

Métodos deterministas y estocásticos aplicados al estudio de materiales microporosos

Jorge Gulín-González, Pierfranco Demontis* y Giuseppe Baldovino Suffritti.*

Dirección de Investigaciones, Universidad de las Ciencias Informáticas, Carretera de San A. de los Baños kilómetro 2½, Torrens, Boyeros, Ciudad de La Habana, Cuba. Correo electrónico: gulinj@uci.cu. *Dipartimento di Chimica, Via Vienna 2, Sassari, Italia.

Recibido: 11 de diciembre de 2009.

Aceptado: 14 de mayo de 2010.

Palabras clave: simulación computacional, dinámica molecular, método de monte carlo, materiales microporosos, difusión.
Key words: computational simulations, molecular dynamics, monte carlo method, microporous materials, diffusion.

RESUMEN. La aplicación de los métodos computacionales en el estudio y diseño de nuevos materiales ha sido sistemática en los últimos veinte años. Las técnicas de dinámica molecular (un método determinista) y de los métodos de Monte Carlo (un método estocástico) han sido dos de las herramientas fundamentales en el estudio de diferentes procesos físico-químicos que transcurren en los poros de materiales microporosos (con dimensiones nanométricas). Así, la técnica de dinámica molecular ha permitido estudiar la difusión y adsorción de especies químicas en la superficie interna del poro y la determinación de las difusividades y regímenes de difusión característicos. En el caso de los métodos de Monte Carlo, su aplicación ha hecho posible la estimación de estas propiedades a partir de diferentes técnicas de muestreo aleatorio y selección. En general, la aplicación de ambos métodos ha permitido estimar parámetros importantes como las energías de adsorción, coeficientes de difusión, permeabilidades y, en el caso de la Dinámica Molecular, obtener elementos sobre la simetría de la celda elemental de las estructuras estudiadas. En este trabajo, se presentan los resultados de una revisión exhaustiva sobre los métodos ya mencionados; haciendo énfasis en su base físico-computacional y su aplicación en materiales, particularmente, en los sólidos microporosos del tipo de las zeolitas. Se presentan, además, un grupo importante y significativo de resultados obtenidos por los autores en este campo que demuestran las potencialidades de los métodos computacionales para la comprensión e interpretación de fenómenos y procesos físico-químicos en los materiales microporosos.

ABSTRACT. Novel materials have been intensively studied via computational methods in the last twenty years. The molecular dynamics technique (a determinist method) and the Monte Carlo technique (a stochastic method), have been two very important tools to achieve several physical-chemistry processes on microporous materials with nanometric dimensions. The molecular dynamics has made possible to investigate adsorption and diffusion of molecular species inside the porous and, the determination of diffusivities and characteristic diffusion's regimes. On the other hand, the Monte Carlo methods have been made possible the estimation of these properties through random sampling and selection. Overall, the application of both methods leads to the calculation of different physical-chemistry parameters (e.g. the adsorption energy, diffusion coefficients and permeabilities) and, via the molecular dynamics method, to obtain evidences about the unit cell symmetry. In this paper, it is presented a state of the art about the mentioned methods. The authors have stressed on the physical and computational basis of these methods and the applications of them in the determination of the structural properties of materials, particularly, in microporous materials of zeolite type. Finally, we present a review of the simulation's results obtained in this field by the authors. These results show the potentiality of the computational methods to understand physical chemical processes in microporous materials

INTRODUCCIÓN

La aplicación de métodos computacionales en el estudio de materiales ha sido extensa en los últimos veinte años y esto ha sido acompañado del desarrollo de decenas de aplicaciones para la determinación de diferentes propiedades físico-químicas.¹⁻¹⁰ Las técnicas de dinámica molecular (DM), un método determinista,^{11,12} y los méto-

dos de Monte Carlo (MC), de naturaleza estocástica,¹³ son herramientas fundamentales en el estudio de los diferentes complejos procesos físico-químicos que transcurren en los materiales microporosos. Estos métodos han sido particularmente útiles para determinar las propiedades de las zeolitas, sólidos cristalinos con canales y cavidades nanométricas que pueden adsorber diferentes moléculas

Correspondencia:

Dr. Jorge Gulín-González

Dirección de Investigaciones, Universidad de las Ciencias Informáticas, Carretera a San Antonio de los Baños, kilómetro 2½, Torrens, Boyeros, Ciudad de La Habana, Cuba. Correo electrónico: gulinj@uci.cu

orgánicas e inorgánicas.¹⁴ La utilización de la DM en sus variantes *clásica* y *ab-initio* ha sido decisiva para la explicación de diversos fenómenos microscópicos que ocurren en estos materiales, muchos de los cuales no son todavía accesibles a las técnicas experimentales más sofisticadas. Dada la gran cantidad de entidades atómicas por celda elemental que constituyen estos sólidos aun la DM clásica es preferida a las aproximaciones basadas en modelos cuánticos.¹⁴ Por otro lado, el método MC se ha utilizado para estudiar procesos que pueden ser descritos a partir de alguna componente aleatoria. Esto significa que el método es estocástico aunque, en ciertas circunstancias, puede ser aplicado a procesos de características deterministas. Entre los fenómenos y procesos en los que se ha utilizado el método de MC se destacan la determinación de configuraciones de mínima energía y de promedios estadísticos de sistemas ergódicos.¹⁵⁻²¹

El objetivo principal de este trabajo consistió en profundizar en los dos métodos de simulación de materiales más utilizados en el estudio de los sólidos y, particularmente, de estructuras microporosas. Se discuten ejemplos de la aplicación de ambos métodos y se comenta sobre las ventajas y potencialidades que presentan ambos. La estructura de esta reseña es la siguiente: en el apartado dos se hace una introducción al método de la DM, estableciendo las diferencias entre las variantes *clásica* y *ab-initio*, se explican las aplicaciones fundamentales de la DM y se discuten algunos ejemplos importantes en materiales microporosos; en el apartado tres, se introduce el método de MC, sus diferentes variantes y su aplicación. De manera similar al caso de la DM, en este apartado se presentan ejemplos representativos de la aplicación del método. Finalmente, en el cuatro se describe una bibliografía mínima para estudiar los temas tratados aquí.

DINÁMICA MOLECULAR

El método de la dinámica molecular clásico

La técnica de la DM fue desarrollada por Alder y Wainwright para simular el comportamiento de esferas sólidas en una caja dependiendo de la densidad y la temperatura.¹ La DM clásica estudia el comportamiento microscópico de sistemas a través de la solución de las ecuaciones del movimiento de Newton, Hamilton o Lagrange.¹⁴ Para realizar una simulación de DM de un sistema se elige convenientemente un conjunto de N partículas caracterizadas por sus coordenadas espaciales, sus velocidades y sus masas. En general, se asume que esas partículas interactúan a través de un potencial, que generalmente se considera como la suma de potenciales pares dependiente de la distancia entre las partículas.¹⁴ No obstante, se han utilizado otros modelos a partir de potenciales analíticos en aluminofosfatos²² y en aluminosilicatos.²³ Las fuerzas que actúan sobre las partículas se evalúan de las derivadas de los potenciales y las ecuaciones de movimiento se resuelven por métodos numéricos convencionales. Como el sistema evoluciona en el tiempo, eventualmente alcanzará la condición de equilibrio. Los promedios estadísticos se calculan de las posiciones y velocidades de las partículas como promedios temporales sobre las trayectorias del sistema en el espacio de fase. Las densidades espectrales y los espectros IR simulados se obtienen también de la evolución temporal del sistema.¹⁴ Para economizar tiempo y espacio de almacenamiento computacional el número de partículas se restringe a algunos miles. Para reducir los efectos superficiales se utilizan condiciones de frontera periódicas.

El *ensemble* estadístico que se genera por las simulaciones de DM es microcanónico o NVE (son constantes el número de partículas, volumen y energía total). No obstante, utilizando técnicas especiales pueden simularse *ensembles* canónicos o NVT (son constantes el número de partículas, volumen y la temperatura) o *ensembles* isobárico-isotérmicos o NPT (son constantes el número de partículas, la presión y la temperatura). La elección del *ensemble* para realizar la simulación está dictada por el problema considerado. En realidad, los promedios estadísticos pueden llevar a mínimas diferencias entre los *ensembles*, que desaparecen en el límite termodinámico. Sin embargo, la elección del *ensemble* es de gran importancia cuando se pretende calcular las fluctuaciones cuadráticas medias de las magnitudes termodinámicas, que permiten determinar magnitudes como los módulos elásticos, capacidades caloríficas, entre otras. En relación con esto último es importante mencionar que en los materiales microporosos pueden identificarse dos tipos de subsistemas: (i) El enrejado cristalino que típicamente no cambia los enlaces, pero vibra y se deforma por fuerzas externas y por la presencia de moléculas en sus canales. (ii) El subsistema de las partículas adsorbidas incluyendo los cationes que se encuentran en canales y cavidades en el enrejado. Si el interés se centra en las especies ocluidas, el enrejado puede considerarse fijo. El tema crítico de la simulación de materiales es la elección del modelo de potencial, el cual se obtiene de las aproximaciones adoptadas. Los potenciales dependen de las propiedades y cantidades que se quieren estudiar. Por ejemplo, una compresión cualitativa de los procesos difusivos se puede obtener de un modelo simplificado en el que las moléculas sean rígidas o representadas por esferas, pero la obtención de los coeficientes de difusión de moléculas flexibles o la descripción de reacciones químicas requieren de modelos más sofisticados.^{14,24}

Una simulación de DM se desarrolla en cuatro etapas:

1. **Inicio.** Una vez realizada la elección del modelo, es decir, el *ensemble* del sistema y el potencial de interacción. Se introducen las coordenadas atómicas y las velocidades. Para una primera corrida, las velocidades son inicializadas con números aleatorios sujetos a ciertas condiciones: (i) Que no exista una componente del momento total en ninguna de las direcciones cartesianas. (ii) El momento angular total debe ser nulo sobre todas las direcciones cartesianas. (iii) No existen átomos con momento mayor que un número determinado de veces el momento total. (iv) La energía cinética total es la que corresponde con la temperatura fijada.

2. **Establecimiento del equilibrio.** Luego del paso *Inicio* es necesario un tiempo para alcanzar la condición de equilibrio y comenzar a recolectar los datos. Para ello es necesaria una partición correcta de la energía cinética y potencial, así como hacerlas corresponder con la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann. El tiempo necesario para el equilibrio depende de la naturaleza del sistema.

3. **Producción.** Se generan las configuraciones integrando numéricamente las ecuaciones clásicas de movimiento que gobiernan el sistema. Para integrar la ecuación de movimiento se utilizan diversos algoritmos, dentro de los más comunes se encuentran el Verlet y Verlet modificado para velocidades.^{25,26} También se han utilizado los métodos *Predictor-Corrector*.¹⁴

4. **Resultados y análisis.** En este paso se trata de evaluar las propiedades físicas con la información

adquirida. Se evalúan los promedios temporales sobre las diferentes configuraciones que, calculados durante un tiempo suficientemente largo, corresponden a los promedios estadísticos.

Un enfoque más general de los pasos de una simulación (válido para las minimizaciones de energía y el método de MC) puede obtenerse a partir de cuatro pasos básicos (Fig. 1).

A continuación, se explican algunas de las propiedades que pueden simularse mediante la DM.

Propiedades estructurales

El resultado bruto de una simulación de DM es una muestra del espacio de fase accesible al sistema, esto es, del conjunto de posiciones y momentos lineales de las partículas en un instante de tiempo dado, bajo ciertas condiciones iniciales. Por esta razón, las herramientas estadísticas pueden utilizarse para obtener cantidades que sean comparables con el experimento. De la función de distribución de las coordenadas de los átomos con respecto a las posiciones de equilibrio puede obtenerse información del grupo espacial de simetría de la estructura cristalina^{14,27} y sobre las distancias y ángulos de enlace promedios entre partículas del enrejado, entre partículas adsorbidas y entre partículas del enrejado y adsorbidas. Otra propiedad importante que puede ser simulada por DM es el factor de estructura.

Propiedades dinámicas

Del subconjunto de las velocidades en la porción del espacio de fase explorada por las simulaciones de DM

se puede obtener un gran número de propiedades del sistema. Algunas de ellas son valores promedios como la energía cinética media o los coeficientes de difusión, mientras que otras son propiedades dependientes del tiempo. En la mecánica estadística clásica la temperatura de un sistema es proporcional a la energía cinética promedio, pero la fluctuación cuadrática media de la temperatura, $\sigma^2(T)$, es diferente para distintos ensembles. No obstante, $\sigma^2(T)$ es siempre proporcional al inverso del número de partículas del sistema, así que para sistemas grandes, como la celda elemental de un material microporoso típico con varios cientos de átomos, su valor es pequeño, mientras que para el subsistema de las moléculas adsorbidas su valor es relativamente elevado. La presión del sistema puede obtenerse de la temperatura T y del virial interno W por la conocida ecuación.²⁸

$$PV = Nk_B T + W \quad (1)$$

siendo:

V volumen.

k_B constante de Boltzmann.

N número de partículas.

El uso de esta ecuación está restringido a las partículas del enrejado, pues en el caso del subsistema de las partículas adsorbidas es imposible definir un volumen efectivo.

Muchas de las propiedades dependientes del tiempo se obtienen en términos de funciones de correlación. Una función de correlación no normalizada se define

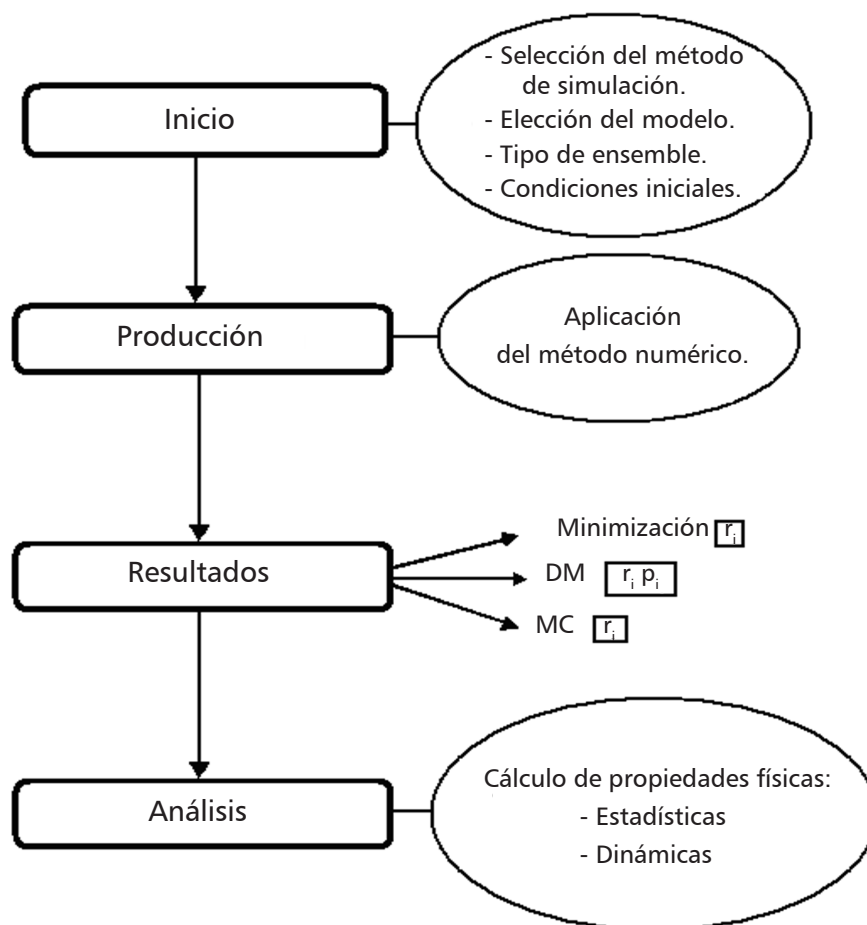


Fig. 1. Diagrama con los principales pasos que se desarrollan en una simulación numérica de sistemas atómicos y moleculares. En el mismo se ha considerado adicionalmente el método de minimización de la energía que no se trata explícitamente en el trabajo. En el caso de la simulación de dinámica molecular se incluye el paso de **Establecimiento del equilibrio** que puede insertarse como un proceso intermedio entre el **Inicio** y la **Producción**.

por dos cantidades dependientes del tiempo, $f(t)$ y $g(t)$, como sigue:

$$C_{fg}(t) = \langle \delta f(t) \delta g(t) \rangle$$

donde:

$$\delta f(t) = f(t) - \langle f \rangle$$

$$\delta g(t) = g(t) - \langle g \rangle$$

Los corchetes significan promedios sobre la región del espacio de fase considerada. El promedio debe tomarse sobre un gran número de intervalos de tiempo. Si las funciones f y g son la misma cantidad entonces la función de correlación se llama función de autocorrelación. Particularmente, la función de autocorrelación de las velocidades puede aportar información sobre el comportamiento dinámico de las especies adsorbidas. Del cálculo de la función de autocorrelación y de la teoría de respuesta lineal pueden obtenerse los coeficientes de difusión por la expresión:^{29,30}

$$D = \frac{1}{3} \int \langle v(t) \cdot v(0) \rangle dt \quad (2)$$

Por otra parte, la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de las velocidades produce el espectro de potencia del sistema, el cual corresponde con el análisis vibracional que se realiza experimentalmente por técnica de dispersión inelástica de neutrones (INS, por sus siglas en inglés). Los espectros IR y Raman puede ser obtenidos también a partir de la función de autocorrelación del momento bipolar del sistema y del tensor de polarizabilidad, respectivamente. Finalmente, los coeficientes de transporte se evalúan usando la conocida fórmula de Einstein:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{2n} \quad (3)$$

donde:

$\langle \Delta r^2 \rangle$ desplazamiento cuadrático medio de las partículas promediado sobre las trayectorias.

t aquí representa el tiempo.

n dimensionalidad del sistema.

De la gráfica del $\log(\langle \Delta r^2 \rangle)$ en función del t puede obtenerse evidencia sobre el régimen difusivo representado por una ley de potencia como $D = At^a$. Pueden considerarse al menos tres regímenes de difusión: para tiempos cortos, del orden de (1/10) ps, la recta tiene pendiente 2, que corresponde a la dinámica newtoniana (cerca al movimiento libre), para tiempos suficientemente grandes la pendiente de la recta tiende a 1 (régimen einsteniano); y finalmente, a escalas de tiempo intermedias la curva tiene un comportamiento complejo.

Los experimentos muestran que la difusión en los microporos de las zeolitas es un proceso activado, lo que significa que cumple con la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

donde:

E_a energía de activación.

R constante universal de los gases.

T temperatura absoluta.

Si se determinan los coeficientes de difusión a diferentes temperaturas y se ajustan a una función tipo Arrhenius

($\log D$ vs. $1/T$) se puede obtener la energía de activación y compararla con la obtenida experimentalmente. La ecuación de Einstein es válida para fluidos isotrópicos y en equilibrio, que no es *a priori* el caso de los sólidos microporosos. No obstante, debido a que la mayoría de las mediciones experimentales son realizadas usando agregados de cristallitos orientados aleatoriamente, estas ecuaciones pueden ser utilizadas en materiales nanoporosos, permitiendo la comparación entre los datos calculados y los experimentales.

Si el canal es unidimensional (1-D), entonces la difusión se caracteriza por un coeficiente de difusión 1-D, que puede obtenerse indistintamente del experimento o de las simulaciones de DM por la fórmula:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{2n} \quad (5)$$

donde:

$\langle \Delta r^2 \rangle$ desplazamiento cuadrático medio a lo largo de la dirección x .

Los coeficientes de difusión 1-D son importantes porque del gráfico de la función de Arrhenius se puede determinar la energía de activación de difusión en esa dirección.

Si el canal es suficientemente estrecho, entonces las moléculas huéspedes no pueden sobrepasarse una con respecto a la otra en su movimiento, se está en presencia de un régimen de difusión en fila. Por su impacto en las propiedades de transporte en los poros este régimen ha centrado la atención de muchos investigadores en los últimos años.³¹⁻³⁵

Para un sistema de fila simple moviéndose en la dirección x , la fórmula de Einstein (Ec. 5) toma la forma:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{2n} \quad (6)$$

donde el parámetro F se nombra factor de movilidad, y está relacionado con el coeficiente de difusión de dilución infinita a lo largo de x , D_{id} , la densidad 1-D, $\rho = 1/\lambda$ (siendo λ la distancia promedio entre las moléculas), y la longitud de la molécula a lo largo de x , σ , por:

$$F = \frac{(1 - \rho\sigma)}{\rho} (D_{id} \pi)^{1/2} \quad (7)$$

Método *ab-initio* de DM

El único método exacto para estudiar sistemas microscópicos es la mecánica cuántica. La utilización del método clásico es siempre una aproximación del problema cuántico. ¿En qué caso es aplicable la aproximación? ¿Cuándo es imprescindible utilizar las herramientas mecano-cuánticas? En este apartado se da respuesta a estas interrogantes y se discuten algunas características del método de Car y Parrinello,³⁶ el método *ab-initio* de la DM y su aplicación en zeolitas.³⁷⁻⁴¹

Una molécula poliatómica puede tener tres tipos de movimientos: traslacional, rotacional y vibracional. La mecánica clásica describe con precisión el movimiento de traslación, si el sistema no cuenta con átomos ligeros como el hidrógeno y sus isótopos, lo que se cumple muy bien en las zeolitas. Al igual que el movimiento traslacional, el de rotación es descrito correctamente por la mecánica clásica, incluso si los niveles de energía están

muy separados entre sí.¹⁴ El resto de los movimientos en zeolitas están asociados con vibraciones y oscilaciones de los iones o grupos de iones de la estructura. Si las vibraciones y oscilaciones son armónicas, las frecuencias obtenidas por vías clásicas coinciden con las calculadas por métodos cuánticos, de tal forma que las bandas del espectro vibracional coinciden también con las calculadas cuánticamente. Si por el contrario las vibraciones y oscilaciones son inarmónicas entonces los modelos clásicos requieren determinadas correcciones.^{42,43} En cuanto a la intensidad de las bandas, el método clásico no produce una buena correspondencia, aunque algunos refinamientos pueden mejorar este resultado.^{42,43}

El principal problema a resolver en las simulaciones clásicas es el relacionado con la amplitud de las vibraciones. Considérese el caso más sencillo: el sólido formado por un conjunto de átomos que oscilan y vibran armónicamente. De acuerdo con las leyes de la mecánica clásica, la amplitud cuadrática media de un oscilador armónico $\langle A^2 \rangle$ es proporcional a su energía cinética, mientras que, para un conjunto de osciladores $\langle A^2 \rangle$ es proporcional a la temperatura del sistema (que se relaciona con la energía cinética media del conjunto de partículas interactuantes), y por tanto, es cero para $T = 0$ K. Por el contrario, en el caso de un oscilador cuántico, debido al Principio de Incertidumbre de Heisenberg, en el cero absoluto, el oscilador tiene una energía de $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$, con una amplitud cuadrática media de $h\nu/ke$, donde k es la constante elástica del oscilador, y la dependencia de $\langle A^2 \rangle$ con la temperatura es lineal y cercana al valor clásico para temperaturas tales que $h\nu \ll k_B T$. Debido a la existencia de la energía del punto cero, el valor de $\langle A^2 \rangle$ calculado clásicamente es siempre menor que el obtenido por vía mecano-cuántica. A temperatura ambiente el error que se comete es de alrededor de $0,1 \text{ \AA}^2$ o menor,¹⁴ pero aún siendo pequeño, este error no es despreciable en procesos en los que la difusividad de las moléculas adsorbidas depende críticamente del ancho de poro como ocurre en la difusión en fila. Otro fenómeno en el que el uso de los métodos clásicos no se recomienda es en el proceso de relajación de la energía vibracional de moléculas adsorbidas excitadas. La transferencia de energía de una molécula vibracionalmente excitada es un fenómeno puramente cuántico. Este proceso es más probable cuando los niveles de energía de la moléculas son iguales o mayores, aunque cercanos, a los del enrejado. Para osciladores armónicos los niveles de energía son proporcionales a la frecuencia y la energía cuántica de transferencia corresponde a la clásica resonancia entre osciladores, en la que la dependencia de la razón de transferencia máxima ocurre cuando son iguales las frecuencias.

Finalmente, una diferencia importante entre la mecánica clásica y la cuántica en la modelación de materiales microporosos se manifiesta cuando la diferencia entre el diámetro de poro y el núcleo molecular no es mucho mayor que la longitud de onda de De Broglie del movimiento radial. En este caso, la energía del punto cero de la partícula radialmente confinada puede incrementar la atracción de la pared creando una barrera de energía en la entrada de los poros o a través de las ventanas que conectan cavidades adyacentes. Esta discrepancia pudiera ser reducida por el incremento del diámetro efectivo de las moléculas adsorbidas.

El método de Car-Parrinello

Este método lleva el nombre de sus creadores R. Car y M. Parrinello (CP)³⁶ es también conocido como DM *ab-initio*. En él, las ecuaciones clásicas del movimiento

se aplican al sistema ampliado, esto es, incluyendo los núcleos atómicos y los electrones. Las funciones de onda electrónicas son aproximadas por la Teoría del Funcional de la Densidad, (TFD) para sólidos^{44,45} utilizando expansión de Fourier tridimensional para los electrones de valencia. Se seleccionan pseudopotenciales para representar las interacciones locales entre los electrones de valencia y los del núcleo (electrones de capas internas). Las ecuaciones de movimiento del sistema son tales que los núcleos se mueven de acuerdo con las fuerzas derivadas del estado electrónico básico instantáneo, calculadas vía el teorema de Hellmann-Feynman. A su vez, los parámetros de las funciones de onda electrónicas evolucionan resultando siempre más cercanos al estado básico definido por el mínimo del funcional de la energía. Por lo tanto, solo las fuerzas que actúan en los núcleos son de origen cuántico pero su movimiento sigue las reglas de la mecánica clásica. Lo interesante del método CP es que no necesita de datos experimentales de entrada para desarrollar fuerzas interatómicas, aunque para ello requiere gran cantidad de tiempo y capacidad de memoria.

Aplicaciones del método de la DM al estudio de materiales microporosos

Los materiales porosos a nivel microscópico se caracterizan por tener una estructura ordenada de poros cuyas dimensiones son menores de 100 nm. Particularmente, si el diámetro efectivo del poro es menor de 2 nm el material se considera microporoso. Estos materiales pueden ser cristalinos o no. Dentro de los materiales microporosos los más importantes, por sus aplicaciones, son los aluminosilicatos y aluminofosfatos del tipo de las zeolitas. En las zeolitas elementos metálicos y no metálicos (Al, Si, P, etc.), en coordinación tetraédrica, conforman estructuras secundarias que, a su vez, dan lugar a la estructura de poros y canales, en los que se absorben y difunden diferentes entidades químicas.

La primera aplicación de la DM para estudiar materiales microporosos fue reportada en 1986 por Demontis y Suffritti.⁴⁶ Estos autores publicaron un documentado estudio sobre la aplicación de la DM en estos materiales.¹⁴ A continuación, algunos resultados de la aplicación del método de la DM en la determinación de propiedades estructurales y dinámicas.

El $\text{AlPO}_4\text{-5}$ es un material microporoso sintético obtenido a mediados de la década de los ochentas del pasado siglo.^{47,48} Desde su síntesis, ha sido investigado con intensidad por sus potenciales aplicaciones como catalizador en reacciones *redox* y ácidas.^{49,50} Para estudiar la estructura y la difusión molecular en el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ los autores de este trabajo desarrollaron un modelo de potencial que describe las interacciones entre los átomos del enrejado cristalino a través de potenciales armónicos.²⁷ Las simulaciones se realizaron por el método clásico. El modelo considera las interacciones de dos cuerpos Al-O y P-O y para describir el carácter direccional del enlace (Al, P)-O se estableció un potencial armónico de tres cuerpos que depende del ángulo tetraédrico, O-Al-O y O-P-O. Las interacciones Al-Al y P-P no fueron consideradas en el modelo de acuerdo con la regla de Löwenstein.⁵¹ Finalmente, se incluyó un término armónico Al-P.

El potencial se utilizó para describir las principales propiedades estructurales del $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Se simuló la estructura para diferentes simetrías. Las coordenadas atómicas obtenidas de la simulación muestran un buen ajuste con el experimento. Se observó un comportamiento anómalo del factor de temperatura de los átomos de oxígeno que se encuentran en la dirección cristalográfica

fica c. Este hecho está asociado con la existencia de una menor simetría espacial que la asumida originalmente para la celda elemental del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (hexagonal). Además, se obtuvieron los espectros vibracionales (Fig. 2) y la comparación con el experimento arrojó una correcta descripción de las bandas fundamentales de la estructura. La reproducción de las principales propiedades estructurales y vibracionales del material permitió, por una parte, validar el modelo de potencial propuesto para describir el enrejado cristalino y por otra, obtener evidencias sobre la posibilidad de cambio de fase del $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

El modelo de potencial descrito se utilizó para estudiar la difusión de etano en el canal principal del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (formado por 12 tetraedros de Al y P, canal de 12 miembros).³³

El problema fundamental a dilucidar al estudiar la difusión de etano en el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ es conocer bajo qué condiciones esta molécula realiza difusión en fila en su movimiento por el canal de 12-miembros. Los estudios de gradiente de campo pulsado de resonancia magnética Nuclear (GCP-RMN), con tiempos de observación del orden de los milisegundos, han sugerido la existencia de este régimen de difusión,⁵² hecho también corroborado por estudios de DM. Por otro lado, los experimentos de dispersión cuasi-elástica de neutrones (DCEN), con tiempos de observación del orden de los nanosegundos,⁵³ encontraron que el etano realizaba difusión normal para un amplio espectro de temperaturas y recubrimiento de moléculas de etano.

Para modelar la interacción del etano con el enrejado el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ se escogió un potencial L-J, parametrizado para aluminosilicatos al que los autores de este trabajo le realizaron correcciones para utilizarlo en $\text{AlPO}_4\text{-5}$.³³ Con este potencial se realizaron corridas de DM de hasta 10 ns. El ajuste del gráfico del desplazamiento cuadrático medio de las moléculas de etano (*msd*, por sus siglas en inglés) *vs.* *t* no sugiere la existencia de difusión en fila ya que los exponentes de la ley de potencia (α) no son iguales a $\frac{1}{2}$ (Tabla 1).

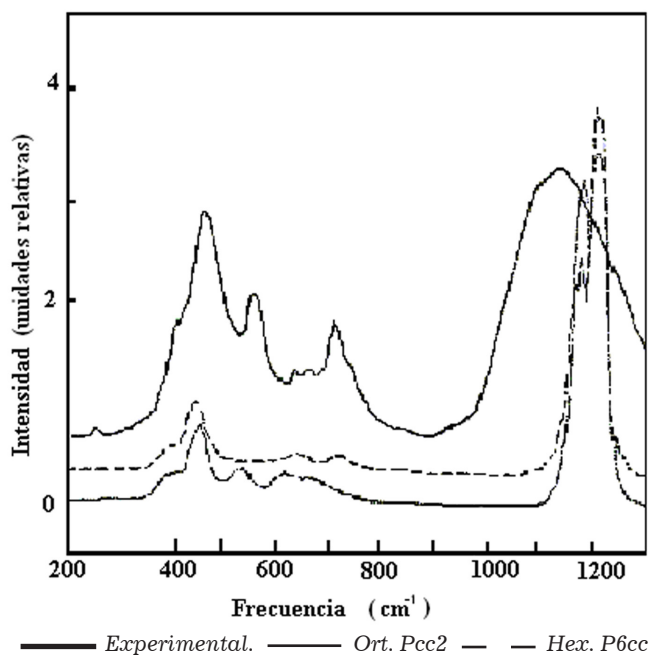


Fig. 2. Espectro vibracional simulado del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ para las estructuras hexagonal P6cc y ortorrómbica Pcc2.²⁷ Comparación con el espectro IR- experimental.⁴⁸

El análisis realizado, indica un incremento de la energía de interacción etano-etano ($\langle U_{h-h} \rangle$) para valores grandes de recubrimiento, lo que permitiría hipotizar la posible existencia de movimientos concertados de las moléculas y que este movimiento pudiera conducir, en escalas de tiempo del orden de los milisegundos, a mecanismos de difusión anómalos. Esta última posibilidad es también sustentada por el comportamiento de las funciones de distribución radial (fdr) de los centros de masa etano-etano (Fig. 3). Los picos restantes, de mucha menor intensidad, están asociados con las distancias promedios entre moléculas más lejanas. La posición de los picos (0,450 Å y 0,382 nm) y el aumento de la intensidad de estos con el incremento del recubrimiento sugieren la existencia de una estructura ordenada de las moléculas de etano. Como resultado de las simulaciones de DM se obtuvieron también los espectros de potencia a partir de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de las velocidades. El comportamiento de estos espectros a elevada frecuencia para valores grandes de recubrimiento sugiere también la existencia de cambios en los movimientos.

Los resultados obtenidos parecen contradictorios pues, mientras la dependencia del desplazamiento cua-

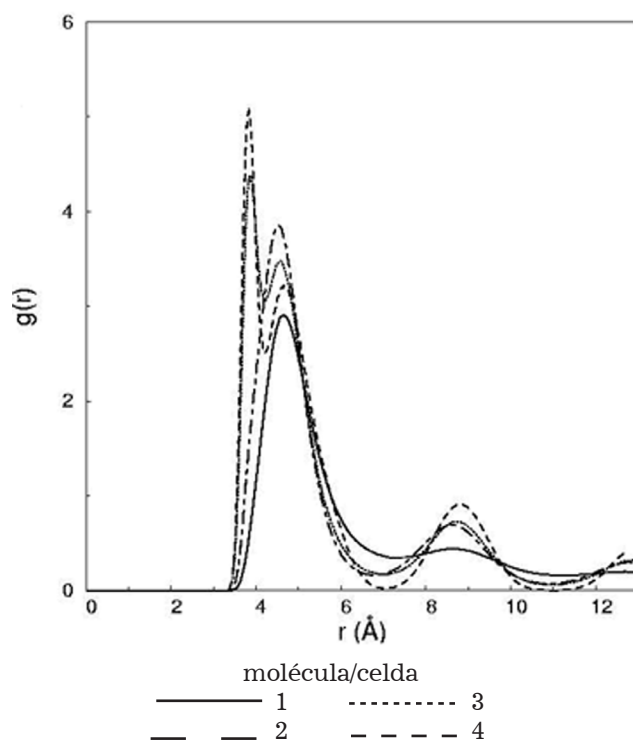


Fig. 3. Funciones de distribuciones radiales de los centros de masa etano-etano (fdr) para diferentes recubrimientos.³³ La unidad utilizada para la distancia (eje de las abscisas), el angstrom (Å), equivale a 0,1 nm.

Tabla 1. Coeficientes de difusión (D), exponente α y energías de adsorción simuladas para el etano en el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a diferentes recubrimientos de moléculas de etano.

| Recubrimiento (mol/c. elem.) | D ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | α | q ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) | $\langle U_{h-h} \rangle$ |
|---------------------------------|--|----------|--|---------------------------|
| 0,3 (d. infinita) | 66 | 1 | 27,7 | 0,0 |
| 1 | 1,8 | 0,66 | 28,9 | -0,9 |
| 2 | 1,6 | 0,96 | 30,3 | -1,9 |

drático medio de las moléculas de etano en función de t indica la existencia de un mecanismo de difusión normal, el comportamiento de otros observables (la función de distribución radial de las moléculas de etano, el espectro de potencia y la energía de interacción etano-etano) sugieren cierta organización de las moléculas que difunden lo que puede asociarse a escalas de tiempo largas con el régimen de difusión observado experimentalmente.

Para estudiar la posible transición a un régimen de difusión en fila, se diseñó un modelo en el que N moléculas de etano (constituyen un *cluster* de N moléculas) y se minimizó la energía. Cada uno de los 20 *clusters* “minimizadores” se distribuyó en una celda de simulación de $1 \times 1 \times 12$ celdas elementales dentro del canal principal del $\text{AlPO}_4\text{-5}$. El número de moléculas de etano, N , por *cluster* varió entre 2 y 8 y las trayectorias de DM fueron seguidas por 3 ns, que es un tiempo razonablemente grande para observar cualquier efecto colectivo en el movimiento molecular. La posibilidad de hallar un *cluster* de N moléculas después de un tiempo t se obtuvo por la expresión:

$$f(t_0) = 1 - \sum_{t=0}^{t_0} \tau(t)$$

y los resultados que se obtuvieron para diferentes valores de N (Fig. 4). Estos resultados indican un incremento de la estabilidad de los *clusters* cuando N varía entre dos y seis moléculas. Contrariamente para $N = 7$ y 8 la disociación prevalece por encima de la estabilización. El tiempo de vida máximo calculado fue de 500 ps para *clusters* de cinco y seis moléculas. Este tiempo es muy corto para sustentar la existencia de un movimiento ordenado de las moléculas de etano que conduzca a un régimen de difusión en fila si se utilizan incluso técnicas experimentales como DCEN. Teniendo en cuenta el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio en función de t y la dinámica de los *clusters* se concluye que, en condiciones de cristal perfecto, el régimen de difusión del etano en el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ es normal. Para determinar la posible influencia de las vibraciones del enrejado en la estabilidad de los *clusters* se repitieron los cálculos utilizando el modelo de potencial descrito anteriormente. Los tiempos de vida obtenidos fueron menores en un orden de magnitud con relación al modelo con enrejado rígido.

El resultado principal de esta investigación fue que el etano en el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ libre de defectos realiza difusión normal. No obstante, la organización de los *clusters* moleculares pudiera explicar la existencia de una difusión concertada (bajo el régimen de difusión en fila), en cristales con defectos cristalinos.

Al inicio de este acápite se mencionó la aplicación de potenciales analíticos para estudiar la difusión molecular en materiales microporosos. Estos potenciales son prácticamente la única vía que existe para estudiar procesos como los de intercambio isotópico, esto es, el proceso mediante el cual es posible obtener los perfiles de concentración de moléculas intercambiadas en los microporos. Estos procesos ocurren en escalas de tiempo del orden de microsegundos o milisegundos, lo que hace imposible describirlos con potenciales reales. Un buen ejemplo de potenciales analíticos es el desarrollado por Fritzsche^{22,54} para describir el enrejado del $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Las bases del modelo son:

- Energía de adsorción para moléculas en el canal y barreras de potencial entre sitios de adsorción.
- Una superficie exterior atractora del adsorbente. Aquí, como por superficie se entiende la capa externa de

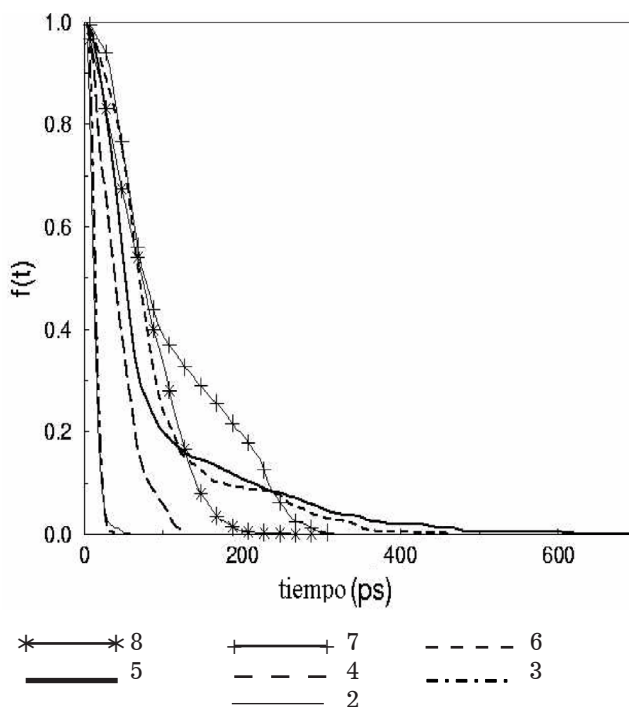


Fig. 4. Probabilidad normalizada de hallar un *cluster* de N moléculas después de un tiempo t_0 , $f(t_0)$.³³

átomos del poro o canal que provoca un campo de fuerzas diferente al del interior del poro (debido a la diferencia de configuración en relación con el interior. Esta interfase conecta el interior del poro con la fase gaseosa).

- Las interacción adsorbato-adsorbente es “despreciada” en la región de fase gaseosa.

Esencialmente, el modelo simula mediante un tubo de potencial al canal principal del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ que tiene un diámetro efectivo de 0,73 nm. A partir de este modelo, se comparó la energía de potencial del neopentano en $\text{AlPO}_4\text{-5}$, usando el potencial analítico y un potencial real L-J (Fig. 5). Como puede apreciarse existe una excelente correspondencia tanto en la forma de la superficie de potencial como en los valores de esta función en el canal. Con este modelo de potencial la ganancia en tiempo computacional puede estar en el orden del ciento por ciento respecto al caso en que se usara un potencial real. Una de las ventajas que tiene esta propuesta es que incluye la interfase poro-superficie (parte izquierda de la figura), que prácticamente no ha sido considerada en estudios de DM. Teniendo en cuenta esta posibilidad se propuso estudiar la difusión de una molécula “ideal” (con parámetro ϵ igual al del neopentano en $\text{AlPO}_4\text{-5}$ pero con diámetro de 0,175 nm, en vez de 0,5 nm).⁵⁵ La selección de la molécula de neopentano estuvo determinada por su geometría esférica (lo que hace más sencillo la descripción de las interacciones con otras entidades atómicas de la estructura) y por el hecho de ser conocidos con buena aproximación los parámetros de L-J, lo que permite la comparación de estos con los que se introducen en las funciones analíticas.

En el estudio citado Gulín *et al.*⁵⁵ investigaron la difusión molecular entre los dos extremos de transporte: limitado por desorción y limitado por difusión. En el primer caso, observado en membranas microporosas cortas y tales que la permeabilidad (α) por la longitud del poro dividido por el coeficiente de difusión es mucho menor que 1 ($\alpha L/D \ll 1$), la desorción en las fronteras

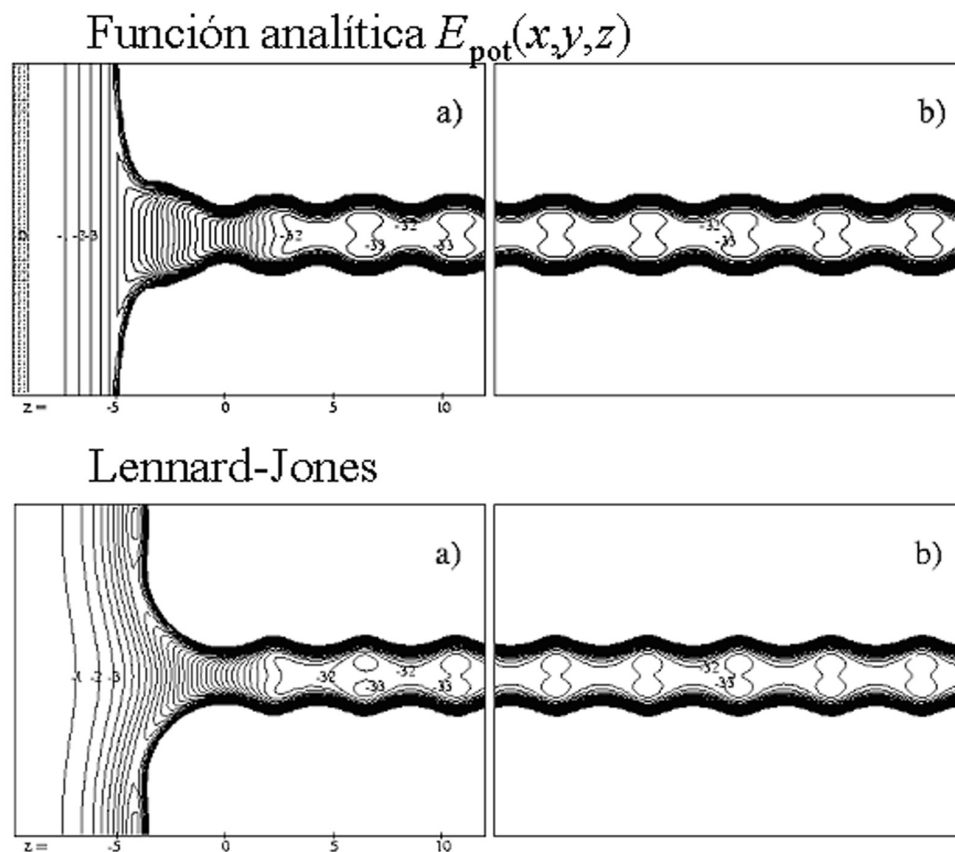


Fig. 5. Energía potencial para el neopentano en AlPO_4-5 , a partir del modelo analítico y de L-J.^{22,54}

determina la dinámica del transporte molecular. Por el contrario, si el poro es suficientemente largo ($\alpha L/D \gg 1$), entonces es la difusión intracristalina la que

determina.¹⁷ Para reproducir este proceso se simularon (Fig. 6) los perfiles de concentración de moléculas intercambiadas para diferentes concentraciones, es decir,

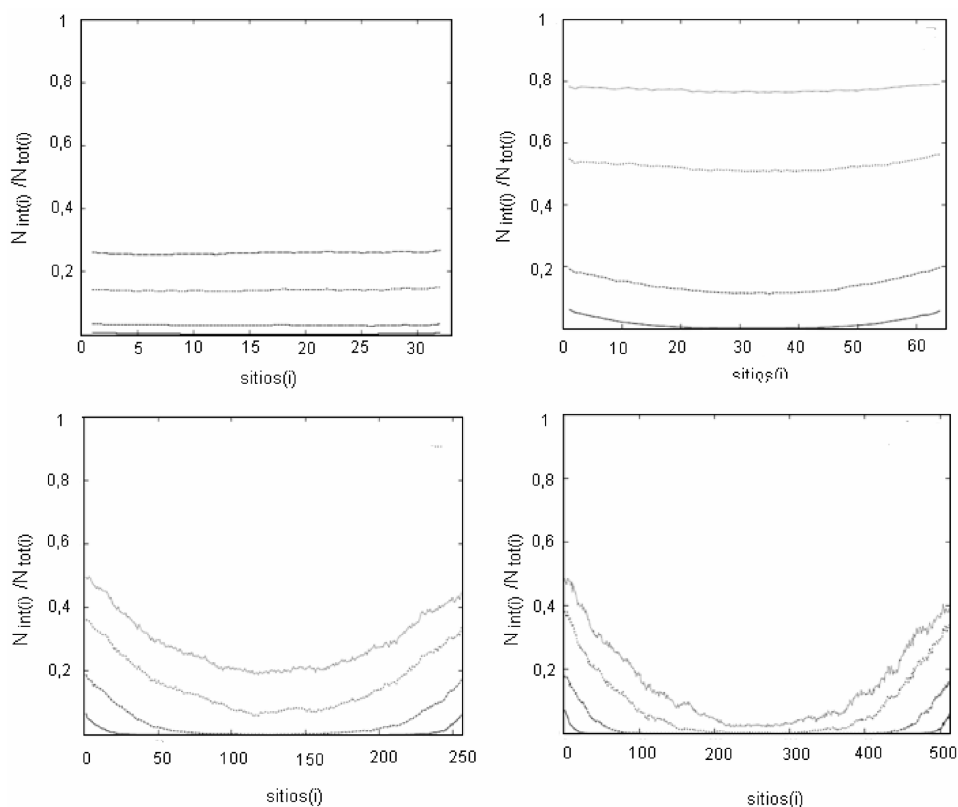


Fig. 6. Perfiles de concentración de moléculas intercambiadas en el canal para $\theta = 0.25$, $T = 200$ K y diferentes valores de L (de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo, $L = 13,74$; $27,15$; $108,60$ y $217,12$ nm).

número de moléculas por sitio de adsorción en el canal, (θ); temperaturas y longitudes de canal (L). Véase por ejemplo, los perfiles correspondientes a $\theta = 0,25$, $T = 200$ K y diferentes valores de L .

Para canales cortos, los perfiles son prácticamente planos, típicos del régimen de transporte limitado por desorción, en la medida que aumenta el valor de L los perfiles se acercan al extremo de transporte limitado por difusión. Los valores de α y D se obtuvieron por ajuste de los perfiles a la solución numérica de la segunda ley de Fick. En el caso representado, el cociente $\alpha L/D$ varía entre los valores 0,1 y 1,2, o sea, desde el extremo de transporte limitado por desorción hasta una situación intermedia en la que el transporte depende tanto de la desorción como de la difusión. Para el caso de $\theta = 0,75$, $T = 300$ K, el cociente L/D alcanza valores ~ 20 , en el extremo de transporte limitado por difusión intracrystalina. En resumen, a partir de un modelo analítico se logró describir una molécula difundiendo en un material microporoso, entre los dos extremos de transporte. Se obtuvieron los valores de permeabilidad por vía macroscópica (solución de la segunda ley de Fick) y por vía microscópica (Teoría del Estado de Transición).⁵⁶ Se calcularon, además, los coeficientes de difusión por la ecuación de Einstein, obteniéndose una excelente correspondencia con los obtenidos de la solución de la segunda ley de Fick.

En relación con la aplicación el método CP, desde finales de la pasada década se han realizado algunos estudios interesantes, fundamentalmente en zeolitas con pequeñas celdas elementales: ofertita,^{38,57} sodalita⁵⁸⁻⁶³ y chabazita.^{62,63} La ofertita tiene una celda hexagonal con 54 átomos (18 Si y 36 de O) y muestra un sistema paralelo de canales constituidos por pequeños cajas (llamadas caja cancrinita) conectadas por anillos de seis miembros. Otras cajas (caja gmelinita) formadas por anillos de seis y ocho miembros conectan los canales. El método de CP se utilizó por Campana *et al.*^{38,57} como herramienta para optimizar la estructura con el objetivo de estudiar la sustitución de silicio con aluminio y adicionando un H^+ , Na^+ o K^+ . De acuerdo con las simulaciones, el K^+ se ubica preferencialmente en las cajas cancrinita. Por el contrario, el catión de Na^+ prefiere los canales, la diferencia energética con otras posiciones es de entre 8 a 12 kJ/mol. Similar resultado se obtiene para la ofertita protonada. El estudio de la sodalita por DM y usando CP fue realizada por Filippone *et al.*,^{58,59} para ello, se utilizó un *time step* (t_s) de 0,1 fs y 6 000 t_s . La reproducción de los datos experimentales fue adecuada y se obtuvieron también las frecuencias vibracionales.

Una de las posibilidades del método CP es que permite calcular algunas propiedades electrónicas, como la densidad electrónica, que se pueden comparar con los experimentos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), al menos para los electrones de valencia. El ajuste de los cálculos reportados por Filippone *et al.*^{58,59} en la sodalita con el experimento fue razonable. En la sodalita también, Nusterer *et al.*^{60,61} aplicaron el método de CP para estudiar el comportamiento del agua y el metanol en la sodalita protonada con baja relación Si/Al, en relación con la transferencia de protones de los sitios ácidos de la zeolita a la moléculas huéspedes. Este proceso es de capital interés en muchos procesos catalíticos industriales. En el caso de la chabazita, una estructura de solo 36 átomos por celda elemental es muy interesante porque este material es un catalizador activo en la condensación de metanol a dimetiléter, el primer paso del proceso de metanol a gasolina.

La chabazita tiene un sistema de canales con ventanas de anillos de 8-miembros y una relación Si/Al = 3. Por ello, la chabazita teniendo 12 sitios de Si, Al, hay tres sitios de protones (uno por cada aluminio) por celda elemental. En el estudio de DM-CP reportado aquí Shah *et al.*,^{62,63} restringió el estudio a una celda elemental con un solo sitio ácido, para reducir el número de permutaciones a considerar. El estudio se centró en la parte estructural y la estructura electrónica de la chabazita. Recientemente, se ha estudiado también la actividad catalítica de zeolitas con energías de activación en el orden de las energías térmicas.^{64,65} Interesantes, particularmente, resultan los trabajos del grupo del Prof. Gamba, enfocados en modelar reacciones químicas de oxidación en zeolitas,⁶⁶ las transiciones de fase en sistemas sometidos a presiones elevadas y en presencia de moléculas molde⁴¹ y la interacción entre cationes extra-enrejado y el cristal.⁶⁷ Finalmente, el cálculo de coeficientes de transporte en sistemas muy simples^{68,69} demuestra las posibilidades de este método en zeolitas.

MÉTODO DE MONTE CARLO

Generalidades del método

La introducción del método de MC en la Física tiene su origen en el trabajo de Metropolis a inicios de los años cincuentas.¹³ Este método es una técnica estadístico-estocástica. Se basa en la generación de diferentes configuraciones del espacio de fase accesible al sistema. Como se enfatizó en la DM, el punto crítico para desarrollar una simulación MC es la selección del modelo de potencial y del tipo de ensemble termodinámico que se va a utilizar en la corrida. A diferencia de la DM, en la que el ensemble convencional es el NVE, en el método de MC el más común es el NVT. No obstante, a partir de técnicas especiales, es posible generar otros ensembles.^{70,71}

La simulación por el método de MC consta de los pasos mencionados para la DM, la diferencia está en que mientras en la DM los valores de las posiciones y los momentos se obtienen de la solución de las ecuaciones del movimiento, en el método de MC lo que se generan son configuraciones aleatorias. El proceso de Inicialización es básicamente el mismo que en la DM, así que a continuación, los autores concentran su análisis en cómo se generan las configuraciones en el método de MC (Producción). Supóngase que interesa calcular la propiedad M de un sistema. Si se considera un ensemble canónico, entonces la propiedad podrá ser calculada a través de la expresión 8.

$$\langle M \rangle = \frac{\int dP^N dr^N \exp[-\beta H(p^N, r^N)] M(p^N, r^N)}{\int dP^N dr^N \exp[-\beta H(p^N, r^N)]} \quad (8)$$

Aquí, H representa el hamiltoniano del sistema que depende tanto de los momenta como de las coordenadas. La parte de la energía cinética del hamiltoniano depende del cuadrado de los momenta, así que estos grados de libertad pueden integrarse analíticamente, quedando solo la parte de la integral que depende de las coordenadas.

$$\langle M \rangle = \int dr^N M(r^N) Z(r^N) \quad (9)$$

siendo $Z(r^N)$, la función de partición (o de probabilidad) del sistema

$$Z(r^N) = \frac{\exp[-\beta U(r^N)]}{\int dr^N \exp[-\beta U(r^N)]} \quad (10)$$

Todo se reduce entonces a calcular la función de partición para una energía potencial dada $U(r^N)$ y después resolver la integral (10). La aplicación del método de cuadraturas para resolver este problema conduce a un callejón sin salida. Las integrales (9) y (10), son integrales multidimensionales (con $6N$ dimensiones en 3-D, siendo N , el número de partículas), lo que hace que el método de cuadraturas sea impracticable en esta situación. Una alternativa de solución es la aplicación del método de MC. Si se generan aleatoriamente puntos del espacio de configuraciones de acuerdo con la distribución de probabilidades $Z(r^N)$ entonces, en promedio, el número de puntos n_i generados por unidad de volumen alrededor del punto r_i^N es igual a $LZ(r_i^N)$, siendo L el número total de puntos generados. O sea,

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^L n_i M(r_i^N) \quad (11)$$

No obstante, generar configuraciones aleatoriamente no es un método óptimo en este caso. El problema consiste en que $Z(r^N)$ es proporcional al factor de Boltzmann $\exp(-\beta U)$, por lo que los puntos que tienen baja energía contribuyen significativamente, mientras que los de elevada energía tendrán poco peso estadístico. El método propuesto por Metrópolis¹³ consistió en que solo se generan puntos con un peso estadístico elevado (*importance sampling*). Considerando la transición entre estados a y b , donde la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado a es P_a y en el b es P_b . En equilibrio se cumple la condición de balance,

$$W_{ab}P_a = W_{ba}P_b \quad (12)$$

donde:

W_{ab} probabilidad de que ocurra la transición $a \rightarrow b$
 W_{ba} probabilidad de que ocurra la transición de $b \rightarrow a$.
 Además, se sabe que en equilibrio la probabilidad de encontrar al sistema en el estado a (o b) es proporcional a $\exp[-\beta E_{a(b)}]$ luego

$$\frac{P_a}{P_b} = \exp[-\beta \Delta E_{ab}]$$

sustituyendo en (12) se obtiene

$$\frac{W_{ba}}{W_{ab}} = \exp[-\beta \Delta E_{ab}] \quad (13)$$

lo que significa que la transición entre dos estados depende del factor de Boltzmann y este es el punto esencial para realizar el muestreo: si al ir del estado a al estado b el cambio de energía βE_{ab} es menor que cero, entonces la probabilidad W_{ab} es 1 (se dice que "se acepta la movida"). Pero si el cambio $\beta E_{ab} > 0$, entonces $W_{ab} = \exp[-\beta E_{ab}]$. En este caso, se compara W_{ab} con un número r entre $[0,1]$ escogido al azar, y si $W_{ab} > r$, se acepta la movida y si es menor se rechaza.

Si se tiene un sistema de N partículas a una temperatura T , el algoritmo de Metropolis se implementa de la manera siguiente:

1. Seleccionar una partícula n_i cualquiera y calcular su energía $U_i(r)$

2. Dar a la partícula un desplazamiento aleatorio $r_0 = r + \Delta r$. Calcular su nueva energía $U'_i(r)$.

3. Si $\Delta U < 0$: aceptar la movida y volver a 1.

Si $\Delta U > 0$, escoger un número α al azar entre $[0,1]$. Si $\alpha < \exp(-\beta \Delta U)$, aceptar y volver a 1. Si $\alpha > \exp(-\beta \Delta U)$, elimine la movida, es decir, conservar la posición de la partícula n_i , e ir a 1.

4. Luego de barrer las N partículas, guardar la configuración obtenida y volver a 1 para comenzar otro ciclo. Después de un número razonable de pasos, ir a 5.

5. Calcular las propiedades físicas de interés a partir de las configuraciones guardadas. **STOP**.

A continuación, se presentan diferentes variantes del método de MC.

Grand Canonical Monte Carlo (GCMC). Un teorema propuesto por Widom,⁷² permite calcular de una manera muy simple el potencial químico. De acuerdo con Widom

$$\beta\mu = -\ln \langle \exp(-\beta U_{test}) \rangle + \ln \rho \quad (14)$$

donde:

μ potencial químico de una componente del sistema considerado (átomo, ion o molécula del sistema bajo estudio)

U_{test} energía experimentada por una partícula sonda de la componente ubicada en la celda de simulación

ρ densidad molar y

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

El potencial químico puede ser obtenido a partir de simulación GCMC, que tiene rango de aplicación comparable con el método de Widom. En GCMC, un sistema simulado se considera en condiciones de temperatura, presión, volumen y potencial químico constantes. Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el inicio de este acápite y considerando el desplazamiento de las partículas, los intentos de creación y aniquilación de estas partículas se ejecutan y aceptan con las probabilidades siguientes:

$$P(N, N+1) = \min \left[1, \frac{V}{N+1} \exp(-\beta \Delta U + \beta \mu) \right] \quad (15)$$

$$P(N, N-1) = \min \left[1, \frac{V}{N} \exp(-\beta \Delta U - \beta \mu) \right] \quad (16)$$

donde:

N número de partículas instantáneo.

En la simulaciones GCMC⁷³ la densidad del sistema que corresponde a un valor dado del potencial químico del sistema, se obtiene como un promedio estadístico del ensemble durante la simulación.

El Método del Ensemble de Gibbs. Este método se basa en realizar la simulación en un sistema formado por dos regiones, cada una representativa de un pequeño volumen.⁷⁴⁻⁷⁸ Las condiciones de equilibrio entre las dos regiones se satisfacen por desplazamientos de las partículas, cambios de volumen de las dos regiones para alcanzar la igualdad de las presiones y transferencia de partículas entre regiones para asegurar la igualdad en los potenciales químicos. Los pasos de cambio de volumen pueden realizarse a volumen total constante, o, a presión constante. El método se ha utilizado para obtener diagramas de fase de fluidos puros y mezclas.⁷⁹ En general, puede aplicarse sin mayores dificultades para

componentes que se puedan describir con un número de centros de interacción, dependiendo de la fortaleza de las interacciones. Para componentes con más partes o elevadas densidades el paso de transferencia de partículas presenta muy baja probabilidad de ocurrencia y aumenta la incertidumbre de los resultados. Como una limitación de la técnica del ensemble de Gibbs, se tiene que las fluctuaciones en los resultados aumentan en la vecindad de puntos críticos, debido a que se aplica a sistemas finitos. Los efectos debido a la finitud de forma pueden resultar en cambios bruscos en las coordenadas cerca de los puntos críticos. No obstante, en sistemas tridimensionales los efectos de forma son normalmente pequeños. En caso de sistemas bidimensionales, se pueden obtener parámetros críticos con precisiones menores incluso del 1%, aunque esto exige un cuidadoso control del sistema en ambas regiones y por tanto, conduce a un consiguiente incremento del tiempo computacional.⁸⁰ El método se ha utilizado para determinar los diagramas de fase de moléculas diatómicas,⁸¹ fluidos dipolares y cuadrupolares^{81,82} e iónicos.⁸³

BIAS Monte Carlo (BIAS-MC) Configuracional. Dentro de las variantes del método MC la que se ha utilizado más intensivamente en materiales microporosos es la BIAS-MC. Para moléculas complejas con múltiples segmentos (como n-alcános), tanto la inserción o transferencia de nuevas partículas se hace imposible usando GCMC por los solapamientos entre ellas. Para manejar este problema mediante un procedimiento eficiente de muestreo, se desarrolló el Método BIAS-MC Configuracional. La idea del método fue propuesta por De Pablo y De Laso^{84,85} e independientemente por Mooij, Frenkel y Smit.⁸⁶ El BIAS muestreo fue delineado por Rosenbluth y Rosenbluth⁸⁷ y se auxilia en la inserción de un segmento de la molécula en un tiempo t . Se selecciona un número de direcciones de prueba en cada paso de crecimiento y la selección de la dirección a lo largo de la cual se va a proceder sobre la base de un factor de Boltzmann debido al crecimiento de los segmentos. El BIAS-MC ha permitido simular la adsorción de alcános de cadenas largas en zeolitas.⁸⁸⁻⁹⁰

Monte Carlo Cinético (KMC, Kinetics Monte Carlo). Otra variante del MMC que se ha utilizado principalmente para el estudio de procesos de difusión y adsorción en zeolitas es la conocida como KMC, cuya formulación es exactamente igual a la del método de MC estándar solo que, en vez de obtener la probabilidad de transición en dependencia de un factor de Boltzmann, ahora esta depende de los coeficientes que responden a los intervalos de saltos de una partícula en el espacio de fase. El método se ha utilizado para estudiar el transporte en zeolitas y la cinética de adsorción en superficies¹⁷ y la difusión de mezclas binarias.⁹¹

Monte Carlo Cuántico (QMC, Quantum Monte Carlo). Lo que se conoce como Monte Carlo Cuántico (QMC) es más bien un método computacional para resolver la ecuación de Schrödinger, como lo son la HF y el DFT.⁹² Durante mucho tiempo estos dos métodos han dominado la física y la química computacional, no obstante, el QMC ha ido ganando adeptos paulatinamente. Tanto DFT como HF, están limitados en el conocimiento de las correlaciones electrónicas, aunque esta energía es solo una pequeña parte de la energía total del sistema desempeña un papel importante y su influencia es decisiva en la energía de enlace. Puede además, ser esencial en sistemas muy correlacionados. Por ello, los resultados de la DFT y HF deben ser analizados cuidadosamente en sistemas que involucren metales de transición. El

QMC permite un tratamiento de los efectos cuánticos de muchos cuerpos e incluye explícitamente la correlación electrónica. La aplicación del QMC tiene una dificultad y es que los cálculos son tres veces más costosos en términos de tiempo computacional que la DFT o la HF, esta limitación ha hecho que su aplicación al estudio de materiales microporosos sea prácticamente nula.

Aplicaciones del MMC al estudio de materiales microporosos

A continuación, algunas aplicaciones del método de MMC al estudio de materiales microporosos. El GCMC se ha utilizado ampliamente para estudiar la difusión de mezclas de adsorbatos.^{18,93,94} En el estudio de la adsorción de alcános de cadena larga se ha empleado el BIAS-MC.^{89,90} En él se ha utilizado el Método del Ensemble de Gibbs en sistemas molécula huésped/zeolita. Un poderoso modelo BIAS-MC fue utilizado por Falcioni⁹⁵ y M.W. Deem⁹⁶ para estudiar la estructura de un gran número de zeolitas a partir de sus patrones de difracción de polvo y de las densidades, parámetros sencillos de obtener del experimento. Por otra parte, simulaciones de KMC han permitido modelar transporte de en zeolitas, la cinética de adsorción en superficies^{21,97} y procesos de crecimiento en superficies.⁹⁸ Simulaciones de KMC combinadas con otros modelos (como el conocido como *site-blocking model*, en el que se desprecian las interacciones entre el sistema molecular huésped excepto para excluir la ocupación de sitio) se han empleado para simular sistemas de muchos cuerpos difundiendo en zeolitas.⁹⁹ Vasenkov y Kärger¹⁰⁰ utilizaron método de MC para describir un sistema que realiza *sfd* en condiciones de intercambio isotópico. Auerbach *et al.*¹⁰¹ utilizaron KMC para estudiar la difusión de benceno en la zeolita Na-Y. Utilizando esta técnica Laloué¹⁰² investigó la difusión de n-hexano y n-heptano en la zeolita con estructura MFI. Estudios más recientes han determinado la energía libres de sistemas molécula huésped-cristal a partir de otras variantes del Método de MC (Local Normal-Mode Monte Carlo).¹⁰³ Otras aplicaciones utilizan combinaciones de técnicas de MC para estudiar reacciones en zeolitas.¹⁰⁴

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA PARA ESTUDIAR AMBOS MÉTODOS

Para una introducción general a los métodos computacionales, el libro de M.P. Allen y D.J. Tildesley,⁷¹ es considerado como una pequeña biblia; a pesar de que se editó hace veinte años sigue manteniendo vigencia. Otro texto general en el que se presentan casi todos los métodos numéricos disponibles es el *Numerical Recipes, the Art of Scientific Computing* de W.H. Press *et al.*¹⁰⁵ Sobre métodos computacionales existe una obra muy buena escrita por J.M. Thuijssen.¹⁰⁶ Para estudiar la DM clásica y en particular, en materiales microporosos el trabajo de Suffritti y Demontis¹⁴ es una guía excelente. Adicionalmente, se recomienda consultar la reseña editada por K. Binder y G. Ciccotti.¹⁰⁷ Además de la DM, se discute ampliamente el método de MC. Como resultado de una conferencia desarrollada en Daresbury, UK, en 1980, se publicó un interesante libro editado por C. Catlow y W. Mackrodt¹⁰⁸ que cubre tópicos como los de energía de defectos, estructura, potenciales interatómicos en sólidos y desórdenes en sólidos. En relación con el comportamiento de aluminosilicatos microporosos en condiciones de presión elevada, se sugiere un estudio recientemente publicado por los autores de esta reseña y que contiene elementos metodológicos generales de interés.¹⁰⁹ En

el caso del método de MC existe un libro editado por K. Binder en 1992.¹¹⁰ Es un texto muy completo y se presentan diversas aplicaciones. Con un mayor énfasis en temas de física estadística es recomendable revisar *Applications of the Monte Carlo Methods in Statistical Physics*,¹¹¹ editado por K. Binder. Para simulaciones cuánticas está disponible un *Review* con temas de DM y DFT.¹¹² Sobre aplicaciones de la DFT en zeolitas han aparecido trabajos muy recientemente.¹¹³ Vale mencionar aquí estudios concretos sobre aplicaciones catalíticas en los trabajos de Sauer,¹¹⁴ Lesthaeghe¹¹⁵ y Baute.¹¹⁶

CONCLUSIONES

Es imposible abarcar en un solo artículo la inmensa cantidad de investigaciones que se han publicado sobre los métodos deterministas y estocásticos aplicados al estudio de materiales microporosos, por ello, este trabajo se ha concentrado en dos de las técnicas más utilizadas en esos materiales, haciendo énfasis en sus aplicaciones, ventajas y potencialidades. Para procesos deterministas, generalmente, la DM es preferible, mientras que para procesos o fenómenos con cierto componente aleatorio: determinación de energías asociadas con diferentes estados configuracionales, etc., es recomendable el método de MC. En ambas técnicas, cuando se implementan a partir de aproximaciones clásicas, es esencial la correcta selección de los potenciales de interacción entre las entidades presentes en el material y la determinación precisa de los parámetros utilizados en los potenciales. Para la parametrización de los potenciales, se utilizan tanto los métodos *ab-initio*, como los empíricos. Aunque estos últimos, por razones que se explican en el texto, se prefieren actualmente.

La aparición en los últimos años de códigos que utilizan modelos *ab-initio*, hacen recomendable la utilización de estos, de conjunto con los modelos clásicos, para describir tanto el comportamiento local como de la estructura cristalina o de porciones macroscópicas del material.

Como aspecto general, cualquiera sea la técnica computacional que se utilice, nunca puede suplantar al experimento. Es decir, los modelos físicos o químicos para describir las estructuras cristalinas y su implementación computacional son una herramienta que complementa los resultados a través del amplio espectro de experimentos disponibles actualmente para el investigador.

Amén de que todavía no se avizora la desaparición de los modelos clásicos para el estudio de los materiales (cosa que, probablemente, nunca ocurrirá dado que su relativa sencillez y el ahorro en tiempo y en recursos computacionales que aportan los harán siempre preferibles en determinadas circunstancias), la tendencia es a introducir cada vez más los modelos cuánticos por su nivel de precisión.¹¹⁷

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Leslie M. Daresbury Laboratory Report DL/SCI/TM-31T, UK:1982.
- Parker SC, Price GD. Computer Modelling of Phase Transitions in Minerals. *Advances in Solid State Chemistry*. 1989; 1:295-327.
- Parker SC. Prediction of mineral crystal structures. *J. Solid State Ionics*. 1983;8:179-186.
- Smith W, and Forester T. DL_POLY_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *J Mol Graphics*. 1996;14:136-141.
- Gale JD. GULP. A computer program for the symmetry adapted simulation of solids. *JCS Faraday Trans*. 1997;93:629-637.
- Saunders VR. CRYSTAL03 User's Manual. Università di Torino, Torino, Italia, 2003.
- Gaussian 03, Revision C.02, Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR *et al*. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2004. (Consultado: 12 de octubre de 2008). Disponible en: <http://www.gaussian.com/>.
- Schmidt MW, Baldridge KK, Boatz JA, Elbert ST, Gordon MS, Jensen JH *et al*. General atomic and molecular electronic structure system. *J Comp Chem*. 1993;14:1347-1363.
- Amos RD, Rice JE. CADPAC: The Cambridge Analytic Derivatives Package, issue 4.0. Cambridge: 1987.
- Soler JM, Gale JD, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. *J Phys Condens Matter*. 2002;14:2745-2779.
- Alder BJ, Wainwright TE. Phase transition for a hard sphere system. *J Chem Phys*. 1957;27:1208-1209.
- Demontis P, Suffritti GB, Fois E, Gamba A. Molecular dynamics studies on zeolites. II: A simple model for silicates applied to anhydrous natrolite. *Zeolites*. 1987;7:522-527.
- Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH, Teller E. Equations of state calculation by fast computing machines. *J Chem Phys*. 1953;21:1087-1091.
- Demontis P, Suffritti GB. Structure and Dynamics of zeolites investigated by Molecular Dynamics. *Chem Rev*. 1997; 97:2845-2878.
- Smit B, Siepmann JL. Simulating the adsorption of alkanes in zeolites. *Science*. 1994;264:1118-1120.
- Smit B. Simulating the adsorption isotherms of methane, ethane, and propane in the zeolite silicalite. *J Phys Chem*. 1995;99:5597-5603.
- Kärger J, Vasenkov S, Auerbach SA. Handbook of Zeolites Science and Technology. En Auerbach SA., Carrado KA, Dutta PK editores. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.
- Madox MV, Rowlinson JS. Computer simulation of the adsorption of a fluid mixture in zeolite Y. *J Chem Soc Faraday Trans*. 1993;89:3619-3621.
- Falcioni M, Deem MW. A biased Monte Carlo scheme for zeolite structure solution. *J Chem Phys* 1999;110:1754-1766.
- Fichthorn KA, Weinberg WH. Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations. *J. Chem Phys*. 1991;95:1090-1096.
- Metiu HI, Lu YT, Zhang ZY. Epitaxial Growth and the Art of Computer Simulations. *Science*. 1992;255:1088-1092.
- Gulín González J, Schuring A, Fritzsche S, Karger J, Vasenkov S. The influence of the desorption barrier on the transport of molecules through the external surface of nanoporous crystals. *Chem Phys Lett*. 2006;430:60-66.
- Schüring A, Gulín González J, Fritzsche S, Kärger J, Vasenkov S. Quantification of the Mass-Transfer Coefficient of the External Surface of Zeolite Crystals by Molecular Dynamics Simulations and Analytical Treatment. *Micropor Mesopor Mater*. 2009;125:107-115.
- Gulín-González J. Los métodos de simulación computacional y su contribución al estudio de los materiales microporosos. En: Moreno-Piraján JC editor. UNIANDES, Universidad de los Andes, Colombia: 2007.p.345-391.
- Verlet L. Experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys Rev*. 1967;159:98-103.
- Verlet L. Computer experiment on classical fluids. ii. Equilibrium correlation functions. *Phys Rev*. 1968;165:201-214.
- Demontis P, Gulín-González J, Suffritti GB, Tilocca A, de las Pozas C. An effective harmonic potential for aluminophosphate molecular sieves. Application to AlPO₄-5. *Micropor Mesop Mater*. 2001;42:103-111.
- Demontis P, Suffritti GB, En Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites. En Catlow CRA editores. London: Academic Press: 1992.
- Green M. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids. *J Chem Phys*. 1954;22:398-413.
- Kubo R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *J Phys Soc Japan*. 1957;12:570-586.

31. Keffer D, McCormick AV, Davis HT. Unidirectional and single-file diffusion in $\text{AlPO}_4\text{-5}$: molecular dynamics investigations. *Mol Phys.* 1996;87:367-387.
32. Sholl DS, Fichthorn KA. Normal, Single-File, and Dual-Mode Diffusion of Binary Adsorbate Mixtures in $\text{AlPO}_4\text{-5}$. *J Chem Phys* 1997;107:4384-4789.
33. Demontis P, Gulín-González J, Suffritti GB, Tilocca A. Statics and Dynamics of Ethane Molecules in $\text{AlPO}_4\text{-5}$: A Molecular Dynamics Simulation. *J Am Chem Soc.* 2001;123:5069-5074.
34. Demontis P, Suffritti GB. Fractional diffusion interpretation of simulated single-file systems in microporous materials. *Phys Rev E.* 2008;74:051112-051125.
35. Rödenbeck C, Kärger J, Hahn K. Calculating exact propagators in single-file systems via the reflection principle. *Phys Rev E.* 1998;57:4382-4397.
36. Car R, Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys Rev Lett.* 1985;55:2471-2477.
37. Lo C, Giurumescu CA, Rhadakrishnan R, Trout BL. Methanol coupling in the zeolite chabazite studied via Car-Parrinello molecular dynamics. *Mol Phys.* 2004;102:281-289.
38. Campana L, Selloni A, Weber J, Pasquarello A, Papai I, Goursoot A. First principles molecular dynamics calculation of the structure and acidity of a bulk zeolite. *Chem Phys Lett.* 1994;226: 245-253.
39. Girumescu CA, Trout BL., Quantum Calculations and Car-Parrinello Simulations of Processes in the Zeolite Chabazite, Foundations of Molecular Modeling and Simulation. En Cummings PT, Westmoreland PR, Carnahan B. editores. *AIChE Symposium Series*, 97:2001.
40. Coudert FX, Vuilleumier R, Boutin A. Dipole Moment, Hydrogen Bonding and IR Spectrum of Confined Water. *Chem Phys Chem.* 2006;7:2464-2467.
41. Fois E, Gamba A, Tabacchi G, Arletti R, Quartieri S, Vezzalini G. The "template" effect of the extra-framework content on zeolite compression: The case of yugawaralite. *Amer Mineral.* 2005;90:28.
42. Berens PH, Wilson KR. Molecular dynamics and spectra. I. Diatomic rotation and vibration. *J Chem Phys.* 1981;74:4872-4882.
43. Berens PH, White SR, Wilson KR. Molecular dynamics and spectra. II. Diatomic Raman. *J Chem Phys* 1981;75:515-530.
44. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas *Phys Rev.* 1964;136:B864-B871.
45. Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev.* 1965;140:A1133-A1138.
46. Demontis P, Suffritti GB, Alberti A, Quartieri S, Fois E, Gamba A. Molecular Dynamics studies on Zeolites. I. Water in Natrolite. *Gazz Chim Ital.* 1986;116:459-465.
47. Wilson ST, Lok BM, Messina CA, Cannan TR, Flanigen EM. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *J Am Chem Soc.* 1982;104:1146-1147.
48. Bennet J, Cohen JP, Flanigen EM, Pluth JJ, Smith JV. Intra-zeolite Chemistry, American Chemical Society, Washington DC: 1983.
49. Concepción P, López Nieto JM, Pérez-Pariente J. Oxidative dehydrogenation of propane on VAPO-5 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ALPO}_4\text{-5}$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ catalysts. *Nature of selective sites.* *J Mol Catal A.* 1995; 99:173-182.
50. Concepción P, López-Nieto JM, Mifsud A, Pérez-Pariente J. Synthesis, characterization and catalytic properties of microporous MgVAPO-5 . *Appl Catal A.* 1997;151:373-392.
51. Lowenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedral of silicates and aluminates. *Am Miner.* 1954;39:92-96.
52. Gupta V, Nivarthi SS, McCormick AV, Davis HT. Evidence for Single File Diffusion of Ethane in the Molecular Sieve $\text{AlPO}_4\text{-5}$. *Chem Phys Lett.* 1995;247:596-600.
53. Jobic H, Hahn K, Kärger J, Bée M, Tuel A, Noack M, Girnus I, et al. Unidirectional and Single-File Diffusion of Molecules in One-Dimensional Channel Systems. A Quasi-Elastic Neutron Scattering Study. *J Phys Chem.* 1997;101:5834-5841.
54. Schüring A, Vasenkov S, Fritzsche S. Influence of boundaries of nanoporous crystals on the molecular exchange under conditions of single-file diffusion. *J Phys Chem B.* 2005;109:16711-16717.
55. Gulín-González J, Schüring A, Vasenkov S, Fritzsche S, Kärger J. The influence of the desorption barrier on the transport of molecules through the external surface of nanoporous crystals. *Chem Phys Lett.* 2006;430:60-66.
56. Hanggi P, Talkner P, Borkovec M. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers. *Rev Mod Phys.* 1990;62:251-341.
57. Campana L, Selloni A, Weber J, Papai I. Structure and Stability of Zeolite Offretite under $\text{Si}^{4+}/(\text{Al}^{3+}, \text{M}^+)$ Substitution ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$): A First Principles Molecular Dynamics Study. *J Phys Chem.* 1995;99:16351-16356.
58. Fillippone F, Buda F, Iarlori S, Moretti G, Porta P, en: Proceedings III Convegno Nazionale Scienza e Tecnologia delle Zeoliti. En R. Aiello editor. Cosenza:Italia: Assoc. Italiana: 1995;p.131-56.
59. Fillippone F, Buda F, Iarlori S, Moretti G, Porta P. Structural and Electronic Properties of Sodalite: An ab Initio Molecular Dynamics Study. *J Phys Chem.* 1995;99:12883-12891.
60. Nusterer E, Blöchl PE, Schwarz K. Struktur und Dynamik von Methanol in einem Zeolithen. *Angew Chem.* 1996;108:187-189.
61. Nusterer E, Blöchl PE, Schwarz K. Interaction of water and methanol with a zeolite at high coverages. *Chem Phys Lett.* 1996;253:448-455.
62. Shah R, Payne MC, Lee MH, Gale JD. Understanding the catalytic behavior of zeolites: A first-principles study of the adsorption of methanol. *Science.* 1996;271:1395-1397.
63. Shah R, Gale JD, Payne MC. Methanol Adsorption in Zeolites-A First-Principles Study. *J Phys Chem.* 1996;100:11688-11697.
64. Schwarz K, Nusterer E, Blöchl PE. First principles molecular dynamics study of small molecules in zeolites. *Catal Today* 1999;50:501-509.
65. Štich I, Gale JD, Terakura K, Payne MC. Role of the Zeolitic Environment in Catalytic Activation of Methanol. *J Am Chem Soc.* 1999;121:3292-3302.
66. Fois E, Gamba A, Tabacchi G. First-principles simulation of the intracage oxidation of nitrite to nitrate sodalite. *Chem Phys Lett.* 2000;329:1-6.
67. Bernasconi L, Fois E, Selloni A. Cation-anion vs. cation-framework interactions in sodalites: First principles study of model Cu-exchanged sodalites. *J Chem Phys.* 1999;110:9048-55.
68. Alfe D, Gillan MJ. First-Principles Calculation of Transport Coefficients. *Phys Rev Lett.* 1998;81:5161-5164.
69. De Wijs GA, Kresse G, Vocadlo L, Dobson D, Alfe D, Gillan M.J., Price GD. The viscosity of liquid iron at the physical conditions of the Earth's core. *Nature.* 1998;392:805-807.
70. Gutiérrez G, Elementos de simulación computacional: Dinámica Molecular y Método de Monte Carlo (Consultado: 17 de noviembre de 2009). Disponible en: http://fisica.ciencias.uchile.cl/~gonzalo/cursos/material/dm+mc_gg01.pdf.
71. Allen MP, Tildesley DJ. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press: 1987.
72. Widom B. Some Topics in the Theory of Fluids. *J Chem Phys.* 1963;39:2808-2812.
73. Panagiotopoulos AZ, Quirke N, Stapleton M, Tildesley DJ. Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble Alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria. *Mol Phys.* 1988;63:527-545.
74. Panagiotopoulos AZ. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol Phys.* 1987;61:813-826.
75. Jorgensen WL, Tirado-Rives J, The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *J Am Chem Soc.* 1988;110:1657.
76. Smit B, Smedt Ph, Frenkel D. Computer simulations in the Gibbs ensemble. *Mol Phys.* 1989;68:931-950.
77. Smit B, Frenkel D. Calculation of the chemical potential in the Gibbs ensemble. *Mol Phys.* 1989;68:951-958.
78. Frenkel D, Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications 2nd ed.: Academic Press: 2002.
79. Panagiotopoulos AZ, Current Advances in Monte Carlo Methods, 1995, (Consultado: 2 de diciembre de 2009)

- Disponible en: http://ke.princeton.edu/papers/review_mc_fpe_95/snowmass.pdf.
80. Galassi G, Tildesley DJ. Phase Diagrams of Diatomic Molecules Using the Gibbs Ensemble Monte Carlo Method. *Mol Sim.* 1994;13:11-24.
 81. Garzón B, Lago S, Vega C, de Miguel E, Rull LF. Computer simulation of vapor-liquid equilibria of linear quadrupolar fluids. Departures from the principle of corresponding states. *J Chem Phys.* 1994;101:4166-4176.
 82. Dubey GS, O'Shea SF. Phase equilibria of Lennard-Jones dipolar plus quadrupolar fluids by Gibbs-ensemble Monte Carlo simulation. *Phys Rev E.* 1994;49:2175-2183.
 83. Orkoulas G, Panagiotopoulos AZ. Free Energy and Phase Equilibria for the restricted primitive model of ionic fluids from Monte Carlo. *J Chem Phys.* 1994;101:1452-59.
 84. De Pablo JJ, Laso M, Suter UW. Estimation of the chemical potential of chain molecules by simulation. *J Chem Phys.* 1992;96:6157-6163.
 85. Laso M, de Pablo JJ, Suter UW. Simulation of phase equilibria for chain molecules. *J Chem Phys.* 1992;97:2817-2820.
 86. Mooij GCAM, Frenkel D, Smit B. Direct simulation of phase equilibria of chain molecules. *J Phys Condens Matter.* 4, L255-L259, 1992.
 87. Rosenbluth MN, Rosenbluth AW. Monte Carlo Calculation of the Average Extension of Molecular Chains. *J Chem Phys.* 1955;23:356-359.
 88. Siepmann JI, Karaborni S, Smit B. Simulating the critical behaviour of complex fluids. *Nature.* 1993;365:330-332.
 89. Smit B, Siepmann JI. Simulating the Adsorption of Alkanes in Zeolites. *Science.* 1994;264:1118-1120.
 90. Smit B. Simulating the Adsorption Isotherms of Methane, Ethane, and Propane in the Zeolite Silicalite. *J Phys Chem.* 1995;99:5597-5603.
 91. Paschek D, Krishna R. Diffusion of binary mixtures in zeolites: Kinetic Monte Carlo vs Molecular Dynamics simulations. *Langmuir.* 2001;17:247-254.
 92. Nightingale MP, Umrigar C, Cyrus J. Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry. New York: Springer. 1999:p.1-420.
 93. Cosoli P, Ferrmeglia M, Ferrone M. GCMC simulations in zeolite MFI and activated carbon for benzene removal from exhaust gaseous streams. *Mol Sim.* 2008;34:1321-1327.
 94. Henninger SK, Schmidt FP, Nuñez T, Henning MH. Monte Carlo investigations of the water adsorption behavior in MFI type zeolites for different Si/Al ratios with regards to heat storage applications. *Adsorption.* 2005;11:361-366.
 95. Falcioni M, Deem MW. A biased Monte Carlo scheme for zeolite structure solution. *J Chem Phys.* 1999;110:1754-1766.
 96. Fichtorn KA, Weinberg WH. Foundations of Dynamical Monte Carlo Simulations. *J Chem Phys.* 1991;95:1090-1096.
 97. Snyder MA, Vlachos DGJ. The role of molecular interactions and interfaces in diffusion: transport diffusivity and evaluation of the Darken approximation. *Chem Phys.* 2005;123:184707-184711.
 98. Saravanan C, Auerbach SM. Modeling the concentration dependence of diffusion in zeolites. II. Kinetic Monte Carlo simulations of benzene in Na. *J Chem Phys.* 1997;107:8132-1837.
 99. Snurr RQ. Preface to special issue on Molecular Modeling of Transport Phenomena, *Chem Eng J.* 1999;74:1-2.
 100. Vasenkov S, Kärger J. Different time regimes of tracer exchange in single-file systems. *Phys Rev E.* 2002;66:052601-052605.
 101. Auerbach SM, Nelson NJ, Cheetham AK, Metiu HI. Transport theory for cationic zeolite: diffusion of benzene in Na-Y. *J Phys Chem.* 1995;99:10600-10608.
 102. Laloué N, Laroche C, Jobic H, Méthivier A. Kinetic Monte Carlo Modelling to Study Diffusion in Zeolite. Understanding the Impact of Dual Site Isotherm on the Loading Dependence of n-Hexane and n-Heptane Diffusivities in MFI Zeolite, as Revealed by QENS Experiments, *Oil & Gas Science and Technology- Rev IFP.* 2009;64:773-793.
 103. Turaga SC, Auerbach SM. Diffusion in Tight-Fitting Zeolite-Guest Systems: Local Normal-Mode Monte Carlo. *J Chem Phys.* 2003;118:6512-6517.
 104. Jakobtorweihen S, Hansen N, Keil FJ. Combining reactive and configurational-bias Monte Carlo confinement influence on the propene metathesis reaction system in various zeolites, *J Chem Phys.* 2006;125:224709-224717.
 105. Press WH, Flannery BP, Teukolsky SA, Vetterling WT. Numerical Recipes, the Art of Scientific Computing. Cambridge: 1989.
 106. Thuijssen JM. Computational Physics. Cambridge: 1999.
 107. Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems. En: Binder K, Ciccotti G editores. Editrice Compositori, Bologna, Italia: 1996:p.959-960.
 108. Computer Simulation of Solids. En Catlow CRA, Mackrodt W editores. Alemania: Springer-Verlag, 1982.
 109. Gulín González J, Dorta-Urra A, Demontis P, Suffritti GB. A study of the pressure-induced reversible amorphization of the Xe containing -LTA zeolites by energy minimization technique, *Micropor Mesopor Mater.* 2009;123:30-38.
 110. Binder K. The Monte Carlo Methods in Condensed Matter Physics. New York: 1995.
 111. Applications of the Monte Carlo Methods in Statistical Physics. 2nd Edition. En: Binder K editor. Berlin: Springer Verlag: 1987:p.1-341.
 112. Grotendorst J, Marx D, Muramatsu Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: from Theory to Algorithms. NIC. FZ Jülich: 2002.
 113. Corminboeuf C, Tran F, Weber J. The role of density functional theory in chemistry: Some historical landmarks and applications to zeolites, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* 2006;762:1-7.
 114. Davidova M, Nachtigallova D, Nachtigall P, Sauer J. Nature of the Cu⁺-NO bond in the gas phase and at different types of Cu⁺ sites in zeolite catalysts. *J Phys Chem B.* 2004;108:13674-12682.
 115. Lesthaeghe D, Van Speybroeck V, Marin GB, Waroquier M. DFT investigation of alicoxide vs. alkylammonium formation in amine- substituted zeolites, *J Phys Chem B.* 2005;109:7952-7960.
 116. Baute D, Arieli D, Neese F, Zimmermann H, Weckhuysen BM, Goldfarb D. *J Am Chem Soc.* 2004;126:11733.
 117. Lo C, Giurumescu CA, Radhakrishnan R, Trout BL. Methanol coupling in the zeolite chabazite studied via Car-Parrinello molecular dynamics, *Mol Phys.* 2004;102:281-288.