una dependencia funcional de esas cantidades. Reescribiendo los parámetros perturbativos:

$$\begin{aligned}\Delta\pi_x &= p_{x,x} - p_{x,-x}, \\ \Delta\pi_y &= p_{y,y} - p_{y,-y}, \\ \Delta\pi_{x,y} &= p_{x,x} + p_{x,-x} - 2p_{y,x} = \Delta\pi_{y,x}.\end{aligned}\tag{5.8}$$

Estas expresiones conforman el parámetro de memoria en términos de los mencionados parámetros perturbativos (β):

$$\beta \approx 1 + 2(p_y\Delta\pi_x + p_x\Delta\pi_y + \Delta\pi_{x,y}).\tag{5.9}$$

5.1.1. A altas temperaturas.

Cuando la molécula viene de alguna dirección y entra a la intersección a altas temperaturas, la misma pierde memoria a causa de los múltiples choques con las paredes (Figura 5.7). Esto se puede entender porque la intersección es comparativamente grande a altas temperaturas y por lo tanto hay mayor volumen disponible, lo cual hace que los tiempos de residencias sean grandes y la memoria del estado de entrada se pierda.

En términos de las probabilidades correlacionadas esto significa que $p_{x,x}$ es comparable con $p_{x,-x}$, lo mismo que $p_{y,y}$ con $p_{y,-y}$, así,

$$\Delta\pi_{x,y} = 2p_{y,y} - 2p_{x,y}.$$

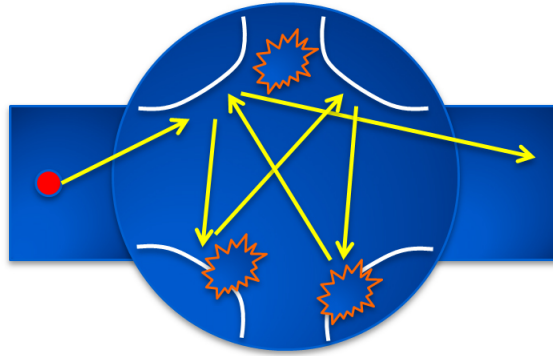


Figura 5.7: Situación a altas temperaturas: las moléculas pierden memoria a causa de los múltiples choques con las paredes de la intersección.

Entonces $\Delta\pi_x$ y $\Delta\pi_y$ son cero y solo queda $\Delta\pi_{x,y}$. De resultados obtenidos en DM, para altas temperaturas el parámetro de memoria es siempre mayor que 1, lo que indica que existe un remanente de memoria. De nuestro modelo este remanente viene de la persistencia en la diferencia entre $p_{y,y}$ y $p_{x,y}$ que distingue las probabilidades de continuar en dentro de un mismo canal versus las probabilidades de cambiarse a otro canal.

5.1.2. A bajas temperaturas.

Si la molécula viene de alguna dirección y entra a la intersección a bajas temperaturas recordará entonces de donde venía. En este régimen el espacio de la intersección es lo más pequeño posible y la molécula reducirá su estancia al mínimo, conservando la memoria de su estado antes de ingresar a la intersección; luego,

$$p_{x,x} > p_{x,-x},$$

análogamente con $p_{y,y}$ con $p_{y,-y}$.

A bajas temperaturas el parámetro de memoria β se incrementa; mientras menos temperatura hay más memoria y menos colisiones con las paredes del sistema (Figura 5.8).

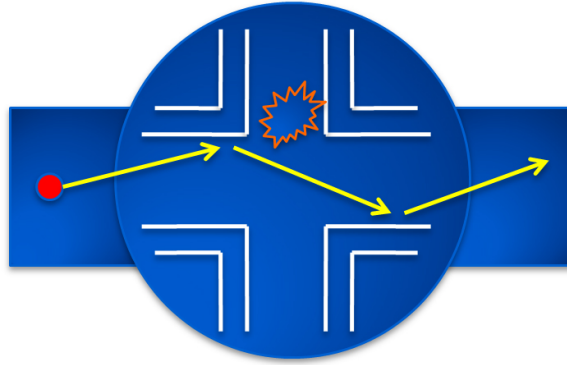


Figura 5.8: Situación a bajas temperaturas: las moléculas tienen mayor memoria y menos colisiones con las paredes del sistema.

5.1.3. Hipótesis propuestas en las probabilidades condicionales.

Como se había mencionado anteriormente, existen probabilidades que relacionan la dirección en que venía la molécula con la que tomará la misma pasando por la intersección, estas probabilidades están condicionadas con la temperatura. En nuestro modelo se proponen las siguientes expresiones analíticas para cada una de estas probabilidades. Es importante señalar que estamos considerando simetría en los canales, es decir, transitar de zig-zag a zig-zag es equivalente a transitar de canal recto a canal recto.

$$p_{y,y} = (p_{max} - p_{asint})e^{-\frac{T}{C}} + p_{asint}. \quad (5.10)$$

donde p_{max} es la probabilidad máxima, igual a 1, p_{asint} es la probabilidad remanente de la memoria que conserva la molécula en su recorrido y tiene un valor de 0,3 para el canal recto, este valor se constata en los resultados obtenidos por DM y será calculado detalladamente en una próxima sección, T es la temperatura y C es una constante que resulta del ajuste gráfico del modelo, como veremos más adelante.

Al estudiar los límites de la temperatura se encuentra que,

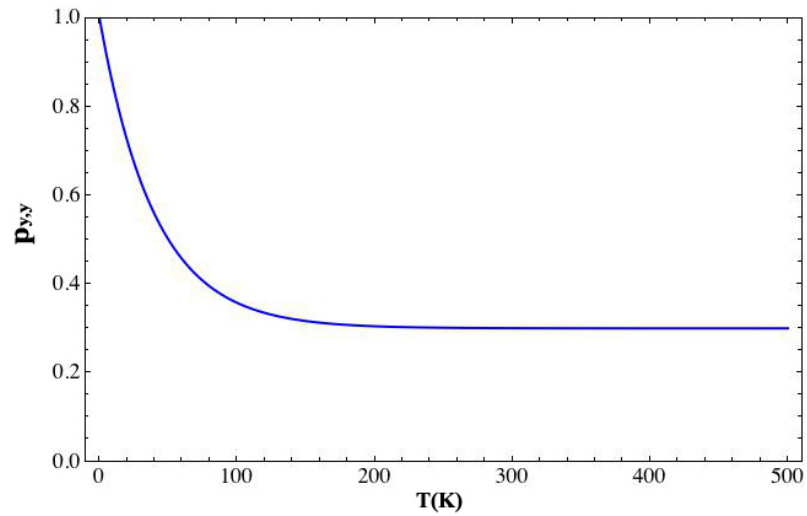


Figura 5.9: Probabilidad de continuar en la dirección y en función de la temperatura.

Cuando $T \rightarrow 0$

$$p_{y,y} = p_{max} = 1,$$

Cuando $T \rightarrow \infty$

$$p_{y,y} = p_{asint} = 0,3.$$

como se observa en la Figura 5.9.

En el caso de las probabilidades rebote ($p_{y,-y}$) la expresión será:

$$p_{y,-y} = p_{asint}(1 - e^{-\frac{T}{C}}), \quad (5.11)$$

y su gráfica corresponde la Figura 5.10.

Veamos los límites,

Cuando $T \rightarrow 0$

$$p_{y,-y} = 0,$$

Cuando $T \rightarrow \infty$

$$p_{y,-y} = p_{asint} = 0,3.$$

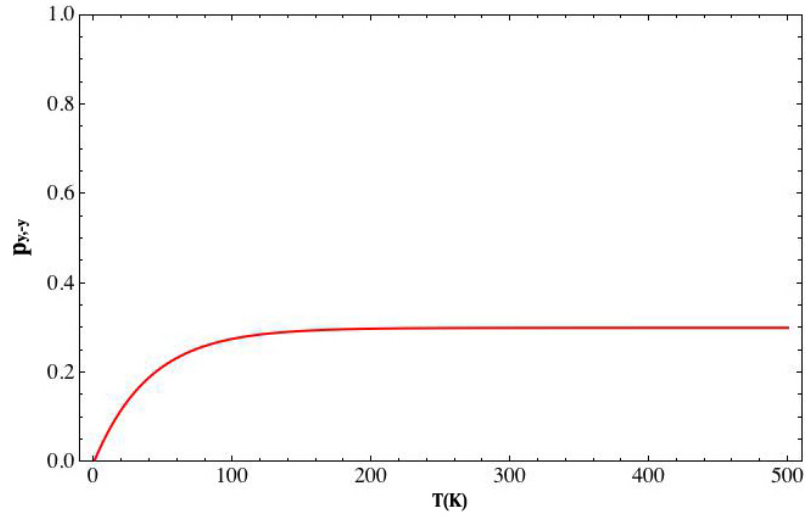


Figura 5.10: Probabilidad de rebote ($p_{y,-y}$) en función de la temperatura.

El valor de la constante C que acompaña a la exponencial proviene del ajuste exponencial que se realizó con la probabilidad de escape, este valor resultó 40 K y es una temperatura característica que representa la penetración del potencial propuesto en el sistema. La gráfica del ajuste se observa en la Figura 5.11. Es importante señalar que este ajuste fue hecho en un rango de temperatura de 100 a 250 K que es donde los efectos entrópicos se hacen presentes (Figura 3.6) y es en ese intervalo donde centramos nuestra atención en este trabajo para describir dichos efectos.

Por la consideración de simetría en los canales, las probabilidades de cambio de un canal a otro ($p_{x,y}$) resultan $p_{x,y} = p_{y,x}$, y su expresión analítica vendría dada por:

$$p_{x,y} = p_{asintxy} (1 - e^{-\frac{T}{C}}) \quad (5.12)$$

donde su asíntota ($p_{asintxy}$) es 0,2 y su gráfica corresponde a la Figura 5.12.

Sus límites,
 Cuando $T \rightarrow 0$

$$p_{x,y} = 0,$$

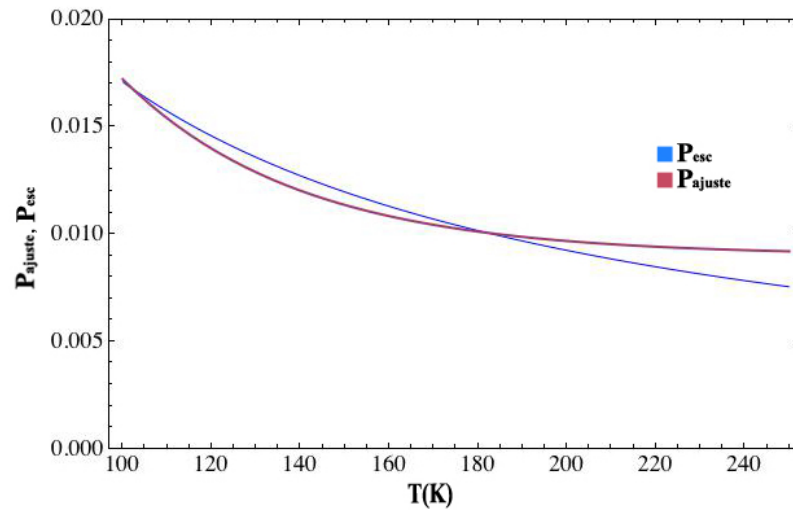


Figura 5.11: Ajuste exponencial de la probabilidad de escape para encontrar el valor de la constante C , la figura azul representa la probabilidad de escape de nuestro modelo y la figura roja el ajuste realizado .

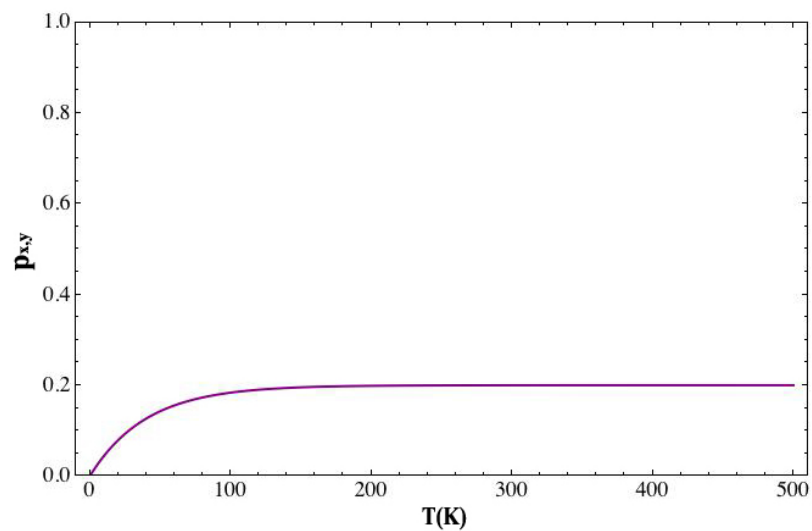


Figura 5.12: Probabilidad de cambio de un canal a otro ($p_{x,y}$) en función de la temperatura.

Cuando $T \rightarrow \infty$

$$p_{x,y} = p_{asintxy} = 0,2.$$

Todos los límites, tanto para $p_{y,y}$, $p_{y,-y}$ como para $p_{x,y}$ coinciden con las hipótesis anteriores y validan la expresiones propuestas.

Cálculo detallado de las asíntotas del modelo propuesto.

Como ya hemos mencionado, las probabilidades condicionales dependen de la temperatura, estudiar todos los límites a altas y bajas temperaturas de esas probabilidades nos permitió proponer expresiones analíticas para modelar cada una de ellas. En esas expresiones (ecuaciones 5.10, 5.11 y 5.12) se observan unos términos llamados **asíntotas**. Este comportamiento asintótico se observa en la Figura 5.13.

Para realizar el cálculo explícito de las asíntotas miramos el límite de altas temperaturas (sección 5.1.1), la ecuación 4.21 y la ecuación 5.9. De la sección antes mencionada, teníamos que,

$$\Delta\pi_{x,y} = 2p_{y,y} - 2p_{x,y}, \quad (5.13)$$

además que,

$$p_{y,y} \approx p_{y,-y},$$

$$p_{x,x} \approx p_{x,-x},$$

entonces 5.9 resulta,

$$\beta \approx 1 + 2\Delta\pi_{x,y}, \quad (5.14)$$

y la ecuación 4.21 para altas temperaturas se reduce a,

$$1 = 2p_{y,y} + 2p_{x,y}. \quad (5.15)$$

Para altas temperaturas el valor de $\beta \approx 1,4$ (obtenido por simulaciones en DM), entonces por la ecuación 5.13 el valor de $\Delta\pi_{x,y} \approx 0,2$. Utilizando las ecuaciones 5.13

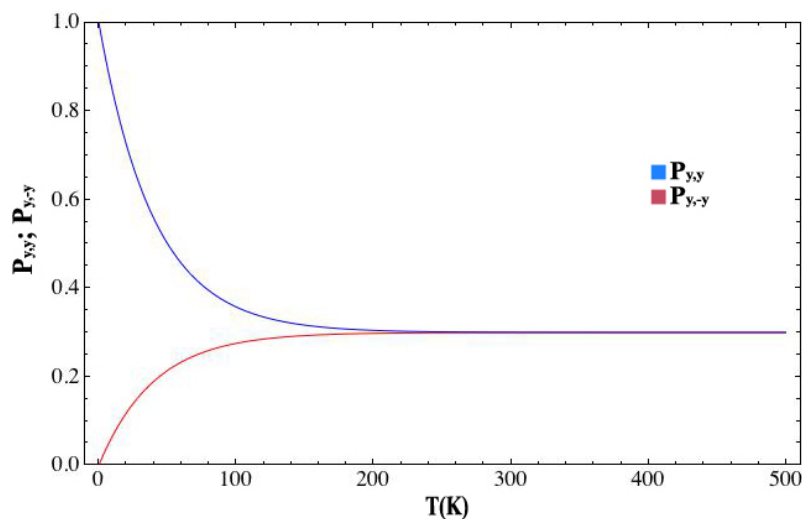


Figura 5.13: Gráfico de $p_{y,y}$ y $p_{y,-y}$ donde se observa la asíntota que propone los límites del modelo.

y 5.15 se obtienen los valores para las cotas $p_{y,y} \approx 0,3$ y la $p_{x,y} \approx 0,2$. Es importante nuevamente señalar la simetría entre los canales que hemos venido utilizando, donde $p_{y,y}$ es análogo a $p_{x,x}$, lo mismo para $p_{y,-y}$ y $p_{x,-x}$, así como $p_{x,y} = p_{y,x}$.

5.2. Modelo analítico de difusión en espacios confinados.

Hemos venido construyendo un modelo a partir de potenciales a los que están sometidas las partículas en el interior de la zeolita. El siguiente paso es verificar la dependencia del parámetro de memoria β a partir de las hipótesis anteriores. Para ello se debe graficar la ecuación 5.9, en la cual están contenidas las probabilidades condicionales modeladas y los parámetros perturbativos $\Delta\pi$.

Al graficar el parámetro β se obtiene la Figura 5.14. Se puede apreciar que el modelo teórico sencillo basado en la probabilidad de escape de la intersección reproduce de forma excelente los cálculos de dinámica molecular. A pesar de que el ajuste exponencial a una ley de potencia es muy aproximado, se observa poca sensibilidad

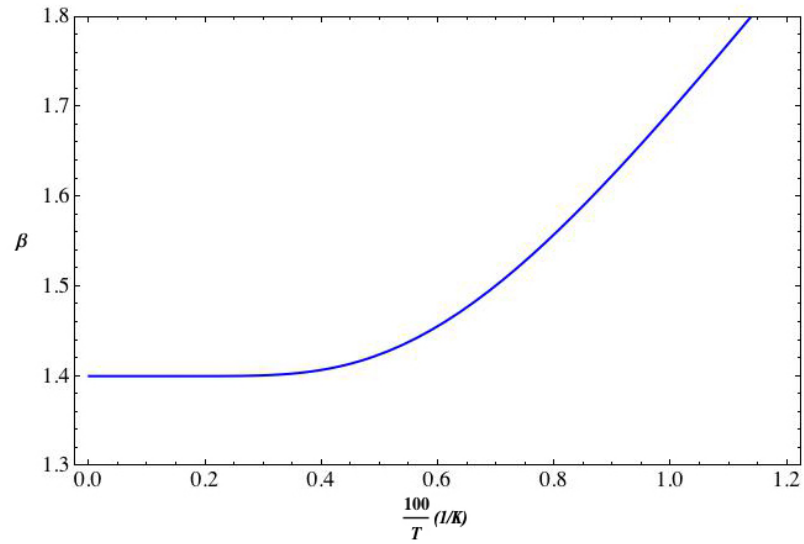


Figura 5.14: Gráfica de nuestro modelo analítico de difusión en espacios confinados: β en función de $100/T$ (1/K).

a la constante de temperatura C dentro de un 20%. Los márgenes de error en las simulaciones de dinámica molecular son del mismo orden.

En este modelo teórico se tomaron varias aproximaciones como la simetría de los canales donde $p_{y,y}$ es análogo a $p_{x,x}$, lo mismo para $p_{y,-y}$ y $p_{x,-x}$, así como $p_{x,y} = p_{y,x}$, esta aproximación arrojó muy buenos resultados, sin embargo no se descarta la posibilidad de afinar nuestro modelo en este aspecto.

Conclusiones

La técnica de simulación de Dinámica Molecular es muy útil para obtener información del comportamiento difusivo de las moléculas huéspedes en el interior de materiales microporosos como las zeolitas.

Los resultados encontrados concuerdan con las simulaciones precedentes de Dinámica Molecular en que la adsorción y difusividad de alcanos en el interior de la silicalita está influenciada por factores como el tamaño de la molécula que difunde, la temperatura y el espacio disponible en los canales e intersecciones de la zeolita.

Para obtener resultados que fueran consistentes con las simulaciones, fue necesario seleccionar adecuadamente un potencial asociado con la dinámica del sistema, así como otras consideraciones de simetría de los canales para componer el modelo final.

En el sistema zeolita silicalita centramos nuestra atención en la intersección, cuando hacemos difundir moléculas en el interior de este sistema se varía la temperatura y el radio de esta intersección aumenta, lo que da lugar a cambios en los **efectos de memoria**.

Los efectos de memoria del metano en la zeolita silicalita se incrementan a medida que el radio de la intersección disminuye, lo cual parece intuitivo ya que las regiones grandes de intersección prolongan el tiempo de residencia de la molécula en su interior, tendiendo ésta a perder información de su historia, además estos efectos aumentan a medida que la temperatura disminuye, entonces podemos decir que los efectos de memoria siempre están presentes en la difusividad y no pueden ser despreciados.

Se modelaron las probabilidades condicionales de saltos entre distintos locales de mínima energía en presencia de un reservorio térmico de acuerdo con la teoría de Jörg Kärger de medios correlacionados geoméricamente proponiendo expresiones analíticas que reprodujeran el comportamiento de las moléculas huéspedes dentro del sistema en los límites de altas y bajas temperaturas, y además se construyeron gráficos donde se observa claramente ese comportamiento.

Las expresiones analíticas para las probabilidades condicionales nos permitieron obtener la gráfica final de nuestro modelo que relaciona el parámetro de memoria β con la temperatura, la cual reprodujo en su totalidad los resultados previos de simulaciones en Dinámica Molecular.

Para posteriores trabajos faltaría contemplar efectos de no simetría en los canales del sistema de la zeolita y flexibilidad de la misma, esto permitiría desarrollar nuevos modelos analíticos para alcanos de cadenas más largas como el etano, donde se hacen presentes efectos estéricos asociados con el cambio en las dimensiones de los poros y canales de la zeolita silicalita.

Bibliografía

- [1] G. GIANNETO, “Zeolitas: Propiedades y Aplicaciones”, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas (1990).
- [2] F. Machado y C. López, “CYTED: Sub Programa V Catálisis y Adsorbentes. Tamices Moleculares, 1er Curso Iberoamericano”. Diciembre 1993.
- [3] F. Kapteijn, “Temperature and occupancy dependent diffusion of n-butane through a silicalite-1 membrane”. *Microporous Materials*, 3, 227 (1994).
- [4] F. Machado, “Influencia de la composición y topología sobre las propiedades catalíticas de dos zeolitas comercialmente importantes”. Trabajo de Ascenso, UCV, febrero 1986.
- [5] M. Sanoja, “Desarrollo de catalizadores para hidrocraqueo e hidroisomerización de parafinas pesadas Fischer-Trpsch”. UCV, septiembre 2002.
- [6] D.C. Rapaport, “The art of molecular simulation”. Cambridge University Press, 2Ed, 2004.
- [7] D. Frenkel, B. Smit, “Understanding molecular simulations”. Academic Press, 2002.
- [8] D. SCHURING, A.P.J. JANSEN, “Concentration and chain length dependence of the diffusivity of alkanes in zeolites studied with MD simulations”, *J. Chem. Phys.*, B, 104, 941 (2000).

- [9] A. SCHURING, S. AUERBACH, S. FRITZSCHE, R. HABERLANDT, “On entropic barriers for diffusion in zeolites”, *J. Chem. Phys.*, 116, 10890 (2002).
- [10] F. LÓPEZ, R. PÉREZ, F. RUETTE, E. MEDINA, “Interplay of entropic and memory effects in diffusion of methane in silicalite zeolites”, *Phys. Rev. E.*, 72, 061111 (2005).
- [11] J. KÄRGER, S. VASENKOV, S. AUERBACH, “Diffusion in Zeolites in Handbook of Zeolites Science and Technology”, Editors S. Auerbach, K. Carrado, P. Dutta, M. Dekker, Inc., New York, 341 (2003).
- [12] F. REIF, “Fundamentals of Statistical and Thermal Physics”, McGraw-Hill (1965).
- [13] R. KRISHNA, B. SMIT, S. CALERO, “Entropy effects during sorption of alkanes in zeolites”, *Chem. Soc. Rev.*, 31, 185 (2002).
- [14] J. WEITKAMP, L. PUPPE (EDS), “Catalysis and zeolites fundamentals and applications”, Springer, Berlin. (1999).
- [15] J. KÄRGER, H. PFEIFER, “NMR self-diffusion studies in zeolite science and technology”, *Zeolites*, 7, 90 (1987).
- [16] J. CARO, S. HOCEVAR, J. KÄRGER, L. RIEKERT, *Zeolites*, 6, 213 (1986).
- [17] A. GALARNAU, F. DI RIENZO, F. FAUJULA, J. VENDRINE (EDITORS), “Studies in surface science and catalysis 135 zeolites and mesoporous materials at the Dawn of the 21st Century”, Elsevier Science B. V., 13, (2001).
- [18] H. JOBIC, M. BEÉ, *Zeolites*, 9, 312 (1989).
- [19] O. WEIGEL, E. STEINHOFF, *Z. KRISTALLOGR.*, 61, 125 (1925).
- [20] J. MCBAIN, “The sorption of gases and vapors by solids”, Rutledge and Sons, London. Capítulo 5. (1932).

- [21] R. Q. SNURR, A. HAGEN, H. ERNST, H. B. SCHWARZ, S. ERNST, J. WEITKAMP, J. KÄRGER, “In situ PFG NMR study of intracrystalline diffusion during ethene conversion in ZSM-5”, *J. Catal.*, 163, 130 (1996).
- [22] M. HOCHTL, A. JENTYS, H. VINEK, *Applied Catalysis A*, 207, 397 (2001).
- [23] T. MAURER, B. KRAUSHAAR-CZARNETZKI, *Journal of Catalysis*, 187, 202 (1999).
- [24] H. JOBIC, “Diffusion of linear and branched alkanes in ZSM-5”, *J. Mol. Cat. A*, 158, 135 (2000).
- [25] A. SINGH., W. KOROS, “Significance of entropic selectivity for advanced gas separation membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1231 (1996).
- [26] J. HAW, “In situ NMR of heterogeneous catalysis: new methods and opportunities”, *Top. Catal.*, 8, 81 (1999).
- [27] J. KÄRGER, “A simple means to correlate the coefficients of anisotropic diffusion in ZSM-5 type zeolites”, *J. Phys. Chem.*, 95, 5558 (1991).
- [28] S. FRITZSCHE, J. KÄRGER, “Memory effects in correlated anisotropic diffusion”, *Europhys. Lett.*, 63(3), 465 (2003).
- [29] F. LÓPEZ, “Efectos entrópicos acoplados a la difusión y distribución de alcanos en el interior de zeolitas”, T.E.G para optar al título de Magister Scientiarum, IVIC, Caracas (2005).
- [30] R. PÉREZ, “Efectos de entropía y memoria asociados a la difusión de metano y etano en zeolita silicalita”, T.E.G para optar al título de Magister Scientiarum, UCV, Caracas (2010).
- [31] D. CHANDLER, “Introduction to Modern Statistical Mechanics”, Oxford University Press, New York, 1987.

- [32] H. RAMANAN, S. AUERBACH, “Modeling Jump Diffusion in Zeolites: I. Principles and Methods”, NATO-ASI Series C: Fluid Transport in Nanopores, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2004 .
- [33] S. FRITZSCHE, M. WOLFSBERG, R. HABERLANDT, “Equilibration of the kinetic energy in small zeolite cavities”, *Chem. Phys.*, 289, 321 (2003).
- [34] P. DEMONTIS, E. FOIS, G. SUFFRITTI, S. QUARTIERI, “Diffusion on methane in silicalite”, *J. Phys. Chem.*, 94, 4329 (1990).
- [35] P. DEMONTIS, G. SUFFRITTI, E. FOIS, S. QUARTIERI, “Temperature dependence of diffusion of methane in silicalite”, *J. Phys. Chem.*, 96(3), 1482 (1992).
- [36] P. DEMONTIS, G. SUFFRITTI, P. MURA, *Chem. Phys. Lett.*, 191, 553 (1992).
- [37] R. BARRER, J. BARRIE, M. ROGERS, “Permeation through a membrane with mixed boundary conditions”, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2473 (1962).
- [38] G. MAURIN, “Diffusion Fundamentals”, 2, 33.1, (2005).
- [39] F. DULLIEN, “Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure”, 2Ed.
- [40] R. K. PATHRIA, “Statistical Mechanics”, 2Ed., Butterweptth-Heinemann, Oxford, 1996.
- [41] D. A. MCQUARRIE, “Statistical Mechanics”, University Science Books, California, 2000.
- [42] N. ALLINGER, H. YOUNG, “Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for hydrocarbons”, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8551 (1989).
- [43] B. SMIT, T. MAESEN, “Molecular simulations of zeolites: adsorption, diffusion, and shape selectivity”, *Chem. Rev.*, 108, 4125 (2008).
- [44] R. SANTEN, A. RUNSTRAAT, R. GELTEN, “Molecular kinetics of heterogeneous catalytic reactions”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 109, 61 (1997).

- [45] M. SCHENK, S. CALERO, TH. MAESEN, T. VLUGT, L. VAN BENTHEM, M. VERBEEK, B. SCHNELL, B. SMIT, "Shape selectivity through entropy", *J. Catal.*, 214, 88 (2003).
- [46] R. MASEL, "Principles of adsorption and reaction on solid surfaces", John Wiley and Sons, Inc., New York (Illinois), 1996.
- [47] W. ZHU, F. KAPTEIJN, J. MOULIJN, "Adsorption of light alkanes on silicalite-1: Reconciliation of experimental data and molecular simulations", *Phys. Chem.*, 2, 1989 (2000).
- [48] H. PFEIFER, "Nuclear magnetic resonance and relaxation of molecules adsorbed on solids", *NMR Basic Prin. Prog.*, 7, 53 (1972).
- [49] J. KÄRGER, J. CARO, "Interpretation and correlation of zeolitic diffusivities obtained from nuclear magnetic resonance and sorption experiments", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 73, 1336 (1977).
- [50] J. CARO, M. BULOW, W. SCHRIMER, J. KARGER, W. HEINK, H. PFEIFER, "Microdynamics of methane, ethane and propane in ZSM-5 type zeolites", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 81, 2541 (1985).