

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



ÁREA DE CONOCIMIENTO COMPUTACIÓN

**“MODELADO DE PATRONES DE ENCAPSULACIÓN
DE ESFERAS EN VOLÚMENES RESTRINGIDOS
IRREGULARES”**

TESIS

**que para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS**

presenta

Yamel Ungson Almeida

DIRECTOR

Dra. Larysa Burtseva

CO-DIRECTOR

Dr. Benjamín Valdez Salas

Mexicali, B. C.

ABRIL, 2019

RESUMEN de la tesis presentada por Yamel Ungson Almeida, como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencias. Mexicali, Baja California, 26 de abril de 2019.

MODELADO DE PATRONES DE ENCAPSULACIÓN DE ESFERAS EN VOLÚMENES RESTRINGIDOS IRREGULARES

Resumen aprobado por: _____

Dra. Larysa Burtseva
Directora de Tesis

Dr. Benjamín Valdez Salas
Co-Director de Tesis

En la literatura, la simulación precisa de encapsulación en volúmenes irregulares es un área de investigación actual debido a la complejidad de la modelación matemática y los altos costos computacionales que esta implica, incluso si las esferas son del mismo tamaño. Este desafío científico constituye un campo de investigación ideal para la simulación molecular, un campo de modelado que ha experimentado un enorme crecimiento desde su nacimiento hace más de medio siglo.

Es posible interpretar el llenado de canales en medios porosos con partículas de un material en términos de un empaquetamiento de esferas en un espacio limitado. Por lo tanto, es muy importante desarrollar y emplear métodos y herramientas computacionales para analizar las estructuras de partículas en una amplia gama de sistemas que incluyen, entre otros, polímeros, coloides, semiconductores, compuestos, y cristales.

En esta tesis se presentan la modelación matemática y simulación computacional para generar estructuras formadas por esferas empaquetadas en canales de geometría irregular. Así mismo, se realiza una exhaustiva investigación sobre los canales de forma irregular con una sección transversal redonda, utilizados en el contexto del llenado con partículas de una materia, se eligen cinco patrones que representan cualquier canal de llenado entre las formas de recipientes irregulares identificados y se formulan ecuaciones para modelar la forma del canal. Se propone un algoritmo basado en una estructura cúbica centrada en caras para el empaquetamiento de esferas congruentes. Se exponen los conceptos relacionados con empaquetamiento de esferas mediante Dinámica Molecular y se presentan las ecuaciones que describen los movimientos de las esferas rígidas al colisionar entre sí y con las paredes de canales. Se termina la investigación con conclusiones que surgieron del trabajo, se ofrece una discusión de los resultados obtenidos y se plantean diversas líneas de acción futuras.

Palabras clave: Encapsulación, empaquetamiento, esferas rígidas, material poroso, forma irregular, patrón de canal, estructura fcc, algoritmo, modelación, Dinámica Molecular, colisiones de partículas.

ABSTRACT of the thesis presented by Yamel Ungson Almeida, in order to obtain the Doctor in Science Degree. Mexicali, Baja California, México, April 26, 2019.

MODELING OF SPHERE ENCAPSULATION PATTERNS IN IRREGULAR RESTRICTED VOLUMES

Abstract approved by: _____

Dra. Larysa Burtseva
Thesis Supervisor

Dr. Benjamín Valdez Salas
Thesis Co-Supervisor

In the literature, the precise simulation of sphere encapsulations in irregular volumes constitutes an actual research area due to the complexity of the mathematical modeling and the high computational costs that implies, even if the spheres are congruent. This scientific challenge constitutes a research field for molecular simulation, a modeling area that has experienced an enormous growth since its beginnings more than a half century ago.

It is possible to interpret the filling of channels in porous media with particles of a matter as a packing of spheres in a limited space. Therefore, it is important to develop and employ computational methods and tools to analyze particle structures in a wide range of systems, including polymers, colloids, semiconductors, composites, and crystals, among others.

This thesis presents several mathematical models and computational simulations to generate structures composed by spheres encapsulated in channels of irregular geometry. Furthermore, an exhaustive investigation about shapes of the channels with a round cross section, which appear in the context of filling with particles of a matter, is carried out; then, five patterns are chosen for the representation of the identified channels, and equations are formulated to model these shapes. An algorithm based on a face-centered cubic structure is proposed for the packing of congruent spheres. The fundamental concepts of the Molecular Dynamics are presented, likewise the equations that describe the movements of the hard spheres when colliding with each other and with the walls of the channel. The discussion of the obtained results and conclusions that emerged from the work, as well as future work directions finalize the thesis.

Keywords: Encapsulation, packing, hard sphere, porous material, irregular shape, channel pattern, fcc structure, algorithm, modeling, Molecular Dynamics, particle collisions.

Agradecimientos

A mis padres, Celestina Almeida y Juan Manuel Ungson, fuente de apoyo constante e incondicional en toda mi vida.

A mis asesores, Dra. Larysa Burtseva, Dr. Benjamín Valdez y Dr. Vitalii Petranovskii, sus conocimientos, orientación, persistencia, paciencia y motivación han sido fundamentales para mi formación.

A los miembros del Subcomité Académico de Computación, Dra. Brenda L. Flores, Dr. Félix F. González y Dr. Gabriel A. López, por sus invaluable aportaciones para el desarrollo y culminación de este proyecto, así como a Jaqueline Urrea Contreras por su contribución en el diseño de varias figuras.

Al Mtro. Claudio López Flores por sus asesorías y consejos brindados.

A mis maestros, familiares y amigos, por acompañarme y creer en mí.

Al programa MYDCI y a la UABC, por darme la oportunidad de desarrollar mis habilidades y conocimientos durante estos años de estudio.

A CETYS Universidad, mi alma mater, por las bases recibidas durante mi etapa formativa y por su soporte para continuar con mi preparación académica.

Al CONACYT, por ofrecerme el apoyo económico que me permitió realizar mis estudios de posgrado.

Dedicatoria

A mi abuela Blanca

Índice

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Justificación	3
1.3 Objetivos.....	4
1.4 Metodología	4
1.5 Esquema general de la tesis.....	5
CAPÍTULO 2. ESTUDIO DE PROPIEDADES GEOMÉTRICAS DE MATERIALES POROSOS	7
2.1 Estudio de la geometría de un poro en base a su histéresis.....	7
2.2 Canales con sección transversal redonda en materiales porosos.....	11
2.2.1 <i>Canales de forma cilíndrica</i>	<i>11</i>
2.2.2 <i>Canales de forma cónica.....</i>	<i>13</i>
2.2.3 <i>Canales corrugados y de tipo “botella de tinta”</i>	<i>15</i>
2.3 Resumen de estudios de formas geométricas de poros.....	16
2.4 Conclusiones del capítulo	18
CAPÍTULO 3. ASPECTOS DEL MODELADO DE ESTRUCTURAS COMPUESTAS DE ESFERAS	20
3.1 Fundamentos teóricos de empaquetamiento de esferas	20
3.2 Enfoques principales de modelado	23
3.2.1 <i>Métodos estáticos.....</i>	<i>24</i>
3.2.2 <i>Métodos dinámicos</i>	<i>26</i>
3.2.3 <i>Métodos geométricos y teselación</i>	<i>27</i>
3.3 Resumen de medios computacionales	31
3.3.1 <i>Algoritmos</i>	<i>32</i>
3.3.2 <i>Software.....</i>	<i>35</i>
3.4 Conclusiones del capítulo	39
CAPÍTULO 4. EMPAQUETAMIENTO DE ESFERAS EN CANALES DE FORMA IRREGULAR CON UNA SECCIÓN TRANSVERSAL REDONDA.....	40
4.1 Modelación de forma de canal	40
4.2 Algoritmo de empaquetamiento basado en <i>fcc</i>.....	42
4.3 Experimento computacional	47
4.4 Conclusiones del capítulo	51

CAPÍTULO 5. MÉTODO DE DINÁMICA MOLECULAR EN LA INVESTIGACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE MATERIAL	53
5.1 Simulación de llenado de canales cilíndricos.....	53
5.1.1 Inicialización	57
5.1.2 Equilibrio	57
5.1.3 Producción: Cálculo de propiedades	59
5.2 Resultados de simulación	59
5.3 Comparativa entre Dinámica Molecular y Simulación Directa Monte Carlo	64
5.4 Otras aplicaciones de la MD	67
5.4.1 Propiedades mecánicas de nanoestructuras	67
5.4.2 Simulaciones MD en Ingeniería Química	72
5.4.3 Auto-ensamblaje dinámico de esferas no-Brownianas	73
5.5 Conclusiones del capítulo	73
CAPÍTULO 6. MODELACIÓN DE COLISIONES ENTRE OBJETOS ESFÉRICOS CON EL MÉTODO DE DINÁMICA MOLECULAR.....	75
6.1 Sistemas basados en colisiones	75
6.2 Colisiones entre partículas	78
6.3 Colisiones esfera/pared.....	79
6.4 Simulación de colisiones entre esferas rígidas en un cilindro	80
6.5 Resultados de simulación	82
6.6 Conclusiones del capítulo	84
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	86
REFERENCIAS.....	89
NOMENCLATURA.....	105
ABREVIACIONES	107
ANEXO.....	109

Índice de Figuras

Figura 2.1 La relación entre los cinco tipos de bucle de histéresis y ciertas formas de poros.....	9
Figura 2.2 Ilustración de una sección transversal de un sólido poroso según el tipo.....	10
Figura 3.1 Empaquetamiento tridimensional de esferas del mismo tamaño.....	21
Figura 3.2 (a) Una representación de un diagrama Voronoi ordinario para un conjunto dado de sitios en el plano y (b) su correspondiente teselación de Delaunay.....	29
Figura 3.3 Una representación de la teselación de Voronoi-Delaunay en espacio 3D.....	30
Figura 3.4 Estado inicial y final de la simulación de un proceso de deposición de esferas suaves, en LAMMPS.....	36
Figura 4.1 Patrones del canal: (a) Tronco, (b) Esfera truncada, (c) Tubo con radio sinusoidal de variación gradual, (d) Tubo con radio sinusoidal no variable, y (e) Cilindro inclinado.....	40
Figura 4.2 La celda unitaria <i>fcc</i>	43
Figura 4.3 Resultados de la simulación de empaquetamiento de esferas para un canal ondular limitado con $D_{\max} = 0.35$, $D_{\min} = 0.25$, $r = 0.07$	44
Figura 4.4 Diagrama de flujo del algoritmo.....	47
Figura 4.5 Incremento de los valores de la fracción del empaquetamiento en canales sinusoidales y un eje simétrico para razones D_{\min}/D_{\max}	48
Figura 4.6 Modelo de un canal simétrico sinusoidal: (a) en el plano x - y , (b) plano x - z , y (c) plano x - y - z , después de los procedimientos de agitación y gravedad ($N = 145$ esferas, $APF = 38.37\%$).....	49
Figura 4.7 Comparación del tiempo de procesamiento en el modelo de un canal asimétrico sinusoidal con $D_{\min}/D_{\max} = 0.5$	50
Figura 4.8 Comparación del APF en el modelo de un canal simétrico sinusoidal con $D_{\min}/D_{\max} = 0.5$	51
Figura 5.1 Jerarquía de los principales pasos de la modelación con MD.....	54
Figura 5.2 Diagrama de flujo para la simulación de esferas rígidas.....	56
Figura 5.3 Evolución del comportamiento del parámetro traslacional λ a través de las colisiones (Haile, 1992).....	58

Figura 5.4 Diagrama de flujo del programa principal de análisis de esferas rígidas con MD (DinMolHS.m).....	61
Figura 5.5 Resultados de la simulación de llenado con esferas rígidas para un canal cilíndrico con $D=6$, $a_{cil} = 7$, en las etapas: (a) Inicialización, (b) Equilibrio y (c) Producción ($N = 679$ esferas, $r = 0.09$, APF = 10%).....	63
Figura 5.6 Gráfica de los resultados de la comparación entre el método optimizado y el tradicional.....	64
Figura 5.7 Análisis de la densidad, temperatura y velocidades en un gas diluido, utilizando MATLAB ®.....	66
Figura 5.8 Simulaciones atómicas de la compresión planar de nanopartículas de oro (Mordehai, 2011).....	68
Figura 5.9 Imágenes de 300K simulaciones de MD de un nanocable de oro, que muestran el aumento (disminución) de tamaño de las regiones hermanadas durante la tensión (compresión)...	70
Figura 5.10 Simulación atómica de la prueba mecánica de un nanocable de Si a una temperatura de 0K (Figura adaptada de Guénolé et al., 2013).....	71
Figura 6.1 Trayectoria de una esfera después de una colisión con una pared recta.....	80
Figura 6.2 Gráficos de la simulación MD de la plata coloidal en un cilindro, las etapas de: (a) inicialización, (b) equilibrio y (c) producción ($r = 0.1$, $N = 225$ esferas, APF = 0.2%).....	82
Figura 6.3 La RDF $g(r)$ de la estructura simulada en las etapas de: (a) inicialización, (b) equilibrio y (c) producción.....	83
Figura 6.4 Análisis de las colisiones en la simulación con MD: etapas de equilibrio y producción.....	84

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Canales de formas irregulares con una sección transversal redonda en estudios de propiedades de materiales.....	17
Tabla 3.1 Potenciales continuos en MD: periodos de tiempo para los diferentes tipos de movimiento presentes en los sistemas.....	27
Tabla 3.2 Propiedades de los algoritmos revisados.....	34
Tabla 3.3 Características del software de empaquetamiento o simulación molecular.....	38
Tabla 4.1 Geometría del patrón.....	41
Tabla 5.1 Programa y funciones que integran la simulación.....	60
Tabla 5.2 Variables de entrada del programa DinMolHS.m.....	62
Tabla 5.3 Variables de entrada del programa DinMolHS.m.....	62
Tabla 5.4 Resultados del análisis de comparación de desempeño entre los métodos optimizado y tradicional.....	63
Tabla 6.1 Cálculo del vector de la normal para distintos contenedores y diferentes zonas de impacto.....	80

Capítulo 1

Introducción

1.1 Planteamiento del problema

La forma en que las partículas o moléculas se organizan y ensamblan a nivel atómico está estrechamente relacionada con las propiedades macroscópicas, tales como dureza, fragilidad, elasticidad, permeabilidad, conductividad térmica, etc. El interés científico está enfocado en la investigación de la estructura de material y un análisis espacial-estadístico de sus propiedades. Por lo tanto, es muy importante desarrollar y emplear métodos y herramientas computacionales para analizar las estructuras atómicas de partículas en una amplia gama de sistemas físicos que incluyen, entre otros, polímeros, coloides, semiconductores, compuestos, y cristales (Foteinopoulou et al., 2015).

Las partículas de forma esférica dispersas en un espacio tridimensional producen una gran variedad de modelos, cuyo análisis se realiza a través de diferentes métodos, tanto experimentales como analíticos. En materiales porosos, el llenado de vacíos con una materia se representa en una gran cantidad de ejemplos: la adsorción de gases a través de poros, así como el movimiento de fluidos en mantos acuíferos o capas que contienen petróleo, o el movimiento de la sangre a través de los vasos en el cuerpo humano.

Un medio poroso es un material que contiene una red compleja de huecos, también llamados poros, que se distribuyen por todo el cuerpo. Los poros se clasifican en diferentes categorías según su tamaño [1 ± 5]: 1) microporos (tamaño es menor a 2 nm), incluidos ultramicroporos (tamaño menor 0.7 nm), 2) mesoporos (el tamaño es entre 2 nm y 50 nm), 3) macroporos (tamaño mayor a 50 nm), ver ejemplos en (Gregg y Sing, 1982; Leofanti et al., 1998). La morfología de un material poroso viene dada típicamente por un sistema de canales y celdas, que tienen estructuras complejas irregulares. Un *nanocanal* es una geometría genérica en un medio poroso. Se define como un canal hueco con al menos una dimensión de su sección transversal en el rango de 1 a 100 nm. De acuerdo con la forma y la configuración de la sección transversal, un nanocanal se clasificar como: 1) unidimensional (1D), que es un nanotubo con su diámetro o ancho y profundidad en el régimen nanométrico; 2) bidimensional (2D), que es una hendidura (*slit*) con un lado de su sección transversal en el régimen nanométrico (Li, 2014). Un ejemplo típico de una estructura 1D es un nanocable, mientras que las láminas delgadas se suelen denotar como estructuras 2D. Un *nanoporo*

es un poro con un diámetro mayor que su profundidad o una cavidad en una membrana eléctricamente aislante con dimensiones de solo unos pocos nanómetros. Se colocan perpendicularmente a la superficie del sustrato. Si la profundidad de los poros es mucho mayor que el diámetro, la estructura generalmente se denomina como nanocanal (Hou et al., 2011). Por lo tanto, un nanoporo se considera como un nanocanal corto.

Los medios porosos son explotados en muchas aplicaciones industriales, como la arenisca rellena con productos derivados del petróleo (White et al., 1972), polvo de hierro carbonil prensado (Svatá, 1971/72), gas/líquido en arena (Van Brakel, 1975), polímeros (Feng et al., 2011), cerámica (Jerier et al., 2010; Yakub et al., 2013), nanotubos de carbono (Tang y Kim, 2014; Li et al., 2017; Razmkhah et al., 2017), carbón (Wang et al., 2014; Guo et al., 2016), coloides (Bolton et al., 2006; Bharti y Veleev, 2015; Jin et al., 2016a), gas de lutita (Xue et al., 2016; Xiong et al., 2017), materiales catalíticos (Centi y Perathoner, 2011), materiales de silicato (ALothman, 2012), zeolitas (Gounder e Iglesia, 2013; Mangeat et al., 2017).

En los últimos años, se ha logrado un progreso significativo con respecto a la síntesis de materiales nanoporosos con tamaño y estructura de poros específicos, funcionalidad de superficie controlada y sus aplicaciones (Jin et al., 2016a; Centi y Perathoner, 2011; Barton et al., 1999; Plappally et al., 2011; Scarselli et al., 2012; Thommes y Cychosz, 2014; Haywood et al., 2015; Meng y Huang, 2018). Por lo tanto, hay un gran interés en modelar el llenado de canales y matrices con partículas de un material.

Una gran parte de los huecos en un sólido actúan como tubos, donde una alta movilidad de los átomos asegura una rápida difusión atómica, por lo tanto, tales canales en materiales porosos se modelan frecuentemente como cilindros, ver ejemplos en (Roozbahani et al., 2013; Burtseva et al., 2015). Sin embargo, numerosos experimentos e investigaciones sobre niveles micro y nanoscópicos muestran que estos canales generalmente no son cilindros ideales y que con frecuencia poseen algún tipo de irregularidad o defectos, como curvatura, estiramiento/contracción, inclinación, tortuosidad, asimetría, etc. Por razones de modelado, la estructura de un material poroso se describe generalmente en términos de diferentes tipos de cilindros, troncos (*frustum*), cavidades (*cavity*) o hendiduras (*slit*), llenados con esferas. Estas geometrías aparecen en una amplia gama de contextos, por ejemplo, estudios de propiedades de transporte de líquido/masa (Tang y Kim, 2014; Li et al., 2017; Mangeat et al., 2017; Rose, 1971; Kosztin y Schulten, 2004; Li et al., 2004; Hewitt y Marshall, 2010; Richmond et al., 2013; Han et

al., 2015; Tang et al., 2015b; Tseng et al., 2016; Shahbabaie y Kim, 2017; Shahbabaie et al., 2017), flujos (Li et al., 2017; Adzumi, 1937d; Wang et al., 2016; Experton et al., 2017), adsorción-desorción de gases (Guo et al., 2016; Thommes y Cychosz, 2014; Sing et al., 1985; Yeganegi y Gholampour, 2016), drenado-capilaridad (Van Brakel, 1975; Smith et al., 1931; Brunauer et al., 1940; Islam et al., 2015; Berli et al., 2017), dispersión en medios porosos y zeolitas (Gounder e Iglesia, 2013; Mangeat et al., 2017; Kou y Tan, 2010; Ejim et al., 2017), difusión de gases (Currie, 1960; Scott y Dullien 1962; Rothfeld, 1963; Burada et al., 2008), flujos viscosos (Mukhopadhyay et al., 2011), filtración de líquidos (Yakub et al., 2013; Plappally et al., 2011; Herzig et al., 1970), desalinización del agua (Razmkhah et al., 2017), permeabilidad del agua y proteínas (Meng y Huang, 2018; Kosztin y Schulten, 2004; Gravelle et al., 2013; Tang y Kim, 2015a), líquidos (Feng et al., 2011; Haywood et al., 2015; Wang et al., 2016; Chu y Ng, 1989), administración dirigida de fármacos (Zhao et al., 2013), análisis de sangre y procesos biológicos (Li et al., 2014; Yang et al., 2016), otros estudios generales, como la naturaleza de la porosidad (Svatá, 1971/72; Xue et al., 2016; Gan et al., 1972), efectos del contorno en la desaturación y permeabilidad de los medios porosos (White et al., 1972), así como la caracterización de sólidos porosos (Leofanti et al., 1998; Xiong et al., 2017; ALothman, 2012; Rouquerol et al., 1994; Labani et al., 2013).

1.2 Justificación

En la literatura, la simulación precisa de encapsulaciones en volúmenes irregulares aún es un área de investigación actual debido a la complejidad de la modelación matemática y los altos costos computacionales que esta implica, incluso si las esferas son del mismo tamaño. Este desafío científico constituye un campo de investigación ideal para la simulación molecular, un campo de modelado que ha experimentado un enorme crecimiento desde su nacimiento hace más de medio siglo.

El modelado molecular depende en gran medida de las computadoras, cuya relación potencia-costo sigue aumentando sin cesar. Paralelamente, se han logrado avances científicos en algoritmos computacionales que conducen a métodos numéricos y de simulación muy eficientes que permiten la simulación de sistemas complejos. Por lo tanto, no es sorprendente que en las últimas décadas las simulaciones moleculares desempeñen un papel prominente en campos tan diversos como la Física, la Química, las Matemáticas, la Ciencia de los materiales, la Biología y la Ingeniería (Foteinopoulou et al., 2015). Existen varios algoritmos desarrollados para la simulación de estructuras formadas por esferas empaquetadas en diferentes volúmenes, por lo regular, en un

cilindro o en un cubo. El ajuste de estos algoritmos a una forma irregular del canal es un procedimiento complejo y costoso. Una alternativa eficiente es un enfoque determinista basado en la construcción de una red *fcc*, que se adapta a diferentes formas. Esta tesis presenta una investigación multidisciplinaria que involucra áreas como, Computación, Matemáticas tanto continuas como discretas, Física, Química, y Ciencia de los materiales.

1.3 Objetivos

Objetivo general:

A través de modelación matemática y simulación computacional generar estructuras formadas por esferas empaquetadas en canales de geometría irregular, para su subsecuente análisis.

Objetivos específicos:

- Analizar las formas de irregularidad de canales en materiales porosas.
- Generar modelos matemáticos para describir canales de diferentes formas como los espacios recipientes, en términos de superficies y volúmenes.
- Simular empaquetamientos de esferas para calcular propiedades de estructuras obtenidas.
- Realizar un análisis de colisiones para profundizar los conocimientos sobre la dinámica de partículas en volúmenes restringidos.

1.4 Metodología

- Revisión de la literatura computacional relacionada al empaquetamiento de esferas.
- Estudio de los principios de la Dinámica Molecular (*Molecular Dynamics*, MD) como método para el análisis de encapsulaciones de esferas rígidas.
- Revisión de software y programas computacionales que permiten analizar el empaquetamiento de esferas, y clasificar estos de acuerdo al método que utilizan: Monte Carlo (MC), Método de Elemento Discreto (*Discrete Element Method*, DEM), Dinámica Computacional de Fluidos (*Computational Fluids Dynamics*, CFD), MD, entre otros.
- Elaboración de un programa basado en MD y software MATLAB® para analizar propiedades del sistema constituido por esferas rígidas del mismo tamaño en cilindros regulares.
- Búsqueda en literatura sobre geometrías irregulares de canales, para su clasificación de acuerdo a la forma y a las aplicaciones.

- Modelación de patrones que permiten formar una gran cantidad de las geometrías reconocidas en la literatura.
- Desarrollo de algoritmos para el empaquetamiento de esferas rígidas en canales de geometrías irregulares, basándose en los patrones identificados.
- Desarrollo de ecuaciones que determinan el comportamiento de las esferas rígidas al colisionar con las paredes de un recipiente cilíndrico regular.
- Desarrollo de ecuaciones que determinan el comportamiento de las esferas rígidas al colisionar con las paredes de recipientes de geometría irregular.

1.5 Esquema general de la tesis

El resto de la tesis contiene los siguientes capítulos.

Capítulo 2. Se presenta una exhaustiva investigación sobre los canales de forma irregular con una sección transversal redonda, utilizados en el contexto del llenado con partículas de una materia, se detectan y examinan sus aplicaciones respectivas a una amplia variedad de estudios, en áreas como materiales, flujos, termodinámica y medicina, entre otros.

Capítulo 3. Se presenta el estado del arte relacionado al modelado para el estudio de propiedades en materiales porosos: el empaquetamiento de esferas tanto rígidas como blandas, la relación entre la geometría o forma de los canales en un material poroso, sus propiedades y aplicaciones. Después se identifican los principales enfoques de empaquetamiento de esferas: métodos estáticos, dinámicos, teselación y otros, basados en geometría. Finalmente, se presenta un resumen de algoritmos y software, relacionados al empaquetamiento de esferas.

Capítulo 4. Se eligen cinco patrones que representan cualquier canal de llenado entre las formas de recipientes irregulares identificados, y se formulan ecuaciones para modelar la forma del canal. Se propone un algoritmo basado en *fcc* para la encapsulación de esferas de un mismo tamaño en estos canales. La descripción de este algoritmo contiene una parte genérica que se adapta para diferentes tipos de irregularidades, así como para extensiones periódicas y combinaciones de los patrones. El algoritmo descrito se aplica al llenado de un canal sinusoidal axisimétrico. Se presentan los resultados de la simulación en términos de densidad y tiempo

Capítulo 5. Se exponen los conceptos relacionados con empaquetamiento de esferas mediante MD: la metodología para el cálculo de propiedades, las etapas que conforman una simulación de

llenado de canales cilíndricos usando este método, la importancia de las colisiones en la MD y la comparativa entre MD y el método de Simulación Directa Monte Carlo (*Direct Simulation Monte Carlo*, DSMC), que a pesar de la naturaleza estática del último es bastante similar al MD.

Capítulo 6. En este capítulo se retoma la importancia de las colisiones en la MD y se presentan las ecuaciones que describen la dinámica de las esferas rígidas al colisionar con las paredes de canales.

Capítulo 7. Termina la investigación con conclusiones que surgieron del trabajo, se ofrece una discusión de los resultados obtenidos y se plantean diversas líneas de acción futuras.

Capítulo 2

Estudio de propiedades geométricas de materiales porosos

2.1 Estudio de la geometría de un poro en base a su histéresis

La descripción de muchos medios porosos reales es complicada debido a las siguientes razones (Rouquerol et al., 1994):

- diferentes formas de poros en el mismo material;
- la variación en tamaño, forma y ubicación de las conexiones entre los poros;
- la variedad en el tamaño de los poros.

Por lo tanto, se utilizan distintos métodos para obtener sus características.

Las métricas de la porosidad, como el volumen total de los poros, el área de la superficie, la forma, así como los tamaños y la distribución de los poros son estudiados utilizando tales técnicas de caracterización, como por ejemplo: tomografía de rayos X (Zhang et al., 2006; Jerier et al., 2010; Yakub et al., 2013), adsorción de gases, porosimetría de helio y mercurio (Svatá, 1971/72; Gan et al., 1972; Plappally et al., 2011; Labani et al., 2013; Guo et al., 2016; Xue et al., 2016; Xiong et al., 2017), microscopios electrónicos de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) (Li et al., 2004; Ceratti et al., 2015; Dubey et al., 2016; Guo et al., 2016; Berli et al., 2017), así como la Medición del Ángulo de Contacto, el recubrimiento electrolítico de nanoestructuras cónicas de Au en los poros, las mediciones de impedancia AC (Li et al., 2004) y la Porosimetría de Elipsometría Ambiental (*Environmental Ellipsometry Porosimetry*, EEP) (Berli et al., 2017). Una revisión de las técnicas y los métodos correspondientes para la caracterización de la morfología de materiales porosos fue dada por Leofanti et al. (1998). Dichos estudios permiten correlacionar la forma de los canales en un sistema con las propiedades físico-químicas de un material mediante el llenado de estos canales con las partículas de una sustancia.

Los materiales porosos se definen históricamente en términos de sus propiedades de adsorción, ciertas estructuras de poros están asociadas con los rasgos característicos de algunos tipos de bucles de *histéresis* (Barton et al., 1999). Esta relación fue propuesta originalmente por Brunauer et al. (1940), quien clasificó las *isotermas de adsorción de van der Waals* y las agrupó en cinco tipos (del tipo I al tipo V), donde las isotermas del tipo IV y del tipo V poseen un bucle de histéresis. La isoterma escalonada, designada apropiadamente como Tipo VI, aunque relativamente rara, tenía un interés teórico particular para el estudio de adsorción en isotermas y,

por lo tanto, fue incluida en la investigación de Gregg y Sing (1982). De Boer (1958) identificó y presentó los cinco tipos de bucles de histéresis (*A-E*), que corresponden a los cinco tipos de isothermas de Brunauer, y los correlacionó con varias formas de poros (Figura 2.1). En esta clasificación empírica, una histéresis de tipo *A* es producida por poros cilíndricos; el tipo *B* está asociado con poros en forma de hendidura; los tipos *C* y *D* están diseñados por poros en forma de cuña, y el tipo *E* se atribuye a poros de cuello de botella.

Sing et al. (1985) revisó esta clasificación y redujo la variedad de bucles a 4 tipos. Los tipos *H1*, *H2* y *H3* tienen una correspondencia con la primera clasificación propuesta por De Boer (1958). El tipo *H1* se conoció originalmente como tipo *A* y se interpretó como una distribución estrecha de poros uniformes, por ejemplo, poros tubulares abiertos como en MCM-41. El bucle tipo *H2* era anteriormente el tipo *E*. Las estructuras de poros en estos materiales son complejas y tienden a estar formadas por redes interconectadas de poros de diferentes tamaños y formas. El tipo *H3* era antes el tipo *B*. Este tipo de bucles generalmente se da por los agregados de partículas en forma de disco o adsorbentes que contienen poros en forma de hendidura. Los bucles de histéresis del tipo *H4* fueron más difíciles de establecer. También están dados por poros con forma de hendidura, como en muchos carbones activados, pero en este caso la distribución del tamaño de los poros se encuentra principalmente en el rango de microporos (Rouquerol et al., 1999). La clasificación de Sing ahora es reconocida por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*).

La investigación de Xiong et al. (2017) también se basó en la clasificación de De Boer (1958). En este caso, los autores sugirieron cuatro bucles de histéresis formados por isothermas de adsorción/desorción N_2 en un estudio de muestras de almacenamiento de gas de lutita. En este documento, se señalan cuatro formas correspondientes de poros dependiendo de la presencia de minerales de arcilla, cuarzo o materia orgánica en forma de plato:

- 1) Poro abierto en ambos extremos de tipo cilíndrico o con sección transversal poligonal (*Both ends opened pore*),
- 2) Poro con forma "Botella de tinta" (*Ink-bottle*),
- 3) Poro con forma de ranura (*Slit-shaped pore*),
- 4) Poro con forma de ranura estrecha, así como sus combinaciones y variantes abiertas/cerradas (*Narrow slit-like pore*).

Al estudiar las características de los poros en muestras de carbón de rango medio-alto, Wang et al. (2014) clasificaron los tipos de poros en rendijas (*slit*), intersticios (*interstices*) así como formas cilíndricas, cónicas (*frustum*) y esféricas o "botella de tinta" (*Ink-bottle*) (Figura 2.1).

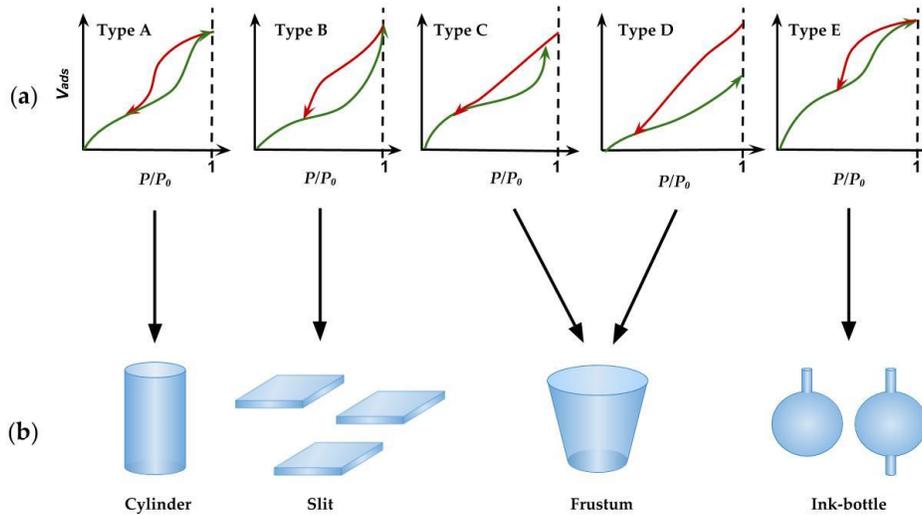


Figura 2.1 La relación entre los cinco tipos de bucle de histéresis y ciertas formas de poros: (a) Tipos de isothermas de adsorción en diagramas de medición; V_{ads} es la cantidad de nitrógeno adsorbido a diferentes presiones relativas P/P_0 , donde P es la presión de vapor del gas en el sistema y P_0 es la presión de saturación del adsorbente; (b) Formas asociadas de poros (Adaptado de Labani et al., 2013).

Los autores suelen utilizar esta clasificación para el estudio de las características de los poros en diferentes aplicaciones, como ejemplo están las mediciones de fisisorción para sistemas de gas/sólido (Sing et al., 1985; Guo et al., 2016), los mecanismos de almacenamiento de gas en el sistema de poros de lutita (Labani et al., 2013; Xue et al., 2016) y propiedades de transporte de almacenamiento de carbón (Wang et al., 2014; Xiong et al., 2014). Sin embargo, las formas de los poros están relacionadas con el material del sistema. También, estudiando las morfologías de los nanoporos dentro del óxido de aluminio anódico (AAO), Zhao et al. (2013) introdujo cuatro nuevos tipos de nanoporos y nanocanales:

- 1) nanofunnel,
- 2) nanobottle,
- 3) embudo de nano-separación,

4) nanodropper,

con tamaños ajustables y diversos materiales de carbono, silicio, germanio, óxido de hafnio, sílice y compuesto magnético de níquel/carbono, mediante el depósito de una capa delgada de materiales en las paredes internas de los nanoporos AAO prediseñados.

De acuerdo con la disponibilidad de los poros a un fluido externo, también se caracterizan por alguno de los siguientes cuatro tipos:

- 1) *interconectados*,
- 2) *pasantes*,
- 3) *poros sin salida*, que a veces se llaman ciegos, estos están abiertos en un extremo, y
- 4) totalmente aislados de sus vecinos, que se describen como *poros cerrados*.

Los primeros tres tipos mencionados también se llaman *poros abiertos*. Ellos tienen los principales efectos sobre el transporte, la adsorción y el almacenamiento de gas en las vetas de carbón. Los poros cerrados influyen en propiedades macroscópicas como la densidad, la resistencia mecánica y la conductividad térmica, pero son inactivos en procesos como el flujo de fluidos y la adsorción de gases (Figura 2.2) (Rouquerol et al., 1999; Guo et al., 2016).

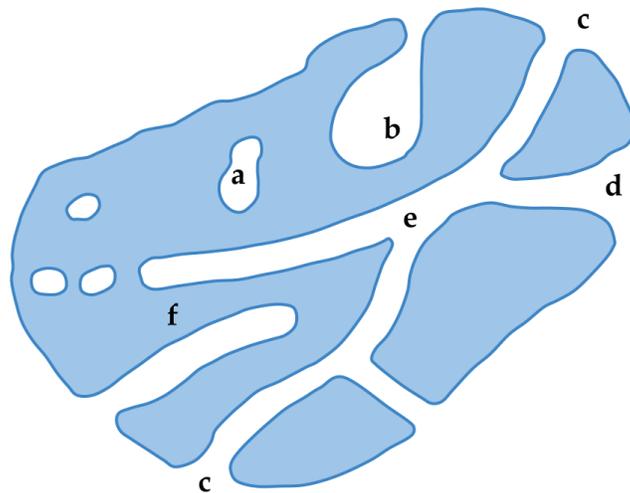


Figura 2.2 Ilustración de una sección transversal de un sólido poroso según el tipo: **a**- poros cerrados; **b, c, d, e, f**- poros abiertos, donde **c** es un poro pasante, **b** y **f** son poros sin salida, **c, e** y **d** están interconectados. Según la forma: **a** y **b** son poros con forma de "botella de tinta"; **c, e, y f** tienen una forma cilíndrica; y **d** es un embudo (Adaptado de Rouquerol et al., 1999).

Rouquerol et al. (1999) hicieron una diferencia entre la rugosidad de la superficie externa y las irregularidades de los poros, considerando que una superficie rugosa no es porosa a menos que tenga irregularidades que sean más profundas que anchas.

2.2 Canales con sección transversal redonda en materiales porosos

2.2.1 Canales de forma cilíndrica

A lo largo de los tubos irregulares con (aproximadamente) sección transversal circular, se encuentran combinaciones de cilindros de los mismos y de diferentes diámetros. Adzumi (1937) fue el primero en utilizar elementos de dos tubos de diferentes radios en serie, para explicar el efecto de constricción en el tamaño de los poros para la difusión de mezclas gaseosas a través de los capilares. Este modelo fue utilizado recientemente por Berli et al. (2017) para el diseño y caracterización de películas mesoporosas en experimentos de infiltración dirigidos por capilares. Primero, se consideraron los nanocanales circulares apretados periódicamente, y luego se usó la geometría del tubo escalonado simplificado en los cálculos.

Un modelo de tres tubos fue aplicado por Tseng et al. (2016) para examinar la influencia de la temperatura y el tamaño de los nanoporos en la potencia del gradiente de salinidad en estudios de energía renovable, donde dos grandes depósitos cilíndricos estaban conectados por un nanoporo cilíndrico. Se encontró que cuanto menor sea el radio del nanoporo o cuanto más largo sea el nanoporo, mejor será la selectividad iónica en el rendimiento de la electrodiálisis inversa nanofluídica (*nanofluidic reverse electrodialysis*, NRED) en plantas de energía renovable. En (Dubey et al., 2016), se empleó una cadena de segmentos cilíndricos continuos como componentes bacterianos mediados por nanotubos que unen células vecinas para facilitar una comunicación directa de célula a célula. Un canal continuo que comprende dos tubos con el ángulo de inclinación φ incrustado entre dos hojas paralelas de grafito se utilizó en (Meng y Huang, 2018) para una simulación de los mecanismos de permeabilidad de moléculas de agua a través de nanocanales de carbono.

Los nanocanales en forma de *Y* son usualmente diseñados como un tubo principal y dos tubos derivados. Estas estructuras se emplearon en el estudio del procesamiento de señales a nivel molecular en (Tu et al., 2009; Wu et al., 2017). Los autores demostraron que una señal a nivel de un solo electrón puede convertirse y multiplicarse en 2 o más señales mediante cadenas de agua confinadas en un estrecho canal de *Y*-forma.

Los *nanotubos cilíndricos con constricciones* fueron considerados en los trabajos de Arora y Sandler (2007) y Yeganegi y Gholampour (2016). En el último artículo, al utilizar MD y simulaciones Grand Canónico Monte Carlo (*Grand Canonical Monte Carlo*, GCMC), los autores encontraron que, en una construcción de dos tubos de igual tamaño conectados por un tubo con un radio más pequeño, un nanotubo con una constricción da como resultado una alta resistencia de transporte al nitrógeno permitiendo que el oxígeno pase a una tasa mucho mayor a pesar de que estos gases tienen tamaños y niveles energéticos muy similares. Esto proporciona una comprensión de las altas tasas de permeabilidad del oxígeno en relación con el nitrógeno en las membranas de carbono nanoporosas, y una base para diseñar nanotubos con constricciones utilizando las tecnologías disponibles para las separaciones basadas en membrana. Yeganegi y Gholampour (2016) definieron el canal estudiado como un simple modelo de nanotubos de carbono constreñido (*constricted carbon nanotube*, C-CNT). Los autores también utilizaron la MD y simulaciones GCMC, y concluyeron que este modelo predice adecuadamente la adsorción de metano en algunos materiales reales de carbono nanoporoso (NPC). El efecto de la longitud de la constricción del canal en la captación del metano se estudió a diversas presiones, así como los coeficientes de difusión del metano dentro de la C-CNT. Wang et al. (2010) revisaron los modos de pandeo de los CNTs que comprenden sus formas y propiedades. Scarselli et al. (2012) realizaron otro estudio, que involucra CNTs de diferentes formas como componentes activos en nanodispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

Los *tubos tortuosos* con sección transversal redonda o elíptica y contornos descritos mediante una función sinusoidal o polinomial, también pueden considerarse como canales de forma cilíndrica. La tortuosidad se define como la relación entre la longitud real del tubo y su proyección en la dirección de transporte (Van Brakel, 1975). El primer trabajo encontrado sobre canales tortuosos pertenece a Scott y Dullien (1962), que estudiaron el proceso de difusión de gases ideales en capilares y sólidos porosos. Chu y Ng (1989) consideraron una variedad de modelos de tubos sinusoidales en un trabajo dedicado a la investigación de tubos empaquetados con una pequeña relación de diámetro de tubo a partícula. Entre los artículos recientes relacionados con este tipo de modelos, se tienen que mencionar los siguientes (Gounder e Iglesia, 2013; Yuan y Sundén, 2014). Gounder e Iglesia (2013) utilizaron canales 10-MR rectos y sinusoidales para analizar los efectos de confinamiento y solvatación en los vacíos de las dimensiones moleculares de las zeolitas. Yuan

y Sundén (2014) utilizaron canales de forma sinusoidal para estudiar el factor de tortuosidad en estructuras porosas de electrodos de celda de combustible mediante modelos de flujo de gas.

2.2.2 Canales de forma cónica

Para la representación de las membranas, en varios artículos científicos se utilizaron estructuras de *forma cónica*. En una exploración de la forma de los poros y las propiedades de transporte, Li et al. (2004) mostraron imágenes de SEM de nanoestructuras cónicas en placa dentro de una membrana, donde la membrana se grabó químicamente y, posteriormente, se grabó el plasma. Si la membrana fue grabada químicamente, pero no con plasma, se obtuvieron poros cilíndricos.

Varias estructuras cónicas fueron utilizadas en las investigaciones por (Smith et al., 1931; De Boer, 1958; Feng et al., 2011; Plappally et al., 2011; Yakub et al., 2013; Zhang et al., 2015; Experton et al., 2017; Li et al., 2017; Razmkhah et al., 2017). Smith et al. (1931) fueron los primeros que utilizaron un *canal vertical, compuesto por varios conos truncados inversos idénticos en serie* para estudiar la capilaridad cónica múltiple en las arenas. Después De Boer (1958) aplicó este modelo en una explicación de histéresis en un proceso de adsorción-desorción.

Los nanoporos en *forma de tronco* fueron utilizados por Zhang et al. (2015) para construcción de un sensor de nanoporos simple biomimético que responde a iones, y por Li et al. (2017) para la mejora del flujo de agua en los CNTs. En los artículos de (Plappally et al., 2011; Yakub et al., 2013), se estudiaron las características de los filtros cerámicos de agua porosos en forma de tronco, que son los más utilizados, en el contexto del almacenamiento de agua potable y el problema de la purificación. En el artículo de Razmkhah et al. (2017), se investigó el efecto de la forma del CNT en la eficiencia de desalinización del agua. Se simuló a alta presión y de forma consecutiva tres formas de un CNT, incluyendo la tubular, cónica y hetero-unión (una combinación de dos CNTs con diferentes diámetros que están conectados por un CNT desviada), tres mecanismos diferentes para el agua que viaja a través del CNT fueron observados, donde la forma de cono mostró un mayor flujo de agua. Feng et al. (2011) llevó a cabo una simulación numérica de la inyección de fluido de polietileno en un nanocanal de sección transversal variable mediante el método de MD. Se investigaron los efectos de la sección transversal del nanocanal y la fuerza externa sobre el comportamiento reológico y las propiedades estructurales del fluido de polietileno. Se encontró que una capa adsorbida apareció cerca de la pared y el espesor de dicha capa aumentó con un creciente ángulo de cono del nanocanal. En (Experton et al., 2017), se demostró que los nanoporos de forma asimétrica, incluidos los poros cónicos en membranas

poliméricas y los poros piramidales en las membranas de mica, rectifican el flujo de corriente iónica a través de los poros en un diodo de estado sólido. Se revisaron aspectos tanto teóricos como experimentales.

Dos troncos conectados, creando una forma de *reloj de arena*, se utilizaron como nanoporos de tipo acuaporina en investigaciones por (Gravelle et al., 2013; Tang y Kim, 2014; Haywood et al., 2015; Han et al., 2015; Tang y Kim, 2015a; Tang et al., 2015b; Yang et al., 2016; Li et al., 2017; Shahbabaie y Kim, 2017; Shahbabaie et al., 2017) como un modelo computacional simplificado para estudios de transporte de moléculas de agua bajo una geometría de confinamiento. Se sugirió que los nanoporos rectos se transformen en unos con forma de reloj de arena para mejorar la capacidad de transporte de agua en membranas delgadas. Se investigó la estructura detallada de las moléculas de agua durante el transporte. En (Shahbabaie y Kim, 2017), se estudiaron los mecanismos de transporte de agua a través de una membrana multicapa de grafeno. Se simuló e investigaron tres formas de poros mediante el método de MD para el transporte de agua: estructuras de poros cilíndricos grandes (*large cylindrical*, LC), cilíndricos cortos (*small cylindrical*, SC) y largos con forma de reloj de arena (*large hourglass-shaped*, LHGS), construidas en grafeno nanoporoso multicapa (*multilayer nanoporous Graphene*, MNPG).

Tang et al. (2015b) usaron un nanoporo en forma de *reloj de arena*, donde dos conos están conectados por un cilindro. Los efectos de la variación del ángulo del cono y la longitud del poro del cilindro en la permeabilidad del agua se examinaron utilizando simulaciones con MD. Un poro con forma de reloj de arena fue detectado por Yang et al. (2016) en una familia de canales de catión intracelular trimérico (*trimeric intracellular cation*, TRIC) que se asocia con procesos de señalización de Ca^{2+} intracelular, que son fundamentales para la contracción muscular, la liberación de neurotransmisores, el crecimiento celular y la apoptosis. Este poro contenía dos vestíbulos en forma de embudo (*funnel*), dos cuellos de botella y una cavidad tubular central alrededor de las torceduras. Las morfologías en forma de embudo se consideraron en los artículos (Leofanti et al., 1998; Li et al., 2004; Gravelle et al., 2013; Yakub et al., 2013; Zhao et al., 2013; Haywood et al., 2015; Mangeat et al., 2017), mientras que en algunos casos tales estructuras se definen como *conos simples* o *troncos*. Más exactamente, un embudo se define como una concatenación de *cono-a-cilindro* o de *cono-a-cono* más pequeño. En una revisión de Meng y Huang (2018) dedicada a los mecanismos de permeabilidad del agua a través de canales de carbono, se encuentra una variedad de formas de *tubo-a-tronco* y sus extensiones.

2.2.3 Canales corrugados y de tipo "botella de tinta"

Posteriormente, se examinan formas *de tubos asimétricos con radio variante* a lo largo de la longitud del tubo. Las diferentes estructuras en la morfología del material poroso se definen como poros o canales con forma de "botella de tinta", también conocidos como "cuello de botella". Por lo general, las geometrías en forma de "botella de tinta" se refieren a los poros de tipo sin salida (Labani et al., 2013; Guo et al., 2016), mientras que también son los canales de un tipo de interconexión (pasante) (Xiong et al., 2017). Svatá (1971/72) detectó poros de "botella de tinta" en muestras de metalurgia de polvos, mediante curvas de histéresis de mercurio en el estudio del tamaño de poros y la distribución de la forma. Dicho poro consiste en una gran cavidad conectada al sistema de poros restante a través de un cuello estrecho. Ceratti et al. (2015) y Berli et al. (2017) utilizaron los conceptos de nanocanales y *poros de cuello de botella constreñidos periódicamente*, estudiando los fenómenos de infiltración capilar en películas delgadas de sílice mesoporosa. La presencia de cuellos de botella se evidenció en las isothermas de la EEP, y se encontró que desempeña un papel importante, especialmente en el caso de los mesoporos. Se aplicaron estructuras de tipo esfera-a-esfera y una extensión periódica de la estructura de esfera-a-cilindro de un canal. Xiong et al. (2017) detectaron y sistematizaron las estructuras de poros de lutita, incluidos los poros con forma de "botella de tinta". Mangeat et al. (2017) investigaron la difusividad efectiva de las partículas trazadoras que se difunden en canales de dos y tres dimensiones axisimétricos corrugados periódicamente. Usando la asintótica de canales estrechos y anchos, los autores proporcionaron un esquema de *aproximación de Padé* que describe las propiedades de dispersión de una amplia clase de canales. Este enfoque se utilizó en el artículo científico para formas circulares, sinusoidales y elipsoidales de los límites de los canales. Jin et al. (2016b) usaron una estructura combinada del canal: *Inlet-Pore I-Throat-Pore II-Outlet*, donde los poros son esferas idénticas y los tubos de conexión son cilindros, para estudiar el efecto de una capa interfacial en la permeabilidad del agua de un nanocanal y su velocidad, dependiendo tanto de la relación poro-throat como de la longitud del cuello (*throat*).

En el documento de Hewitt y Marshall (2010), se estudió el transporte de una suspensión de partículas a través de un tubo corrugado utilizando DEM. El tubo era *axisimétrico con un radio que varía sinusoidalmente* a lo largo de la longitud del tubo, y en presencia de un flujo de suspensión promedio, condujo a una aceleración periódica hacia dentro y hacia fuera de las partículas advectadas.

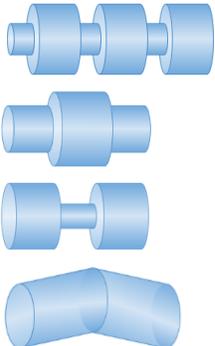
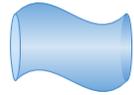
Una geometría interesante, la cual concatena *dos tubos con un canal intermedio restringido periódicamente*, se utilizó en (Mukhopadhyay et al., 2011) como un modelo de la arteria coronaria para resolver aproximadamente las ecuaciones que gobiernan los flujos viscosos. Se usó un *tubo tridimensional con diámetro variable sinusoidal* en (Richmond et al., 2013) como una conceptualización simplificada de un flujo en medios porosos para resolver numéricamente el problema de cierre de promediación de volumen, para un *rango de números de Reynolds (Re)* que abarcan desde el bajo-Re a regímenes de flujo inercial. Los canales de constricción microfluídica, cuyo ancho es menor que el de las células que pasan a través de los canales, se han utilizado ampliamente como medios mecánicos para evaluar la deformación de las células sanguíneas (Li et al., 2014). Esta propiedad se usó para un análisis funcional y fenotipado de células sanguíneas.

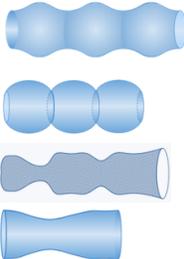
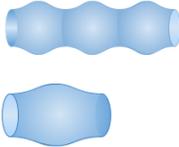
Algunos modelos que usan *tubos ondulados con radio variable*, se encuentran en la revisión de Burada et al. (2008), dedicada a la investigación teórica y numérica de un transporte estocástico que ocurre en microgeometrías. Zhao et al. (2013) propusieron un enfoque sintético a los *nanoporos lineales multisegmentos* para fabricar nanocontenedores hechos de varios materiales con forma y tamaño ajustables, con formas de embudo, de botella, nanoporos con forma de cuentagotas con tamaños variables y diversos materiales de carbono, silicio, germanio, óxido de hafnio, sílice y compuesto magnético de níquel/carbono, por deposición de una capa delgada de materiales sobre las paredes internas de los nanoporos de AAO prediseñados.

2.3 Resumen de estudios de formas geométricas de poros

Los poros con una sección transversal redonda en la estructura de un material poroso muestran diferentes contornos, y pueden especificarse como cilíndricos, cónicos, esféricos (botella de tinta), canales planos estrechos, así como sus variaciones y combinaciones. Los canales irregulares no están equilibrados en forma o disposición, a diferencia de los regulares, como un cilindro ideal o un poliedro, que son los recipientes típicos de encapsulación en las investigaciones relevantes. En base de una revisión de la literatura, una variedad de formas irregulares de tubos con una sección transversal redonda, que se utilizaron en el contexto del llenado con partículas de una materia, se detectan y examinan a continuación, conjuntamente con sus aplicaciones respectivas. Esta información se resume en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Canales de formas irregulares con una sección transversal redonda en estudios de propiedades de materiales.

Forma de canal	Forma geométrica	Aplicaciones/Estudios
	<p>Tubos cilíndricos en serie (<i>Cylindrical tubes in series</i>)</p>	<p>Influencia de la temperatura y el tamaño de los nanoporos en la potencia del gradiente de salinidad (Tseng et al., 2016); Mejora del flujo de agua en tubos de nanocarbono (CNTs) (Li et al., 2017); Difusión de mezclas gaseosas a través de capilares (Adzumi, 1937d); Infiltración capilar en películas de sílice mesoporosa (Berli et al., 2017); Modelado de componentes bacterianos (Dubey et al., 2016); Permeabilidad al agua (Meng y Huang, 2018).</p>
	<p>Tubos asimétricos de ondas (<i>Wave axisymmetric tubes</i>)</p>	<p>Formas pandeadas de CNTs (Wang et al., 2010); Revisión de componentes activos en nano-dispositivos electrónicos y optoelectrónicos que involucran CNTs (Scarselli et al., 2012); Deformabilidad de las células sanguíneas (Li et al., 2014); Flujo a través de tubos sinusoidales (Chu y Ng, 1989); Dispersión en canales sinusoidales axisimétricos corrugados (Mangeat et al., 2017).</p>
	<p>Tubos sinusoidales simétricos al eje del tubo (<i>Sinusoidal tubes, which are symmetric to the tube axis</i>)</p>	<p>Proceso de difusión de los gases ideales en capilares y sólidos porosos (Scott y Dullien, 1962; Rothfeld, 1963); Estructura de vacío en las zeolitas (Gounder e Iglesia, 2013); Factor de tortuosidad en estructuras porosas heterogéneas (Yuan, J. y Sundén, 2014).</p>
	<p>Canales tipo cono (<i>Conus-like channels</i>)</p>	<p>Forma del poro y propiedades de transporte de las membranas de nanoporos cónicos (Li et al., 2004); Rectificación de la corriente iónica en membranas (Experton et al., 2017).</p>
	<p>Canales tipo tronco de cono (<i>Frustum-like channels</i>)</p>	<p>Curvas de histéresis (Svatá, 1971/72; Wang et al., 2014; Guo et al., 2016; Xiong et al., 2017; Labani et al., 2013); Construcción de un sensor de nanoporos biomiméticos con respuesta a iones (Zhang et al., 2015); Mejora del flujo de agua en CNTs (Li et al., 2017); Filtros cerámicos de agua (Yakub et al., 2013; Plappally et al., 2011); Desalinización de agua (Razmkhah et al., 2017); Sistemas de nanoinyección (Feng et al., 2011); Rectificación de la corriente iónica en membranas (Experton et al., 2017).</p>
	<p>Canales tipo reloj de arena (<i>Hourglass-like channels</i>)</p>	<p>Transporte en nanoporos similares a la acuaporina (Tang y Kim, 2014; Li et al., 2017; Han et al., 2015; Tang et al., 2015b; Shahbabaie y Kim, 2017; Shahbabaie et al., 2017; Shahbabaie et al., 2017; Gravelle et al., 2013; Tang y Kim, 2015a); Procesos de señalización intracelular (Yang et al., 2016); Transporte de fluidos en nanodispositivos (Haywood et al., 2015).</p>

	<p>Canales tipo embudo (<i>Funnel-like channels</i>)</p>	<p>Textura del poro en catalíticos heterogéneos (Leofanti et al., 1998); Propiedades de preparación y transporte de las membranas cónicas de nanoporos (Li et al., 2004); Sistemas de nanoinyección (Feng et al., 2011); Filtros de agua de cerámica (Yakub et al., 2013); Administración de fármacos dirigida (Zhao et al., 2013); Transporte de fluidos en nanodispositivos (Haywood et al., 2015); Procesos de señalización intracelular (Yang et al., 2016); Capilaridad en arenas (Smith et al., 1931).</p>
	<p>Extensiones tipo embudo (<i>Funnel-like extensions</i>)</p>	<p>Permeabilidad del agua (Meng y Huang, 2018; Tang et al., 2015b; Gravelle et al., 2013).</p>
	<p>Canales tipo cuello de botella (<i>Bottle-like channels</i>)</p>	<p>Textura del poro en catalíticos heterogéneos (Leofanti et al., 1998); Curvas de histéresis (Svatá, 1971/72; Wang et al., 2014; Guo et al., 2016; Xiong et al., 2017; Labani et al., 2013); Administración de fármacos dirigida (Zhao et al., 2013); Permeabilidad de agua en nanocanales (Jin et al., 2016b).</p>
	<p>Canales ondulados con opresiones (<i>Wavy channels with constrictions</i>)</p>	<p>Infiltración capilar en películas de sílice mesoporosa (Berli et al., 2017; Ceratti et al., 2015); Dispersión en canales corrugados periódicamente de forma elíptica (Mangeat et al., 2017).</p>
	<p>Canales axisimétricos sinusoidales (<i>Sinusoidal axisymmetric channels</i>)</p>	<p>Transporte difusivo de partículas en geometrías de tamaño micro (Burada et al., 2008); Transporte de una suspensión de partículas a través de un tubo corrugado (Hewitt y Marshall, 2010); Flujos viscosos en la arteria coronaria (Mukhopadhyay et al., 2011); Flujo y dispersión axial (Richmond et al., 2013); Dispersión en canales axisimétricos sinusoidales corrugados (Mangeat et al., 2017).</p>
	<p>Canales tipo Y (<i>Y-like channels</i>)</p>	<p>Procesamiento de señales a nivel molecular (Tu et al., 2009; Wu et al., 2017).</p>

2.4 Conclusiones del capítulo

Se realizó una investigación exhaustiva sobre los canales de forma irregular con una sección transversal redonda, utilizados en el contexto del llenado con partículas de una materia, se detectaron y examinaron sus aplicaciones respectivas, y se encontró una amplia variedad de estudios en áreas como materiales, flujos, termodinámica y medicina, entre otros.

La necesidad de estudiar canales de forma irregular queda evidenciada dada la gran cantidad y variedad de geometrías irregulares encontradas en medios porosos, a diferencia de los cilindros y cubos cuya investigación ha sido abordada durante varias décadas.

Resulta también interesante conocer la clasificación de poros de forma irregular basada en su proceso de histéresis, esto permite concluir que las geometrías de dichos poros tienen un impacto determinante en el proceso de adsorción y en otros procesos que ocurren dentro de los canales.

Capítulo 3

Aspectos del modelado de estructuras compuestas de esferas

3.1 Fundamentos teóricos de empaquetamiento de esferas

El llenado de canales en medios porosos con partículas de un material es posible interpretarse en términos de un empaquetamiento de esferas en un espacio limitado. Dichas encapsulaciones producen una variedad de modelos, que se utilizan para la investigación de propiedades y el desarrollo de las tecnologías de fabricación de materiales porosos. En la naturaleza circundante, el llenado de vacíos con una materia aparece en una gran cantidad de ejemplos, tales como la adsorción de gases por los sorbentes porosos, así como el movimiento de fluidos en los acuíferos o capas que contienen petróleo, o el movimiento de la sangre a través de los vasos en el cuerpo humano.

El empaquetamiento de esferas en un espacio N -dimensional es un problema computacional estudiado intensivamente debido a su significancia teórica e importancia práctica. Como señaló N. J. A. Sloane (1998), este problema tiene sus raíces en la geometría y la teoría de los números representando una parte del 18^{vo} Problema de Hilbert, pero también es un problema fundamental en la teoría de la información. En el espacio bidimensional, la densidad del empaquetamiento máxima para círculos idénticos viene dada por $\pi/\sqrt{18} \approx 0.9069$ (Tóth, 1940). Esta densidad se alcanza en las mallas periódicas cuadradas y hexagonales. En 1611, Johannes Kepler conjeturó que en el espacio 3D, tanto un empaquetamiento cúbico centrado en caras (*face centered cubic, fcc*) como un empaquetamiento cerrado hexagonal (*hexagonal close-packed, hcp*) de esferas congruentes dan una densidad de $\pi/\sqrt{12} \approx 0.74048$. A pesar de la aparente simplicidad de esta afirmación, la *conjetura de Kepler* ha sido probada por Hales recientemente en 1998 y luego revisada en 2005 (Hales, 2005). Está claro que esta densidad se alcanza en estructuras infinitas ordenadas. Sin embargo, el valor de la mayor densidad es desconocido si el espacio del empaquetamiento tiene una forma irregular. Como referencia, se usa un empaquetamiento denso aleatorio, que proporciona un valor de densidad en el rango de 0.64 ± 0.02 que se obtiene experimentalmente en un contenedor regular (Berryman, 1983). Una simulación precisa de los empaquetamientos en los volúmenes irregulares aún es un área de investigación masiva debido a los altos costos computacionales, incluso si las esferas son del mismo tamaño.

El empaquetamiento de esferas es uno de los modelos más estudiados. El modelo estructural tridimensional de un material es diseñado en muchos casos como un conjunto de esferas idénticas ocupando un espacio disponible. Cuando este espacio está limitado, como en los nanocanales de una matriz porosa llenada por átomos o moléculas de una sustancia, las propiedades del material dependen fuertemente de la densidad y del arreglo de las partículas. En 1959, Bernal fue el primero en emplear un empaquetamiento compacto de esferas de un mismo tamaño ordenadas de manera aleatoria, como un modelo para un líquido ideal (Bernal, 1959). Más tarde, este enfoque generó un interés considerable por parte de investigadores como consecuencia de una gran diversidad de aplicaciones prácticas de estos modelos y las estructuras descritas dependientes de los materiales usados, la forma del espacio o volumen, el tamaño de la esfera, etc.

El problema teórico del empaquetamiento más denso de esferas de un mismo tamaño en el espacio Euclidiano se encuentra dentro de los problemas de optimización de geometría discreta y computacional y se establece como sigue: Para un conjunto dado de esferas de un mismo radio, es necesario encontrar un arreglo en un espacio de empaquetamiento 3D (ya sea el espacio entero, un cilindro, un cubo, etc.) que tenga la densidad más elevada, es decir, que minimice la cantidad de espacio vacío entre las esferas, como se muestra en la Figura 3.1.

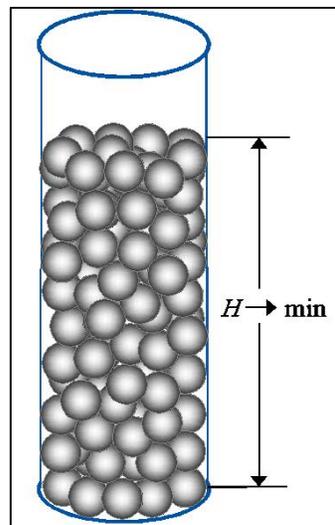


Figura 3.1 Empaquetamiento tridimensional de esferas del mismo tamaño.

Es conocido que incluso para casos de objetos idénticos y con espacio dimensional bajo, este problema es del tipo **NP-duro** (**NP-hard**), y por ello su solución exacta no puede ser obtenida en tiempo polinomial, a menos que **P = NP** (Garey y Johnson, 1979). Existen muy pocos resultados

puramente teóricos debido a la complejidad de la geometría. Aún con los métodos experimentales y de simulación numérica es complicada la medición de las propiedades estructurales de la composición de las esferas. Una simulación por computadora provee una alternativa efectiva para el estudio de las estructuras de encapsulación de partículas. Modelos rigurosos y de precisión para el empaquetamiento de sistemas multipartículas están siendo desarrollados debido a la complejidad de su geometría.

La investigación del empaquetamiento de esferas de un mismo tamaño (sin traslape) en un espacio Euclidiano d -dimensional ha sido fuertemente motivada por sus aplicaciones en procesos químicos, en reactores nucleares y también en intercambiadores de calor (Tingate, 1973; Mueller, 1992; Zou y Yu, 1995; Gan et al., 2010; Mueller, 2010; Chigada, 2011). Una revisión de la literatura describe la estructura y la conductividad térmica efectiva de empaquetamientos aleatorios de partículas de un mismo tamaño (Antwerpen et al., 2010). En ingeniería química y en física de materiales, los modelos de esferas de un mismo tamaño son utilizados para describir estructuras de diferentes materiales, tales como cristales (Bernal et al., 1964; Frenkel, 1987), líquidos (Bernal, 1959), huesos (Lal y Sun, 2004), etc. Tales modelos son también utilizados para predecir propiedades de procesos de transporte en sistemas de flujo gas-líquido (Schwidder y Schnitzlein 2010).

Las estructuras de empaquetamiento con esferas de un mismo tamaño son modelos apropiados para el estudio de propiedades de un material en estado de equilibrio y en estado crítico de densidad en el punto de transición entre dos fases para diversos materiales granulares (Aristoff y Radin, 2009) como el polvo (Owe Berg et al., 1969; Li y Funkenbusch, 1992; Umbanhowar y Goldman, 2010), cerámicos (Yu et al., 2009), arena (Radin, 2008), etc. Los investigadores notaron algunos fenómenos físicos que ocurren frecuentemente en un espacio semi-confinado a consecuencia del incremento de la densidad debido a la presencia del campo gravitacional o a una influencia externa excesiva: fluidificación, segregación, nuevo arreglo, deformación elástica, fragmentación, flujo plástico, abrasión (Li y Funkenbusch, 1992; Abreu et al., 1999; Siiriä y Yliruusi, 2007), solidificación (Bowen et al., 2006), dilatación (Radin, 2008), cohesión (Vandewalle et al., 2012). Tales deformaciones afectan la densidad máxima alcanzable, así como la estructura de empaquetamiento deseable y sus propiedades.

Los modelos de encapsulación de esferas también se clasifican en base a su naturaleza, en dos tipos: aquellos para cuerpos blandos, para los cuales las fuerzas intermoleculares son funciones

continuas de la distancia entre moléculas o partículas, y aquellos para cuerpos rígidos, para los cuales las fuerzas son discontinuas.

Para cuerpos rígidos, la discontinuidad en la fuerza se extiende al potencial intermolecular, es decir, las esferas duras ejercen fuerzas unas sobre otras solo cuando chocan. Entre colisiones, las esferas viajan a lo largo de líneas rectas a velocidades constantes y, en lugar de calcular trayectorias, el algoritmo de simulación calcula los tiempos de colisiones (Hagedorn, 1988). En cuerpos rígidos las colisiones son perfectamente elásticas, es decir, durante una colisión no se transfiere energía ni para deformar una esfera ni para cambiar su estado interno. Por lo tanto, las colisiones no interrumpen la conservación del impulso lineal ni la conservación de la energía cinética (Haile, 1992). Contraria a la naturaleza elástica de las colisiones entre cuerpos rígidos, en los cuerpos blandos las colisiones son inelásticas, es decir que al chocar hay transferencia de energía por lo que los cuerpos tienden a deformarse y no existe conservación de energía.

En el modelo para las esferas blandas, el potencial de las fuerzas es el propuesto por *Lennard-Jones*. A diferencia del potencial de esfera rígida, el modelo de Lennard-Jones considera las fuerzas repulsivas de superposición de corto alcance y de las fuerzas atractivas de mayor alcance. Las fuerzas de repulsión de corto alcance evitan que la sustancia se colapse sobre sí misma, mientras que las atracciones de mayor alcance impiden la desintegración de la sustancia (Haile, 1992).

3.2 Enfoques principales de modelado

Un empaquetamiento aleatorio, por naturaleza no es totalmente aleatorio. El hecho de que las partículas no puedan traslaparse y que estén colocadas tan cerca como sea posible, introduce algo de estructura al empaquetamiento y resulta en la formación de subestructuras ordenadas. Las principales líneas de modelación de empaquetamiento de estructuras son: la programación computarizada (métodos dinámicos y estáticos), la teselación matemática y otros métodos basados en geometría.

Dentro del área de simulación existen métodos estáticos como el método MC, y otros dinámicos, como DEM y MD que permiten incluir fuerzas intermoleculares. Los resultados experimentales muestran que las simulaciones determinísticas se vuelven menos precisas conforme se incrementa el diámetro del recipiente.

Entre los enfoques enumerados, la teselación y otros métodos geométricos son fundamentales para la descripción y el estudio de cualquier estructura compuesta de esferas.

3.2.1 Métodos estáticos

Una simulación a escala molecular consta de tres pasos principales:

- 1) desarrollo de un modelo (si se tratan de cuerpos rígidos o blandos),
- 2) cálculo de trayectorias moleculares, y
- 3) análisis de esas trayectorias.

El segundo paso constituye en sí la propia simulación. La forma en que se calculan las posiciones moleculares en el paso 2 permite discriminar entre los métodos de simulación (Haile, 1992).

En los métodos estáticos las posiciones moleculares no están relacionadas temporalmente; dentro de estos métodos se incluyen los métodos MC. En las simulaciones MC, las posiciones se generan de forma estocástica, de modo que una configuración molecular depende solo de la configuración anterior. Cuando el resultado de un evento aleatorio en una secuencia depende sólo del resultado del evento inmediatamente anterior, la secuencia se llama cadena de Markov (Haile, 1992). A continuación, se revisan los métodos MC aplicables en problemas de modelación y simulación de empaquetamiento de partículas de materiales, así como para el análisis de su estructura y propiedades.

Los métodos *MC basados en Cadenas de Markov* (MCMC) son los más utilizados para la simulación, y la gran mayoría de ellos son modificaciones al método desarrollado por Metrópolis (Metrópolis et al., 1953). La evitación de la dinámica en sistema restringe el método a la evaluación a cantidades puramente estáticas, pero la libertad de elegir un movimiento hace flexible al método. Una de las ventajas del método es que algunos sistemas no pueden ser descritos de forma dinámica y solo están definidos por una disposición energética. En este caso el enfoque de Monte Carlo es el único factible para la simulación (Mackay, 1998). El gran éxito de este método en mecánica estadística ha llevado a varias generalizaciones como técnicas de muestreo, así como de simulación, optimización y filtrado. Existen dos variantes originales del método de Metrópolis, conocidos como *Random walk* (Metrópolis et al., 1953) y *Metropolis-Hastings* (Hastings, 1970). Aunque los dos algoritmos son básicamente iguales, se diferencian por el hecho de que *Random Walk* utiliza distribuciones geométricas de probabilidad, mientras el otro no tiene esa restricción.

Existen otros tipos de métodos MC desarrollados para sistemas que serían mejor representados al simular movimiento de aglomeraciones de partículas simultáneamente y no de una sola partícula a la vez, estos métodos se conocen como *Event Chain* (EC) (Bernard et al., 2009) y *Virtual Move* (VM) (Whitelam y Geissler, 2007). El algoritmo EC difiere del método de Metrópolis tradicional puesto que es libre de rechazo y porque mueve una serie de partículas a la vez mientras no ocurra una colisión; el VM simula tanto los movimientos de traslación como los de rotación de las partículas al seleccionar partículas independientes o clústeres dependiendo de campos de fuerza locales.

Una desventaja del algoritmo de Metrópolis es que genera buenos resultados cuando el sistema opera “altas temperaturas”, por lo regular arriba de la temperatura de transición de fase del material; en otros casos genera una mala estimación de los resultados. El algoritmo *Parallel Tempering* (*Replica Exchange*) (Swendsen y Wang, 1986) se basa en los cambios de temperatura utilizados en un algoritmo metaheurístico de optimización combinatoria conocido como *Simulated Annealing* (Kirkpatrick, et al., 1983). El algoritmo *Parallel Tempering* consiste en simular un sinnúmero de réplicas del sistema de forma paralela en un rango relevante de temperatura siendo la mínima y máxima respectivamente. Se establece un determinado número de valores intermedios de T en ese rango. La calidad de resultados depende directamente de la correcta selección del número de réplicas (temperaturas), sus valores intermedios T , y el intervalo de intercambios. El algoritmo cuenta con una variante conocida como *Virtual-Move Parallel Tempering* (Coluzza y Frenkel, 2005), que combina sus principios en el manejo de diferentes temperaturas, con todos los posibles movimientos virtuales de una o más partículas.

Para aquellos sistemas que requieren del estudio de sus propiedades dinámicas, los métodos MC convencionales son insuficientes, sin embargo, el algoritmo de DSMC y sus variantes resuelven ese problema. El algoritmo fue desarrollado por G. A. Bird, explicado en su trabajo “*Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*” (Bird, 1994). Este método suele verse como una simulación que utiliza el método MD simplificado o un método MC para resolver la ecuación de Boltzmann. La variante más conocida es la técnica de Colisión-Nula (*Null Collision*, NC) (Alexander y García, 1997), considerada como el punto intermedio entre MC y MD. A diferencia de la MD, que calcula movimientos de partículas y colisiones basadas en las leyes de movimientos Newtonianos, el DSMC genera estocásticamente las colisiones con tasas de dispersión y distribuciones de velocidad post-colisión determinadas a partir de la teoría cinética

de un gas diluido. Otras variantes conocidas son el *Consistent Boltzmann Algorithm* (Alexander y García, 1997) y la *Enskog Simulation* (Bird, 1976). El primer algoritmo modifica el método DSMC con un desplazamiento adicional en el proceso de advección y una tasa de colisión mejorada, lo que conduce a propiedades termodinámicas y de transporte consistentes en el régimen de baja densidad. En la simulación Enskog, las partículas a colisionar se toman de celdas separadas por una distancia d que se expresa en función del diámetro de las partículas del sistema, la tasa de colisión se refuerza por un factor de correlación.

3.2.2 Métodos dinámicos

La MD es el más importante de los métodos dinámicos. MD proporciona una metodología para el modelado microscópico detallado a nivel molecular, y es una herramienta indispensable tanto para estudios teóricos como para investigaciones aplicadas (Xu y Li, 2015).

El movimiento de cuerpos esféricos bajo la acción de un campo de fuerza es el principio de la simulación de MD, considerado como un modelo determinista ya que se conoce el movimiento de cada esfera. Cuando se produce una colisión de una esfera con otra esfera o con la pared, la velocidad se actualiza de acuerdo con la ley de conservación del impulso. En MD, las posiciones se obtienen resolviendo numéricamente las ecuaciones diferenciales del movimiento y, por lo tanto, las posiciones están conectadas en el tiempo; las posiciones revelan la dinámica de las moléculas individuales como si estuvieran en una imagen en movimiento (Haile, 1992).

Existen dos enfoques naturales para simular un sistema de partículas:

- 1) la simulación *event-driven* y,
- 2) la simulación *time-driven*.

La primera se centra en la determinación de la secuencia ordenada de colisiones de partículas. En este modelo, todas las partículas se mueven en trayectorias en línea recta a una velocidad constante entre colisiones. El último discretiza el tiempo en varios períodos de tamaño dt ; la posición de cada partícula se actualiza en cada periodo de tiempo y se verifican las superposiciones entre todas las partículas. Si se ha producido una colisión, la posición y la velocidad de las partículas se actualizan y la simulación continúa. Para obtener mejores resultados, Leach, en 2001, sugirió las duraciones de los pasos de tiempo (*time-step*) con potenciales continuos, según el tipo de partículas en el sistema, consulte la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Potenciales continuos en MD: periodos de tiempo para los diferentes tipos de movimiento presentes en los sistemas.

Sistema	Tipo de movimiento	Paso de tiempo sugerido (<i>Time-step</i>) (en s)
Átomos	Traslación	10^{-14}
Moléculas rígidas	Traslación y rotación	5×10^{-15}

Las colisiones entre partículas en estas simulaciones son la base fundamental de los métodos dinámicos, debido a que las colisiones representan un cambio de energía en el sistema, especialmente en métodos deterministas como Dinámica Browniana (*Brownian Dynamics*), el método general de la Dinámica de Langevin (*Langevin Dynamics*), DEM, CFD y MD. Se han desarrollado muchos esquemas para simular la colisión de moléculas, por ejemplo, en 2005, Donev et al., presentaron un algoritmo de dinámica molecular impulsado por colisión para simular sistemas de partículas rígidas no esféricas.

La simulación de MD se aplica ampliamente en Física, Química, Bioquímica y Ciencias de los materiales, para el estudio del comportamiento de diversos tipos de sólidos, líquidos y gases. Las aplicaciones de la MD en el campo de micro- y nano-fluidos abarcan diversos temas, como las estructuras eléctricas de doble capa, el flujo electro-osmótico y las interacciones entre líquidos y macromoléculas, etc. Además, aplicaciones en nanotecnología incluyen nanopartículas metálicas, nanocables metálicos, nanocables de silicio y síntesis de nanopartículas por ablación láser en líquidos, sólo por mencionar algunos.

El DEM, por su parte, está basado en las ecuaciones de movimiento de Newton, proporcionando un enfoque para describir el movimiento de partículas individuales en un sistema. Si bien, DEM se usó originalmente en un ambiente donde no hay fluidos, en los últimos años el método ha evolucionado para aplicar este modelo a mezclas de líquido y partículas (Dong et al., 2009). El acoplamiento exitoso de DEM con CFD en el estudio del flujo de gas-sólido demostró la aplicabilidad del modelo DEM en el entorno de fluidos (Yu y Xu, 2003; Zhu et al., 2007, 2008).

3.2.3 Métodos geométricos y teselación

Entre las principales líneas de modelación de empaquetamiento de estructuras se encuentran los métodos geométricos. La literatura muestra un creciente interés hacia los métodos de teselación

basados en *diagramas de Voronoi* para el modelado de estructuras compuestas de esferas. Las celdas o regiones Voronoi son definidas como el conjunto de puntos más cercanos a una esfera determinada que a cualquier otra esfera. En 1998, Sean McLaughing demostró que la celda Voronoi más pequeña es un dodecaedro regular circunscrito en la esfera (Marchal, 2011). La razón de volumen entre estas dos figuras es de 0.754697, muy cercana al valor que indicó Kepler como límite (0.74048), y por lo tanto representa un excelente límite superior en el coeficiente de ocupación del espacio.

Una propiedad útil de los diagramas de Voronoi es que éstos representan estructuras celulares que se encuentran en la naturaleza y la tecnología de una manera natural, fácil de entender y de diseñar. Estos han encontrado numerosas aplicaciones prácticas y teóricas en un gran número de áreas en ciencia y tecnología, así como en la gráfica computacional. No obstante, este enfoque no es realmente nuevo, su estudio sistemático comenzó alrededor del año 2000 con avances en nanociencia y nanotecnología. En el espacio euclidiano 3D, un sitio puede interpretarse como un átomo o una partícula. Luego, la región Voronoi (poliedro) para ese átomo es el volumen del espacio que incluye todos los puntos que están más cerca de un átomo dado que a cualquier otro átomo del conjunto. El diagrama de Voronoi de tal sistema atómico es una red de bordes y vértices formados por los bordes y vértices del poliedro de Voronoi.

Aurenhammer (1991), proporcionó una interpretación didáctica para la visualización de un diagrama de Voronoi a través del crecimiento de los cristales en la naturaleza: desde varios sitios fijos en el espacio 3D, una variedad de cristales comienza a crecer a la misma tasa en todas las direcciones, hasta detener su crecimiento tan pronto como entran en contacto. El cristal que emerge de cada sitio en este proceso es la región del espacio más cercano a ese sitio que a todos los demás.

La literatura actual muestra un creciente interés en los métodos que aplican la teselación. La razón es que una teselación basada en un diagrama de Voronoi contiene información completa sobre la estructura de un modelo computacional (Medvedev, 2002). Este enfoque es útil en un gran número de campos versátiles en ciencia y tecnología para modelar y describir varios patrones naturales y para generar redes aleatorias, por ejemplo, para el estudio de la dinámica molecular y en el diseño de estructuras materiales en física y química, el estudio del problema de empaquetamiento en ciencias de la computación, así como en gráfica computacional.

Desde los trabajos de Bernal y Finney (1967) y Finney (1970), los métodos de teselación basados en diagramas de Voronoi dieron como resultado un enfoque computacional útil para un modelado geométrico y un estudio estadístico de las estructuras de las celosías generadas por esferas empaquetadas al azar para los materiales como gases, líquidos, vidrios, polímeros, huesos y otros, que resuelven problemas de la ciencia material moderna. La revisión de la literatura actual muestra que las técnicas de teselación son en realidad y en perspectiva un enfoque más poderoso para: modelado y simulación de conjuntos compuestos de partículas esféricas, la predicción de las propiedades métricas y topológicas de las estructuras de empaquetamiento, y su análisis estadístico.

La aproximación Voronoi-Delaunay para el análisis de volumen libre, fue descrito en (Luchnikov et al., 2002), donde un diagrama Voronoi generalizado fue usado como una estructura de datos subyacente. Los bordes del diagrama Voronoi están localizados entre los objetos, y ellos son, con frecuencia, conocidos como red de Voronoi. En la Figura 3.2 se muestra un ejemplo de un diagrama de Voronoi.

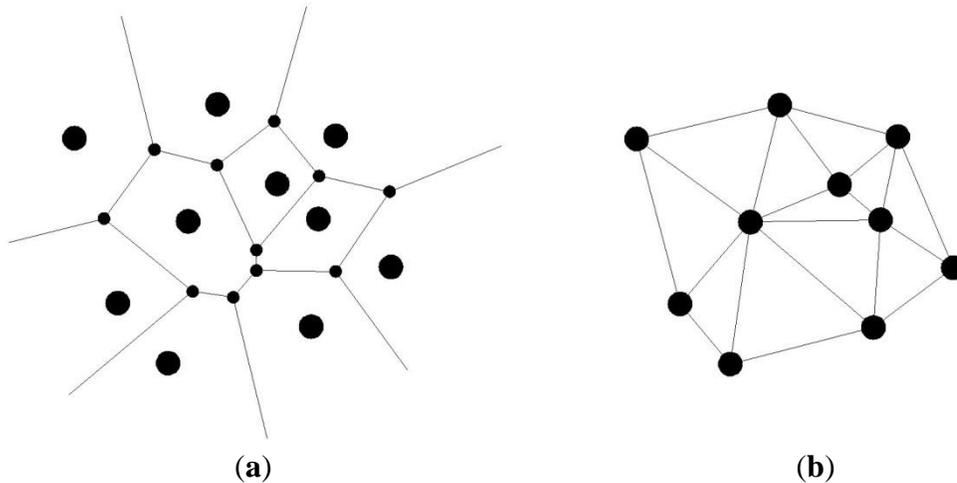


Figura 3.2 (a) Una representación de un diagrama Voronoi ordinario para un conjunto dado de sitios en el plano y (b) su correspondiente teselación de Delaunay.

Los avances recientes en los métodos matemáticos basados en la geometría para representar y caracterizar la porosidad están relacionados principalmente con los métodos de teselación de los diagramas Voronoi-Delaunay. Para información más detallada sobre matemática, consulte, por ejemplo, (Burtseva y Werner, 2015). La *teselación de Voronoi-Delaunay* se usa ampliamente para modelar estructuras, lo que permite una interpretación como un empaquetado denso de discos y

esferas. En 3D dimensión, la célula o región de Voronoi es un poliedro que circunscribe una esfera. Medvedev y Naberukhin (1987) observaron que el enfoque geométrico fundamental para describir una estructura de un sistema aleatorio de los átomos se basa en los poliedros Voronoi y en los símlices de Delaunay. En tales sistemas, un poliedro Voronoi de un átomo dado es una región espacial, todos los puntos de los cuales están más cerca del centro del átomo dado que de los centros de los otros átomos del sistema. Los intersticios dentro de un empaquetamiento forman una red continua de celdas de interconexión en un diagrama de Voronoi. Luego, la geometría de un empaquetamiento se describe matemáticamente, por las características geométricas de las celdas. La idea principal es construir una red de celdas convexas que llenen el espacio, donde cada celda contenga exactamente una esfera.

En ciencias de los materiales, un poliedro de Voronoi está directamente relacionado con la conectividad de las partículas (Figura 3.3), como la conductividad térmica o las fuerzas interparticulares, mientras que una celda de Delaunay está relacionada con la conectividad de los poros en una estructura, por ejemplo, la permeabilidad. El espacio vacío en un tetraedro de Delaunay corresponde naturalmente a un cuerpo de poro en estructuras porosas (Yang et al., 2006; Gladkikh y Bryant, 2007; Burtseva et al., 2015). Descripciones detalladas de los diagramas de Voronoi y la teselación de Delaunay se encuentran, por ejemplo, en los artículos (Okabe et al., 2000; Langetepe y Zachmann, 2006; de Berg et al., 2008). Varios algoritmos para computar diagramas de Voronoi-Delaunay son descritos en trabajos de (Aurenhammer, 1991; Okabe et al., 2000; Mostafavi et al., 2003).

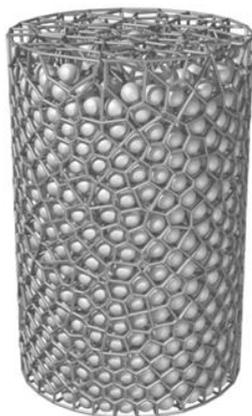


Figura 3.3 Una representación de la teselación de Voronoi-Delaunay en espacio 3D.

Estudios de las relaciones estructura-propiedad se centran principalmente en los métodos geométricos, además de la teselación y diagramas de Voronoi. Estos métodos asumen que (Paik et al., 2016):

- 1) los átomos son esferas rígidas de ciertos radios, y
- 2) la porosidad se corresponde a una región que puede ser ocupada por el centro de la partícula sin superponerse con ninguno de los átomos estructurales.

Blatov et al. (2007) presentó y justificó un mosaico natural único de tres periodos como su esqueleto, donde una baldosa es el interior de un poliedro generalizado (una jaula), que es un equivalente topológico a una esfera. Beliakov y Lim (2007) estudiaron la disposición tridimensional de los átomos en el espacio para investigar las interacciones huésped-huésped, la comprensión de las propiedades de los superconductores y las zeolitas. Los autores propusieron utilizar el Método de Ángulo de Corte Extendido (*Extended Cutting Angle Method*, ECAM), que se ilustra mediante el cálculo de la geometría molecular de los oligopéptidos.

Haranczyk y Sethian (2010) realizaron un estudio de la capacidad de una molécula para pasar a través de un laberinto químico dado, compuesto de canales y las cavidades. A diferencia de la sonda esférica habitual para modelar la molécula que atraviesa, se utilizó un "gusano molecular", que se ensambla a partir de bloques sólidos conectados por enlaces flexibles. Los autores demostraron un algoritmo Dijkstra para calcular las rutas más cortas resolviendo de manera eficiente una *ecuación de Eikonal* asociada para la función de costo. También se computó el volumen de acceso y se derivó la información de la topología del laberinto.

Por último, un grupo de autores (Willems et al., 2012; Jones et al., 2013; Pinheiro et al., 2013) desarrollaron un enfoque basado en diagramas de Voronoi para la selección automatizada y el análisis de alto rendimiento de materiales porosos. En el artículo de Willems et al. (2012), la herramienta de software Zeo⁺⁺, que usó la descomposición de Voronoi, fue desarrollada, implementada y propuesta para uso abierto. Zeo⁺⁺ incluye una versión adaptada del software Voro⁺⁺ (Rycroft, 2013), así como una serie de algoritmos y herramientas para una representación gráfica del espacio vacío y una cierta disposición de átomos en un dominio periódico.

3.3 Resumen de medios computacionales

El estudio del llenado de canales de materiales porosos con partículas esféricas se ha desarrollado gracias al avance de las capacidades de las computadoras y la creación de software especializado

para análisis moleculares. Las simulaciones de tales sistemas se basan en algoritmos de empaquetamiento.

3.3.1 Algoritmos

En esta sección, los algoritmos para empaquetamiento se clasifican en aquellos enfocados en establecer las posiciones de las esferas dentro de los canales, y aquellos algoritmos que evalúan las propiedades específicas del empaquetamiento, es decir, las propiedades de transporte de masa y de flujo. Luego se dividen en algoritmos para canales de forma regular y aquellos para una forma no regular.

Durante varios años, se presentaron una variedad de algoritmos para calcular la disposición de las esferas en espacios cerrados tridimensionales, principalmente en cubos y cilindros regulares. Estas ideas y enfoques son útiles para el desarrollo de empaquetamientos de esferas en canales de forma irregular. En 1979, Jodrey y Tory presentaron un algoritmo genérico llamado Simulación Cinética Consecutiva Probabilística-Analítica (*probabilistic-analytic consecutive kinetic simulation*, PACKS) que simulaba un asentamiento muy lento de esferas rígidas de una suspensión diluida en una caja semi infinita. En 1981, modificaron el algoritmo para obtener un empaquetamiento isotrópico y homogéneo de esferas idénticas en función de los movimientos de esferas según una función de distribución radial. Se eliminó una superposición de esferas mediante una técnica de relajación y se aumentó la densidad (Jodrey y Tory, 1981). Más tarde, en 1985, Jodrey y Tory optimizaron su algoritmo para un empaquetamiento aleatorio de esferas iguales al generar un conjunto inicial de esferas distribuidas al azar, cada una con diámetros interno y externo. Las superposiciones se eliminaron al separar las esferas y al reducir el radio exterior. Soontrapa y Chen (2013) desarrollaron una simulación MC, llamada Técnica de Búsqueda Aleatoria Adaptativa (*adaptive random search technique*, ARSET), que genera una ubicación inicial de las esferas y les permite moverse dentro de un cubo. Estaba basado en los *potenciales Lennard-Jones y Morse*. Para el caso de empaquetamientos en cilindros, Roozbahani et al. (2012) presentaron un método gravitacional innovador para examinar los valores de porosidad en diferentes contenedores rectangulares de diferentes tamaños dentro del cilindro para cancelar los efectos de la pared.

Existen algunos algoritmos que permiten el estudio del empaquetamiento de esferas en canales de formas no regulares. En la presente tesis, se presta especial atención a estos algoritmos. En

2009, Treacy y Foster establecieron un procedimiento para estimar el empaquetamiento de esferas rígidas en las estructuras de zeolitas, logrando una densidad de empaquetamiento de gases inertes y moléculas de agua en 176 tipos conocidos de zeolitas. Los autores observaron una gran diversidad de formas de poros en las zeolitas: esféricos, cilíndricos, elípticos y algunos irregulares. Luego, en 2010, Lanfrey et al. desarrollaron un modelo teórico para la tortuosidad de una hendidura empaquetada al azar con partículas idénticas. En el mismo año, Jerier et al. (2010), presentaron un algoritmo para el empaquetamiento de esferas densas y polidispersas. Es un algoritmo geométrico basado en mallas tetraédricas y, por lo tanto, puede utilizarse para cualquier geometría (generada por un software de malla). La técnica geométrica aplicada consiste en la deposición de una esfera en contacto con otras cuatro esferas no coplanares. En el artículo de Zhao et al. (2011), se aplicó un algoritmo de relajación en simulaciones numéricas para el ensamblaje de partículas no esféricas en canales en forma de tronco. En 1986, Mościński et al. desarrollaron el algoritmo de Fuerza-Segada para un empaquetamiento irregular compacto de esferas rígidas iguales dentro de límites periódicos. Se basó parcialmente en los métodos de Jodrey y Tory (1981, 1985) y en métodos de dinámica molecular, logrando un factor de empaquetamiento final de 0.65.

Además de los algoritmos enfocados en la creación del empaquetamiento de esferas, existen otros que permiten evaluar propiedades específicas del sistema de empaquetamiento. DL_POLY es un paquete molecular que ofrece una variedad de algoritmos de simulación de dinámica molecular para diferentes entornos de frontera: ninguno, cúbico, ortorrómbico, paralelepípedo, octaédrico truncado, dodecaedro rómbico y bloques (Smith y Forester, 1996). Daneyko et al. (2011) investigaron el flujo y el transporte de masa en un volumen generado por computadora; los empaquetamientos de esferas del mismo tamaño fueron generadas por un algoritmo Jodrey-Tory modificado, en contenedores con un área de sección transversal de geometría circular, rectangular o semicircular.

En el caso de los canales con geometría irregular, Chu y Ng (1989) desarrollaron un algoritmo para modelar un flujo monofásico en un tubo de forma sinusoidal. El tubo fue teselado para obtener una descripción de su morfología. La permeabilidad fractal en los poros no uniformes fue estudiada por Yu y Cheng (2002) con un modelo para un medio poroso bidisperso. En el artículo de Tao et al. (2007), se realizaron varias simulaciones numéricas basadas en el algoritmo SIMPLE para una transferencia de calor laminar y un flujo de fluido para obtener algunas características del tubo aleta-ondulado. El algoritmo PISO (Presión Implícita con Separación de Operadores)

estudia el transporte de una suspensión de partículas a través de un tubo axisimétrico corrugado, con un radio que varía sinusoidalmente a lo largo de su longitud (Issa, 1986; Hewitt y Marshall, 2010). Kou y Tan (2010) propusieron un modelo geométrico que imita el proceso físico-químico de polimerización en estructuras porosas irregulares. Fue inspirado por el modelo de agregación de coloides al azar de Schaefer y Keefer (1986). Una simulación numérica para estudiar el flujo de un fluido incompresible viscoso a través de un tubo flexible constreñido periódicamente fue desarrollada por Mukhopadhyay et al. (2011). El método *Lattice Boltzmann* (LB), propuesto por McNamara y Zanetti (1988), se usa comúnmente para simular un flujo de fluido en un medio poroso. Recientemente, Jin et al. (2016b) empleó el método LB para el estudio del efecto de una capa interfacial sobre el flujo de agua en un nanocanal de tipo throat. Wang et al. (2016) aplicó el método LB a la simulación de un flujo de micro gas en depósitos de gas de lutita, cuya geometría muestra una amplia variedad de canales con diferentes irregularidades.

La Tabla 3.2 resume las características de los algoritmos mencionados anteriormente considerando los siguientes aspectos: la geometría del canal; si el algoritmo está desarrollado para crear empaquetamiento ("S" si es el caso o "N" en el caso opuesto); si las esferas son de un mismo tamaño (mono) o si son de distintos tamaños (multi); y la metodología utilizada, es decir, método MC, MD, CFD, DEM o Teselación (*tessellation*, TES).

Tabla 3.2 Propiedades de los algoritmos revisados.

Algoritmo	Geometría del canal	Empaquetamiento	Tamaño	Metodología	Ref.
PACKS	Regular (cubo semi infinito)	S	multi	MC	(Jodrey y Tory, 1979)
ARSET	Regular (cubo)	S	mono	MC	(Soontrapa y Chen, 2013)
Empaquetamiento gravitacional de esferas	Cilindro	S	mono	MC	(Roozbahani et al., 2012)
Estructuras rígidas de zeolitas	Irregular	S	multi	MC, TES	(Treacy y Foster, 2009)
Modelo de tortuosidad para una capa fija	Irregular	S	mono	MC	(Lanfrey et al., 2010)
Empaquetamiento denso de esferas	Irregular (cualquier forma)	S	multi	DEM, TES	(Jerier et al., 2010)
Ensamble de partículas no esféricas	Irregular (tronco)	S	multi	MC	(Zhao et al., 2011)
Algoritmo Fuerza parcial	Fronteras periódicas	S	mono	MD	(Mościński et al., 1989)

DL_POLY	Regular (no aislado, cúbico, ortorrómbico, paralelepípedo, octaedro truncado, dodecaedro rómbico, losas).	N	mono multi	MD	(Smith y Forester, 1996)
Flujo monofásico	Irregular (tubo de forma sinusoidal)	N	mono	MC, MD, TES	(Daneyko et al., 2011)
Estudio de la permeabilidad fractal	Irregular (poros no uniformes)	N	multi	CFD	(Yu y Cheng, 2002)
SIMPLE	Irregular (tubos ondulados)	N	multi	MD	(Tao et al., 2007)
PISO	Irregular (Tubo axisimétrico sinusoidal corrugado)	N	multi	DEM	(Hewitt y Marshall, 2010)
Imitación del proceso de polimerización	Estructuras porosas irregulares	N	multi	MC, TES	(Kuo y Tan, 2010)
Simulación numérica de flujo viscoso	Irregular (tubo constreñido periódicamente)	N	-	MD	(Mukhopadhyay et al., 2011)
Método LB	Regular (contenedores de sección transversal con geometría circular, rectangular o semicircular.)	N	mono multi	MC, CFD	(McNamara y Zanetti, 1988)
	Irregular (nanocanal con poro tipo <i>throat</i>)	N	mono	CFD	(Jin et al., 2016b)
	Canales irregulares	N	-	CFD	Wang et al., 2016)

3.3.2 Software

En esta sección, software de simulación para empaquetamiento o análisis moleculares son estudiados. Las propiedades de los programas fueron revisadas en base al tipo de licencia, los que son de acceso abierto (open source), es decir que son libres de modificar desde el código y no tienen costo para la descarga y el uso, y los que son de propiedad o patente, cuyo desarrollador tiene los derechos sobre el software; de acuerdo a la metodología de la simulación: CFD, MC, MD, DEM y TES; sus aplicaciones y el sistema operativo para el cual se encuentra disponible.

Entre el software de acceso abierto se encuentra la herramienta GROMACS (*GRO*ninge*n M*achine for *C*hemical *S*imulation), que es un paquete computacional basado en MD; se utiliza principalmente para simulaciones de proteínas, lípidos y ácidos nucleicos (Hess et al., 2008). LAMMPS (*L*arge-scale *A*tomic/*M*olecular *M*assively *P*arallel *S*imulator) que es un programa de MD de Sandia National Laboratories (LAMMPS, 2018), entre sus capacidades está la visualización en tiempo real e interactiva de simulaciones principalmente de MD (Figura 3.4), y de DSMC para fluidos de baja densidad; se incluyen polímeros de todo átomo, moléculas orgánicas, proteínas, ADN, metales, materiales granulares, partículas elipsoidales, así como

ensambles de tipo NVE, NVT, NPT, NPH. YADE es un paquete de acceso abierto extensible para modelos numéricos discretos, centrado en DEM, permite la detección de colisiones, estableciendo interacción entre partículas YADE (2019).

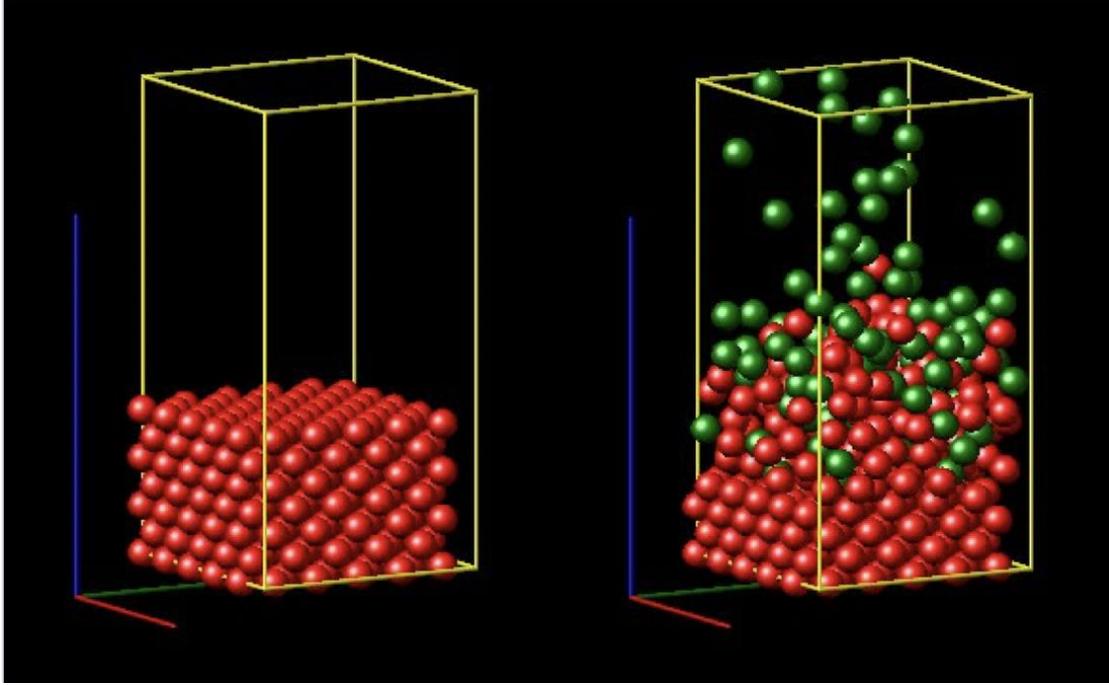


Figura 3.4 Estado inicial y final de la simulación de un proceso de deposición de esferas suaves, en LAMMPS (LAMMPS, 2018).

Zeo⁺⁺ (2017) (basado en Voro⁺⁺) identifica los materiales adecuados para una aplicación determinada, como la catálisis y la separación, a través de la selección de una base de datos de materiales. Calcula las propiedades estructurales de un material, como la abertura más grande dentro de la estructura, la sonda esférica más grande que puede atravesar la estructura, la topología de un sistema de canales y otros parámetros de interés, para que puedan compararse con las consultas de búsqueda.

Dentro del software de propiedad o patente está COMSOL Multiphysics (2019), el cual permite analizar y simular sistemas eléctricos, mecánicos, fluidos, químicos, multipropósito; contiene datos de 2500 materiales, incluidos los elementos, minerales, aleaciones metálicas, aislantes térmicos, semiconductores y materiales piezoeléctricos. DESMOND admite algoritmos que se utilizan para realizar la MD de forma rápida y precisa (Shan et al., 2005; Bowers et al. 2010), también es compatible con la configuración de simulación automatizada, que incluye cálculos

altamente complejos. MacroModel es un programa para la modelación molecular de compuestos orgánicos y biopolímeros (Mohamadi et al., 1990), simula sistemas a temperaturas finitas utilizando dinámicas estocásticas y algoritmos mixtos de MC principalmente. MAPS (*Materials And Process Simulation*) está basado en modelación molecular de microporos, estudia propiedades mecánicas y termodinámicas, absorción de gases en medios porosos, y materiales granulares. Finalmente, NAMD (*Nanoscale Molecular Dynamics*) es un programa de simulación de alto rendimiento de grandes sistemas biomoleculares; facilita el proceso de descubrimiento desde el análisis, a través del modelado, hasta la visualización del aparato molecular en células biológicas (NAMD, 2002).

Tabla 3.3 muestra las características de los distintos paquetes analizados, en base al tipo de licencia (si es de acceso abierto o de propiedad privada), la metodología en que basan las simulaciones (CFD, DEM, MC, MD, TES), si el programa permite visualizar el sistema de forma gráfica, una breve descripción de sus aplicaciones, y, por último, el sistema operativo para el cual se encuentra disponible.

Tabla 3.3 Características del software de empaquetamiento o simulación molecular.

Software	Tipo de licencia	MC	MD	CFD	DEM	TES	Visualización	Áreas de aplicación	Sistema operativo
GROMACS	Acceso abierto	+	+	-	-	-	-	Simulaciones de proteínas, lípidos y ácidos nucleicos. Energía libre (de unión, solvatación, interacción), coeficientes de difusión, viscosidad, velocidades de reacción, propiedades de transición de fase. Condiciones de frontera periódicas.	GNU/Linux, macOS, Windows
LAMMPS	Acceso abierto	+	+	-	+	-	+	Visualización en tiempo real. MD interactivo. DSMC para fluidos de baja densidad. Polímeros, moléculas orgánicas, proteínas, ADN, metales, materiales granulares, partículas elipsoidales. Sistemas NVE, NVT, NPT, NPH. Restricciones de cuerpo rígido.	Linux, OS X, Windows
YADE	Acceso abierto	-	+	-	+	-	+	Materiales granulares. Condiciones de frontera periódicas. Detección de colisiones, integración de movimientos. Compatible con Python, OpenFOAM, COMSOL.	Linux
Zeo++	Acceso abierto	-	-	-	-	+	+	Calcula las propiedades estructurales de un material, la topología de un sistema de canales y otros parámetros de interés.	Linux, Mac OS, Windows
COMSOL	Propiedad privada	+	-	+	-	-	+	Áreas de aplicación: Eléctrica, Mecánica, Fluida, Química, Multipropósito e Interfaz. Contiene datos para: minerales, aleaciones metálicas, aislantes térmicos, semiconductores y materiales piezoeléctricos. Compatible con Matlab, Inventor, ProE, CATIAv5, Solidworks, AutoCAD, CReo.	Linux, Windows
DESMOND	Propiedad privada	+	+	-	-	-	+	Soporta la configuración de simulación automatizada. Cálculos altamente complejos de perturbación de energía libre (<i>Free Energy Perturbation</i> , FEP). Simulaciones de MD multietapas.	Linux
MACROMODEL	Propiedad privada	+	+	-	-	-	+	Calcula los cambios de energía libre utilizando el método de perturbación de energía libre y un módulo de análisis (MINTA).	AIX, Linux, macOS, Windows
MAPS	Propiedad privada	+	+	-	-	-	+	Modelación molecular de microporos, propiedades mecánicas y termodinámicas, absorción de gases en medios porosos, y materiales granulares	Linux, Windows
NAMD	Propiedad privada		+	-	-	-	+	Código de dinámica molecular paralela para simulación de alto rendimiento de grandes sistemas biomoleculares. Visualización del aparato molecular en células biológicas.	Linux, macOS, Unix, Windows

3.4 Conclusiones del capítulo

Aunque el tema de empaquetamiento de esferas se ha desarrollado por varios años, éste sigue teniendo vigencia debido a la gran cantidad de aplicaciones en distintas áreas de la ciencia. En el capítulo anterior se destacó la existencia e importancia de canales con geometrías irregulares como medios porosos, con la singularidad de poseer una sección transversal redonda. El llenado de canales en estos medios con partículas de un material puede interpretarse en términos de un empaquetamiento de esferas en un espacio limitado, el cual es un problema computacional estudiado intensivamente debido a su importancia teórica y práctica.

Las estructuras de empaquetamiento con esferas de un mismo tamaño son modelos apropiados para el estudio de propiedades de un material, ya sea en estado de equilibrio y en estado crítico en el punto de transición entre dos fases para diversos materiales granulares, entre otros. Estos modelos de empaquetamiento de esferas se clasifican en base a la naturaleza de la esfera, en dos tipos: aquellos para cuerpos blandos, y los de cuerpos rígidos. Se revisaron los distintos métodos convencionales que existen para el modelado de estructuras porosas, así como los algoritmos y herramientas computacionales desarrollados para abordar el tema.

A pesar de la existencia de software y algoritmos, no es posible abordar los canales de forma irregular con tales herramientas actuales; de ahí la importancia de desarrollar nuevas herramientas de análisis que permitan estudiar sistemas porosos integrados por canales de geometrías irregulares para ser llenados con esferas rígidas.

Capítulo 4

Empaquetamiento de esferas en canales de forma irregular con una sección transversal redonda

4.1 Modelación de forma de canal

La importancia del estudio de los canales porosos irregulares radica en un gran número de aplicaciones y áreas en las que aparecen estas geometrías, además del hecho de que solo unos pocos algoritmos se centran en el empaquetamiento de esferas en este tipo de tubos.

Los canales porosos de las geometrías complejas, que se han detectado a partir del análisis de la literatura relevante, y que se han resumido en la Tabla 2.1 del Capítulo 2 de esta tesis, se suelen descomponer en figuras más simples, llamadas *patrones*. Por ejemplo, un poro en forma de botella se interpreta como la unión de una esfera truncada con un cilindro. Al realizar un análisis de todos los canales mencionados en la Tabla 2.1, se localizaron *cinco patrones* que, cuando se repiten o concatenan, generan *todas las formas* de poros de las geometrías tanto simples, como las complejas, encontradas en la literatura. Estos patrones son: tronco (*frustum*), esfera truncada (*truncated sphere*), tubo con radio sinusoidal de variación gradual (*tube with sinusoidal gradually-varying radius*), tubo con radio sinusoidal sin variación (*tube with sinusoidal non-varying radius*) y cilindro inclinado (*tilted cylinder*) (Figura 4.1).

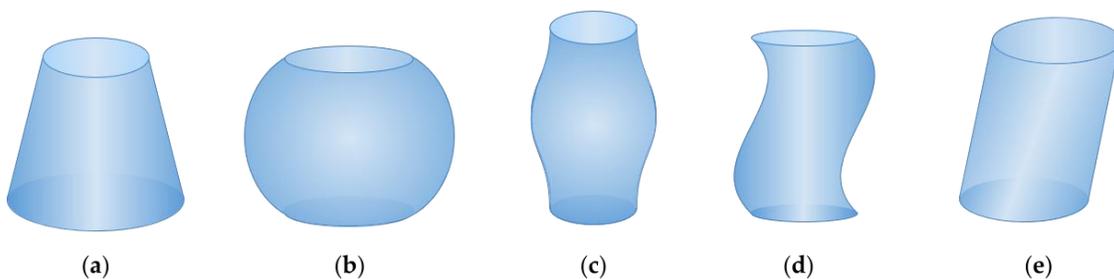


Figura 4.1 Patrones del canal: (a) Tronco, (b) Esfera truncada, (c) Tubo con radio sinusoidal de variación gradual, (d) Tubo con radio sinusoidal no variable, y (e) Cilindro inclinado.

Los patrones de los canales considerados tienen una sección transversal circular en el plano x - y y su altura se extiende en la dirección z . Las formas se clasifican en dos tipos, de acuerdo con el

tamaño de la sección transversal: (1) radio variable o (2) radio fijo. Se supone que las formas con un radio variable son *axisimétricas* con respecto al eje z , lo que se modela matemáticamente a través de una función en z (consulte Figura 4.1, patrones **a**, **b** y **c**). La función $f(z)$ que se utiliza para ajustar las curvas al contorno deseado, puede ser *lineal*, *circular*, *sinusoidal* o *polinomial*. Mediante la rotación de la función $f(z)$ alrededor del eje z , se crea un *canal asimétrico*. Las formas con un radio fijo son simétricas con respecto al *eje del tubo*. Estos se interpretan como una *pila de monedas* (cilindros delgados regulares), cuyo eje ha adquirido un comportamiento *sinusoidal*, *polinómico* o *zigzag recto* (consulte la Figura 4.1, patrones **d** y **e**).

Tabla 4.1 muestra las características geométricas de cada patrón: (1) la función $f(z)$ que modela el contorno del canal, (2) la distancia d entre un punto de coordenadas $(x-y)$ y el centro de la sección transversal redonda, y (3) el volumen V del patrón.

Tabla 4.1 Geometría del patrón.

No.	Patrón de forma	$f(z)$	d	V
(a)	Tronco	$\left(\frac{R_{\max} - R_{\min}}{L}\right)z + R_{\min}$	$\sqrt{x^2 + y^2}$	$\pi \int_0^L [f(z)]^2 dz$
(b)	Esfera truncada	$\sqrt{R_{\max}^2 - \left(z - \sqrt{R_{\max}^2 - R_{\min}^2}\right)^2}$	$\sqrt{x^2 + y^2}$	$\pi \int_0^L [f(z)]^2 dz$
(c)	Tubo con radio sinusoidal de variación gradual	$\left(\frac{R_{\max} - R_{\min}}{2}\right)\left(1 + \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right)\right) + R_{\min}$	$\sqrt{x^2 + y^2}$	$\pi \int_0^L [f(z)]^2 dz$
(d)	Tubo con radio sinusoidal no variable	$A \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) + R$	$\sqrt{x^2 + [y - f(z)]^2}$	$\pi R^2 L$
(e)	Cilindro inclinado	$(\tan \theta)z, \quad \forall \theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right)$	$\sqrt{x^2 + [y - f(z)]^2}$	$\pi R^2 L$

Aunque un cilindro, un cono y una esfera son figuras de una geometría regular, estos se modelan con las fórmulas indicadas en la Tabla 4.1. Un *cilindro regular* se obtiene mediante el modelo de un cilindro inclinado, si el valor del ángulo de inclinación θ es igual al 0. En el caso de un *cono completo*, el modelo de tronco se toma con $R_{\min} = 0$. Lo mismo aparece para una *esfera*, considerando el modelo de esfera truncada. Además, se puede usar una función polinomial para modelar algunas otras formas de geometría irregular en lugar de curvas sinusoidales.

Los patrones analizados previamente nos permiten crear una gran variedad de canales a través de dos mecanismos: (1) con una *extensión periódica*, (2) con una *concatenación de patrones*, así como con una *combinación de ambos*.

Una extensión periódica es la repetición de un patrón, permitiendo algunas modificaciones como la orientación o el tamaño. Algunas extensiones representan la repetición de un patrón con la misma forma y tamaño, por ejemplo, una repetición de un patrón de tronco conectado directamente, como muestra un modelo utilizado en la Referencia (Smith et al., 1931). Las extensiones periódicas también se crean con reflejos especulativos de patrones, por ejemplo, dos troncos concatenados por diámetros más pequeños forman un canal en forma de reloj de arena, como en el documento de Referencia (Tang y Kim, 2014). En la literatura, la conexión de un cilindro regular y un tronco o esfera tallada forma un canal llamado botella de tinta o cuello de botella. La concatenación de patrones nos permite unir dos o más patrones para obtener nuevas formas, por ejemplo, un tubo de esfera a cilindro (Bolton, 2006), una combinación de un tronco con un cilindro regular, llamado embudo (Li et al., 2004), o tubos esfera-al-cilindro, entre otros. Un tercer tipo de extensión es la extensión periódica de una concatenación, que consiste en la repetición de un patrón concatenado un número finito de veces; los ejemplos más representativos son la repetición de combinaciones de cilindros de diferentes tamaños (Adzumi, 1937; Tseng et al., 2016; Berli et al., 2017).

Estos patrones y extensiones son utilizados para el desarrollo de un algoritmo de encapsulación, que se presenta en la siguiente sección.

4.2 Algoritmo de empaquetamiento basado en *fcc*

El algoritmo heurístico que se presenta a continuación nos permite acomodar esferas rígidas del mismo tamaño (*monosized*) (Ungson et al., 2018a), consideradas como cuerpos que no representan una carga eléctrica, y no pueden traslaparse (*overlap*) entre sí (Haile, 1992) en canales de forma irregular intentando depositar un número máximo posible de esferas y de tal manera maximizar el espacio ocupado por las esferas, llamado la fracción de empaquetamiento o *factor de empaquetamiento atómico* (*atomic packing factor*, APF). Se restringen las formas de los canales a los canales con una sección transversal redonda y sus paredes crean un cilindro, así como diferentes figuras como un cono, ya sea completo o truncado, una combinación de secciones cilíndricas de

diferentes diámetros, formas de cuello de botella, cilindros inclinados, tubos redondos con paredes sinusoidales u onduladas, así como sus extensiones y combinaciones.

El algoritmo de empaquetamiento propuesto comienza con la asignación de las coordenadas iniciales x - y - z a cada esfera, de acuerdo con la regla fcc ; las esferas se depositan en cuatro posiciones diferentes dentro de una *celda unitaria fcc*, que se proyectan a lo largo de los ejes x , y , y z con las siguientes coordenadas $(0, 0, 0)$, $(0, -a/2, a/2)$, $(a/2, 0, a/2)$, y $(a/2, -a/2, 0)$, respectivamente (Figura 4.2) (Haile, 1992). El tamaño a del borde de la celda unitaria se asigna para ser $a = 2\sqrt{2}r$, con el fin de colocar las esferas lo más cerca posible entre sí.

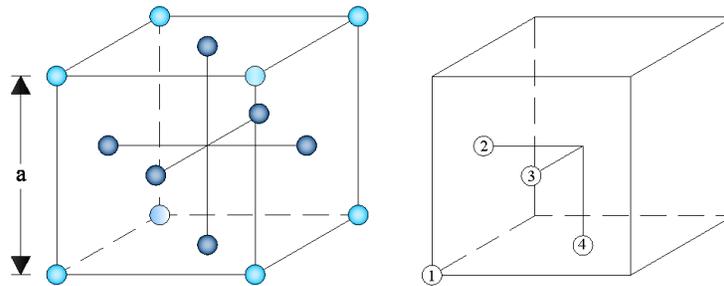


Figura 4.2 La celda unitaria fcc .

Las primeras esferas se crean en la parte inferior del canal y su depósito finaliza cuando ya no es posible agregar una esfera más en la parte superior del canal. Una generación de esferas fuera del canal no está permitida por medio de las siguientes restricciones:

1. El radio de la sección transversal varía en función de $f(z)$, según la geometría del canal: cilindro, tronco, esfera troncada, canal sinusoidal, etc.
2. Las coordenadas x - y de cada esfera se seleccionan dentro del círculo descrito por la ecuación $x^2 + y^2 = [f(z)]^2$.
3. Los valores de la coordenada z deben pertenecer a la región $r \leq z \leq L - r$.

En Figura 4.3a se muestra el resultado de este primer paso del algoritmo.

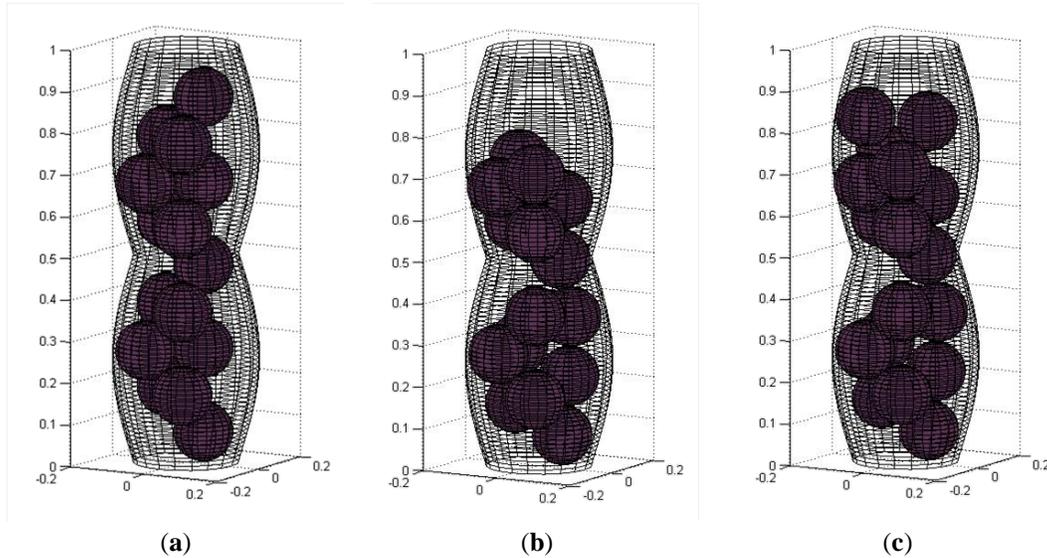


Figura 4.3 Resultados de la simulación de empaquetamiento de esferas para un canal ondular limitado con $D_{\max} = 0.35$, $D_{\min} = 0.25$, $r = 0.07$: (a) la disposición no aleatoria de *fcc* ($N = 15$ esferas, $APF = 30.76\%$), (b) después de los procedimientos de agitación (*shaking*) y gravedad (*gravity*), y (c) empaquetamiento final, se agregaron esferas adicionales ($N = 17$ esferas, $APF = 34.87\%$).

Por las restricciones anteriores, el volumen de una esfera que se interseca con la pared no se incluye en los cálculos. Los procedimientos de agitación y gravedad consisten en simulaciones de movimientos similares a *movimientos brownianos* aleatorios, ver, por ejemplo (Burada et al., 2008) aplicados a la configuración inicial para satisfacer dos propósitos:

1. Aleatorizar la estructura para el re-acomodación de las esferas de una manera más natural y aprovechar el espacio libre dentro del canal.
2. Liberar el espacio en la parte superior del canal y agregar nuevas esferas para aumentar la fracción de empaquetamiento APF si es posible.

El seguimiento de las esferas (*sphere tracking*) es un recorrido aleatorio (*random walk*), debido a su naturaleza aleatoria cuando se selecciona el nuevo movimiento de cada esfera (Lee et al., 2012):

- El arreglo inicial de las esferas resulta en un llenado más denso en el centro del canal; sin embargo, en los alrededores inmediatos de la pared hay muchos espacios vacíos. El procedimiento de agitación (*shaking*) propuesto nos permite designar nuevos valores de las coordenadas x - y para cada esfera que resultan del movimiento de las esferas a través de estos

vacíos, generando cavidades en las que esferas pueden moverse más tarde. Los movimientos se simulan a lo largo de una línea radial horizontal que pasa por el centro de la sección transversal y un punto que contiene las coordenadas x - y actuales de la esfera; se determina la distancia b entre el centro de la esfera y la pared del canal, y se obtiene un número aleatorio p bajo la condición $0 < p < b - r$. Luego, la esfera se mueve por la distancia p desde su posición anterior sobre la línea radial, recibiendo los nuevos valores de las coordenadas x - y .

- Análogamente, el procedimiento de gravedad (*gravity*), realiza movimientos descendentes verticales aleatorios para asignar nuevos valores a la coordenada z . Se determina la distancia entre el centro de la esfera y la parte inferior del contenedor, es decir, la coordenada anterior del z de la esfera z_{old} ; luego, se genera un número aleatorio, que será la nueva coordenada z_{new} , bajo la condición $r < z_{new} < z_{old}$. La esfera se mueve verticalmente hacia abajo; mientras que las coordenadas x - y siguen siendo las mismas.

Los *criterios para aceptar una nueva posición* para los dos procedimientos son:

1. la esfera está dentro del canal y
2. no se interseca con otra esfera o con la pared.

Figura 4.3b muestra el embalaje generado obtenido después de estos movimientos.

Después de aplicar los procedimientos de agitación y gravedad, puede formarse un espacio libre en la parte superior del canal, por lo que es posible agregar esferas para aumentar el factor de empaquetamiento. La deposición de nuevas esferas se realiza de una manera aleatoria, asignando los valores a las coordenadas x - y - z de acuerdo con las siguientes restricciones:

1. $z \in [z_{max}, L - r]$, donde z_{max} es la coordenada z de la esfera que se ubica en la superior posición en el canal.
2. $(x, y) \in [-(f(z) - r), (f(z) - r)]$; la asignación de las coordenadas x - y se repite hasta que se deposita una nueva esfera dentro del círculo de la sección transversal.

El efecto de la aplicación de los procedimientos de agitación y gravedad se presenta en Figura 4.3c. El tiempo de procesamiento para obtener los resultados mostrados en la Figura 4.3c fue 1.045126 seg, el mejor tiempo obtenido para el modelo de canal ondulado presentado.

Para encontrar la porosidad o el valor de la fracción vacía, el algoritmo realiza los siguientes pasos:

1. El volumen del contenedor se calcula en función de la simetría del canal. Si el contenedor es un canal axisimétrico, el volumen se obtiene con la integral

$$V = \pi \int_0^L [f(z)]^2 dz, \quad (4.1)$$

Para calcular el volumen de los canales tortuosos o los canales con un eje distorsionado, el volumen se proporciona de acuerdo con el *Principio de Cavalieri*, ver, por ejemplo (Eves, 1991):

$$V = A_a L = \pi R^2 L, \quad (4.2)$$

2. Una vez que se ha calculado el valor del volumen, el APF del empaquetamiento para las N esferas viene dado por

$$APF = \left(\frac{N \times V_{\text{sphere}}}{V} \right) \times 100\%, \quad (4.3)$$

3. Finalmente, se obtiene la *porosidad* o la *fracción del vacío* φ , que es el complemento del APF, ya que representa el tamaño del espacio vacío en el contenedor:

$$\varphi = \left(\frac{V_{\text{void}}}{V} \right) \times 100\% = (100 - APF)\%, \quad (4.4)$$

El diagrama de flujo del algoritmo se presenta en Figura 4.4.

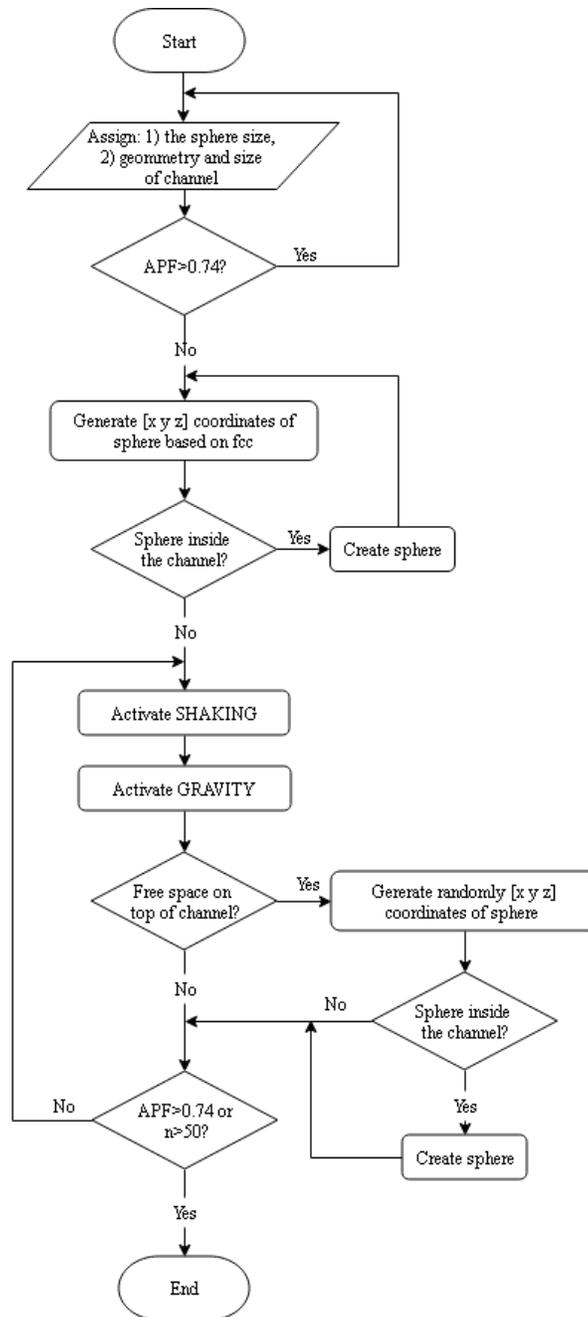


Figura 4.4 Diagrama de flujo del algoritmo.

4.3 Experimento computacional

Una verificación del algoritmo se realizó para un canal simétrico sinusoidal. Las simulaciones numéricas para diferentes canales de este modelo se realizaron en el ambiente de software MATLAB®. Las especificaciones de la computadora utilizada son: procesador AMD A10 y una memoria RAM de 16 GB, 800 MHz.

La fracción del empaquetamiento fue analizada en un canal con los siguientes parámetros:

- Altura $L = 5\pi$;
- Diámetro máximo del cilindro $D_{\max} = 5$ unidades;
- Período de sección transversal $l = 2\pi$;
- El diámetro mínimo del cilindro D_{\min} se obtuvo desde la razón D_{\min}/D_{\max} ;
- El diámetro de las esferas se consideró para diferentes porcentajes de D_{\min} (de 5 a 95%).

Figura 4.5 muestra una comparación de los resultados para la fracción de empaquetamiento en nueve canales con diferentes valores de la razón D_{\min}/D_{\max} . Se anota que se logra la máxima eficiencia del empaquetamiento para los tamaños de esfera pequeños. Los diagramas muestran los tamaños de la esfera a lo largo del eje x en orden descendente y los valores de fracción de empaquetamiento en % a lo largo del eje y .

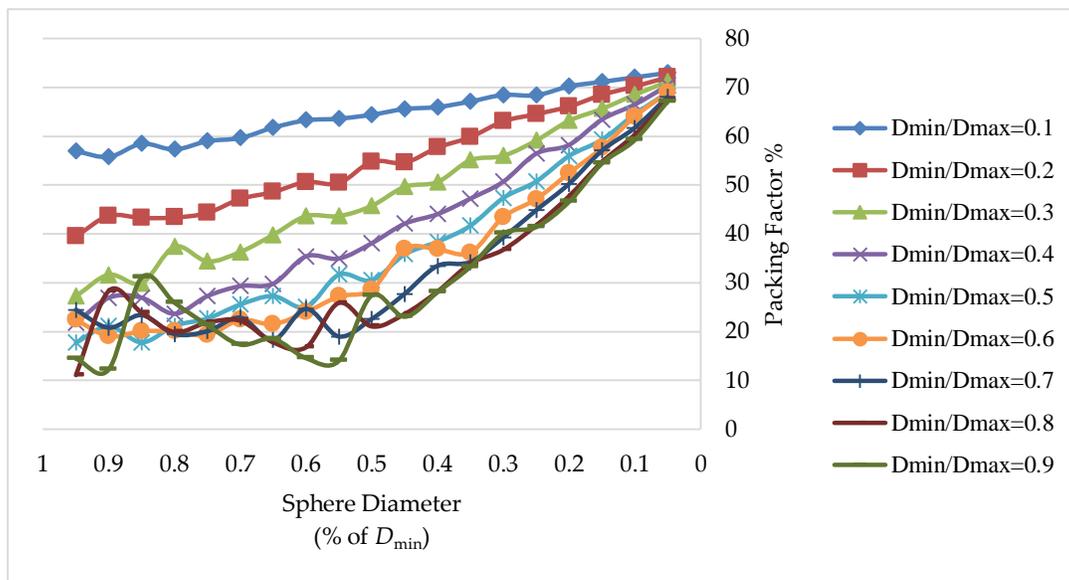


Figura 4.5 Incremento de los valores de la fracción del empaquetamiento en canales sinusoidales y un eje simétrico para razones D_{\min}/D_{\max} .

En el canal, la estructura inicial está ordenada y es lo más densa posible, por lo tanto, una esfera se mueve si hay un espacio libre o un espacio en la proximidad de la pared del canal formado por la interposición de las celdas fcc y la curvatura de la pared del canal. Si este espacio es insuficiente para realizar movimientos debido a un ajuste preciso de un fcc a la forma del canal, el movimiento de las esferas es deficiente para lograr una reubicación. Esto ocurre típicamente cuando $R/r \gg 1$,

es decir, el diámetro del recipiente es significativamente mayor que el diámetro de la esfera. En todos los casos, la fracción de empaquetamiento alcanzó al menos 0,67 (para los valores de diámetros de esfera de $5\% D_{\min}$ o menores), que es superior a una densidad de un empaquetamiento aleatorio. Esto significa que la estructura no se vuelve completamente aleatoria, incluso si las esferas existentes cambian de posición y se introducen otras nuevas.

Estos resultados pueden obtenerse en un canal real si su tamaño y el tamaño de las esferas satisfacen las características descritas en la simulación. La fracción de empaquetamiento máxima fue de 73.01% para un contenedor con una razón $D_{\min}/D_{\max} = 0.1$ y un tamaño de esfera de $5\% D_{\min}$, obtenido durante 345,600 s para depositar 12,847,832 esferas, sin procedimientos de agitación y gravedad. Se obtuvo un aumento en la fracción de empaquetamiento después de aplicar procedimientos de agitación y gravedad solo para esferas de diámetros mayores al $50\% D_{\min}$. Con la aplicación de procedimientos de movimiento no se logra un aumento de la densidad cuando el tamaño de las esferas es muy pequeño porque no hay espacio al que estos pueden moverse debido a la alta densidad de empaquetamiento alcanzada. El algoritmo muestra un comportamiento similar para otras formas y tamaños de canales.

Algunas imágenes del modelo simulado con $D_{\min}/D_{\max} = 0.5$ y un tamaño de esfera de $40\% D_{\min}$ se muestran en Figura 4.6. Es importante mencionar que las dimensiones del canal y de la esfera se normalizaron para obtener las imágenes usando la función Cilindro en MATLAB®.

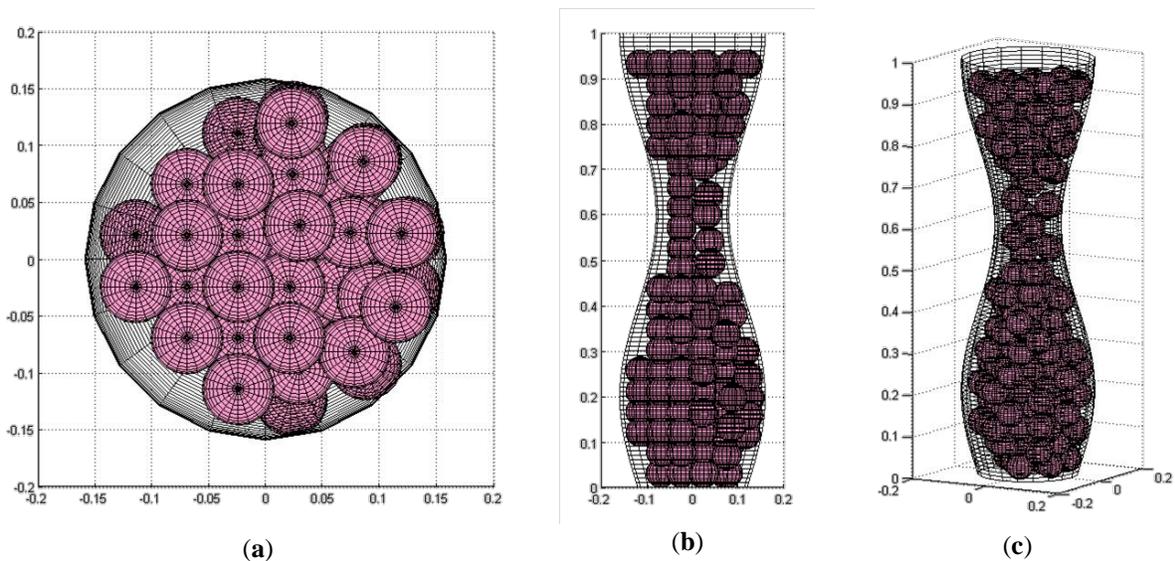


Figura 4.6 Modelo de un canal simétrico sinusoidal: (a) en el plano x - y , (b) plano x - z , y (c) plano x - y - z , después de los procedimientos de agitación y gravedad ($N = 145$ esferas, $APF = 38.37\%$).

La eficiencia de las simulaciones se evalúa por la fracción de empaquetamiento alcanzada en los canales y por el tiempo de procesamiento utilizado. El diagrama de Figura 4.7 muestra una comparación entre el factor de empaquetamiento de la configuración inicial *fcc* y el factor de empaquetamiento obtenido después de aplicar los procedimientos de agitación y gravedad, según el modelo presentado en la Figura 4.6. Figura 4.8 muestra la comparación en términos de tiempos de procesamiento. Cuando se aplicaron los procedimientos de agitación y gravedad, el tiempo de procesamiento para los empaques con esferas de diámetros menores al 50% D_{\min} fue muy alto, mientras que no se obtuvo un aumento en la fracción de empaquetamiento.

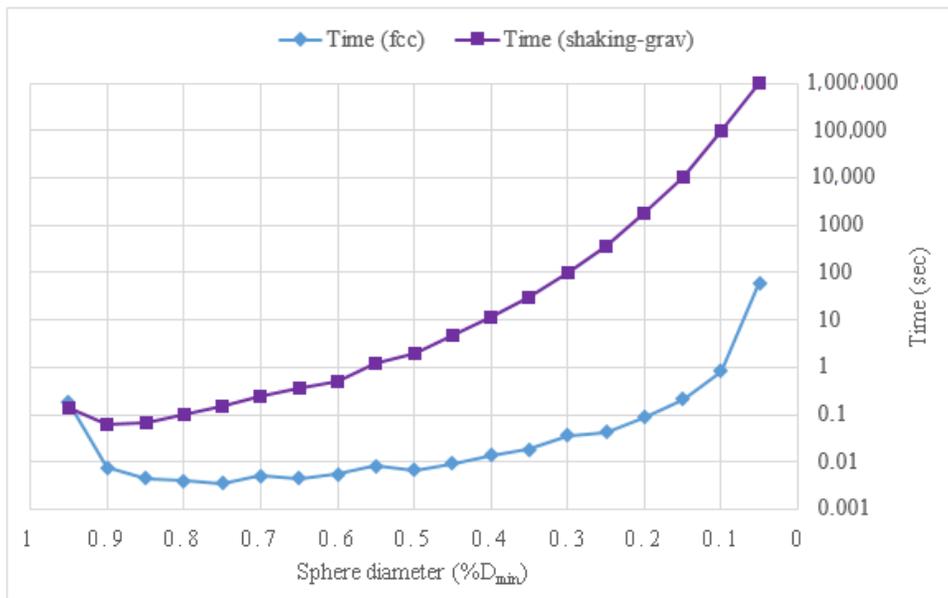


Figura 4.7 Comparación del tiempo de procesamiento en el modelo de un canal asimétrico sinusoidal con $D_{\min}/D_{\max} = 0.5$.

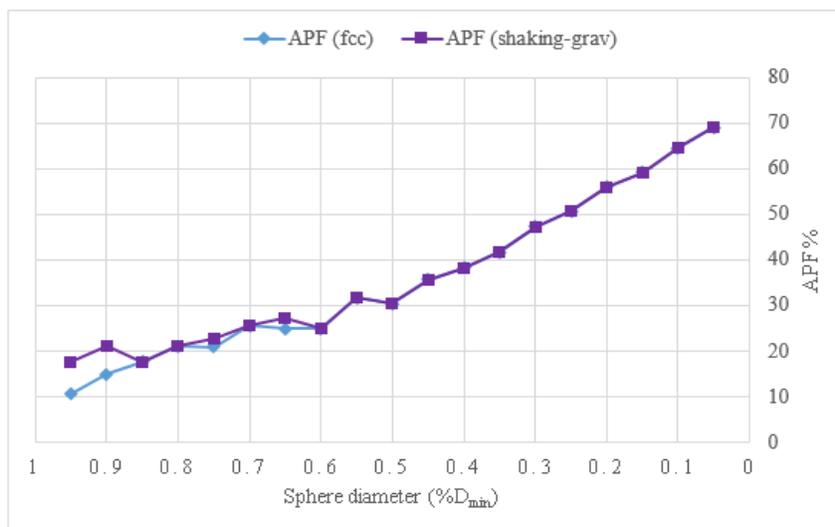


Figura 4.8 Comparación del APF en el modelo de un canal simétrico sinusoidal con $D_{min}/D_{max}=0.5$.

4.4 Conclusiones del capítulo

Se identificaron cinco patrones básicos de canales de forma irregular con una sección transversal circular en estudios de diferentes propiedades de materiales porosos, lo que nos permitió crear un gran número de canales de forma irregular mediante extensiones y concatenaciones de estos patrones. El estudio de distintos algoritmos en el capítulo 3, relacionados al empaquetamiento de esferas, permitió formular un enfoque, que incluye una descripción matemática de la forma del receptor y un nuevo algoritmo heurístico para la encapsulación de esferas congruentes, basado en una configuración inicial con una estructura *fcc* y la aplicación posterior de procedimientos de agitación y gravedad para recibir estructuras más densas y naturales.

Con el algoritmo propuesto se evaluó el factor de empaquetamiento en canales de forma irregular. Dado que la información sobre la porosidad, o factor de empaquetamiento, en los canales de forma irregular no se encontró en la literatura, no fue posible comparar los resultados de este algoritmo con otros estudios. Sin embargo, se obtuvieron resultados aceptables para el modelo de canal simétrico sinusoidal. El experimento consistió en la evaluación de nueve canales con diferente razón D_{min}/D_{max} , alcanzando una fracción de empaquetamiento de al menos 0.67 (para los valores de diámetros de esfera de $5\%D_{min}$ o menores), que es superior a una densidad del empaquetamiento aleatorio. La fracción de empaquetamiento máxima obtenida fue de 73.01% para un contenedor con la razón $D_{min}/D_{max} = 0.1$ y el tamaño de esfera $5\%D_{min}$, que está muy cerca a la densidad de empaquetamiento máxima de 74.04%. Para diámetros de esfera de $50\%D_{min}$ o más,

fue posible aumentar el factor de empaquetamiento después de aplicar movimientos de agitación y gravedad. Para las pequeñas dimensiones de una esfera, el *APF* se mantuvo estable y el tiempo de procesamiento alcanzó valores muy altos, cercanos a una estructura aleatoria.

Las moléculas o átomos de un material real no son esferas ideales; el desarrollo del modelo requiere la consideración de una forma refinada de las partículas, las cuales siempre muestran distorsiones y conducen a la consideración de formas elipsoidales de los poros y las partículas (Donev et al., 2005; Birgin y Lobato, 2018). Sin embargo, se consideraron las partículas esféricas para simplificar el algoritmo de simulación. En una simulación más realista, las partículas esféricas pueden considerarse, en lugar de los elipsoides, como esferas circunscritas en los elipsoides, siendo el radio de la esfera igual a la distancia máxima desde el centro hasta la superficie más alejada del elipsoide. Un ejemplo de un caso real del empaquetamiento de una esfera en un canal estrecho es la adsorción de moléculas monoatómicas de gases inertes en las zeolitas, ver por ejemplo (Jameson et al., 1996).

Capítulo 5

Método de Dinámica Molecular en la investigación de la estructura de material

5.1 Simulación de llenado de canales cilíndricos

La MD proporciona una metodología para el modelado microscópico detallado a nivel molecular, que se está convirtiendo en una herramienta indispensable tanto para los estudios fundamentales como para la investigación aplicada. Hoy en día, la MD se aplica ampliamente en Física, Química, Bioquímica y Ciencias de los materiales, estudiando el comportamiento de varios tipos de sólidos, líquidos y gases. Aplicaciones de la MD en el campo de la micro y nanofluídica abarcan diversos temas, tales como estructuras eléctricas, flujo electroosmótico, interacciones entre líquidos, macromoléculas, entre otras.

MD es un tipo de simulación molecular computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman, mediante las *ecuaciones del movimiento de Newton o Hamilton*. Operacionalmente, es un método para generar las trayectorias de un sistema compuesto de N partículas por integración numérica directa de las ecuaciones de movimiento (Scior y Lozano-Aponte, 2014).

El modelado con MD se divide en dos grandes tareas: desarrollar un modelo adecuado para el problema en cuestión y aplicar la dinámica molecular a ese modelo. En el desarrollo del modelo, se establecen las ecuaciones de movimiento que se van a utilizar, ya sean basadas en dinámica Newtoniana o en la Hamiltoniana, así como el modelo para el análisis de las colisiones entre moléculas y con su entorno. La tarea de simulación se divide a su vez en dos tareas: resolver las ecuaciones de movimiento para generar trayectorias moleculares y luego analizar esas trayectorias para las propiedades de interés.

Así, una modelación a escala molecular consta de tres pasos principales:

- 1) el desarrollo de un modelo,
- 2) el cálculo de trayectorias moleculares (simulación) y
- 3) el análisis de esas trayectorias para obtener valores de las propiedades.

Un esquema general de modelado con un método de MD se presenta en la Figura 5.1.

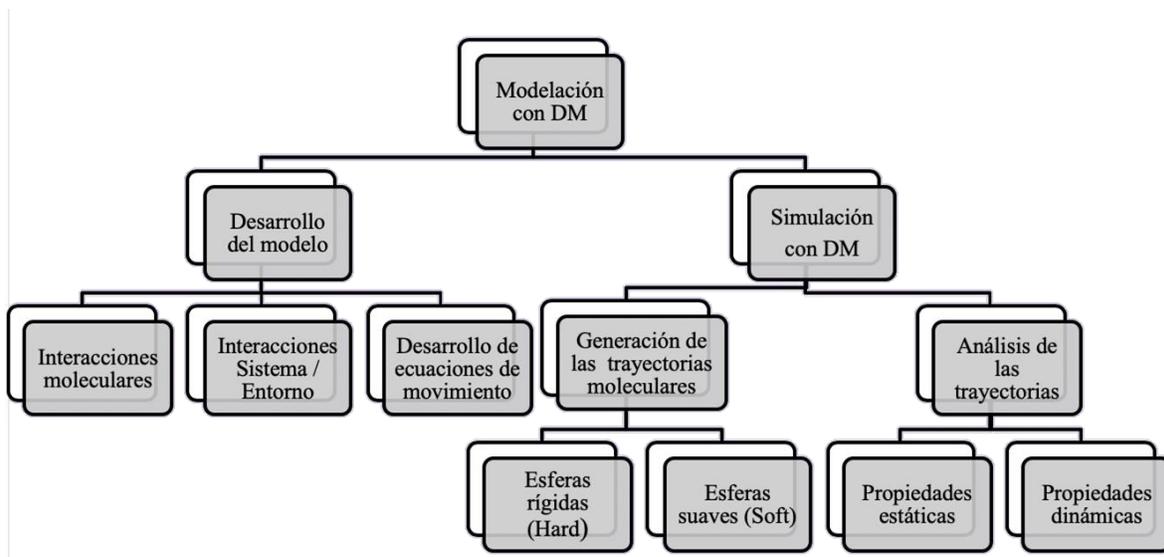


Figura 5.1 Jerarquía de los principales pasos de la modelación con MD (Haile, 1992).

Todo algoritmo MD se aplica a un sistema gran canónico NVT, es decir, con N partículas esféricas rígidas, en un volumen definido V y a una temperatura constante T . Para la generación de las trayectorias de las partículas se emplea la dinámica Newtoniana o la Hamiltoniana, es más común encontrar simulaciones basadas en la primera.

En la dinámica Newtoniana, el movimiento de traslación de una molécula i es causado por una fuerza externa, que es directamente proporcional a la masa molecular y a la aceleración que lleva el cuerpo:

$$\mathbf{F}_i = m\ddot{\mathbf{r}}_i, \quad (5.1)$$

La energía cinética E_k se calcula como el trabajo requerido para mover una molécula desde el reposo hasta la obtención de la velocidad $\dot{\mathbf{r}}$:

$$E_k = \frac{1}{2} m\dot{\mathbf{r}}^2. \quad (5.2)$$

Las fuerzas y las posiciones cambian con el tiempo en la función proveniente de la segunda ley de Newton, existen otras funciones que son constantes en el tiempo, como la Hamiltoniana \mathcal{H} . Para un sistema aislado, la \mathcal{H} toma la forma:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + u(\mathbf{r}^N) = E, \quad (5.3)$$

aquí, el momento \mathbf{p}_i de la molécula i está definido en términos de su velocidad por:

$$\mathbf{p}_i = m\mathbf{r}_i^{\dot{}} \quad (5.4)$$

además la energía total E combina las energías potencial \mathcal{U} y cinética de las moléculas.

El método de MD está constituido por tres etapas principalmente:

- **Inicialización.** En esta etapa se genera la estructura inicial, creando de acuerdo a la estructura *fcc*, la posición de las esferas rígidas dentro del cilindro. Además, se asigna las velocidades de cada partícula de acuerdo a la *distribución de Maxwell*, haciendo que el sistema esté en equilibrio.
- **Equilibrio.** Una de las principales características de MD es que, sin importar la estructura inicial, los resultados de la simulación deben ser estadísticamente iguales. En esta etapa las partículas se mueven indefinidamente hasta que la estructura se desordena, esto es medido a través del parámetro λ .
- **Producción.** En esta última etapa, las propiedades del sistema son calculadas en base a las colisiones.

La Figura 5.2 muestra el diagrama de flujo para el algoritmo MD.

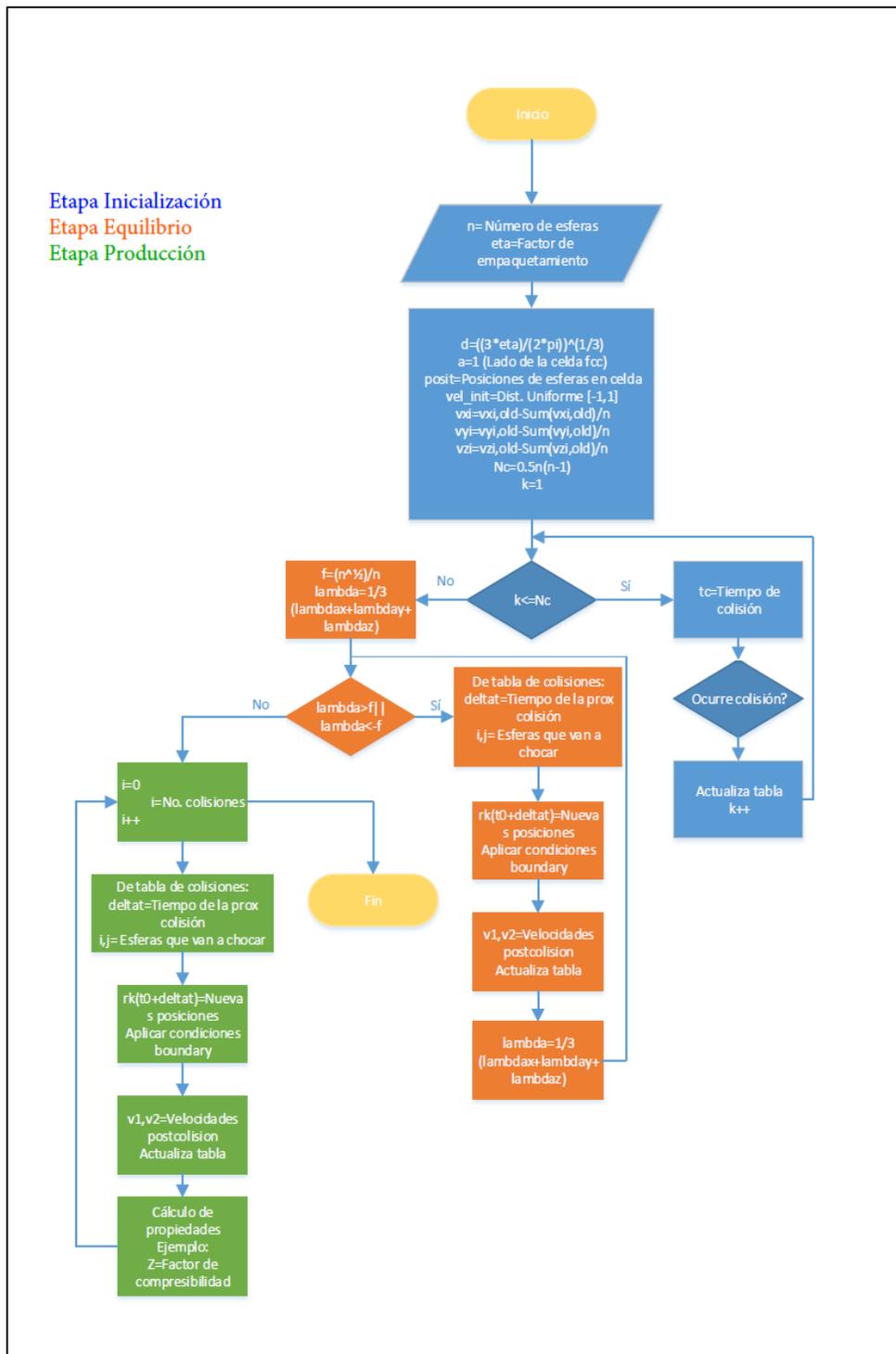


Figura 5.2 Diagrama de flujo para la simulación de esferas rígidas.

5.1.1 Inicialización

Una forma eficiente de iniciar una simulación es tomar las posiciones iniciales desde el fin de una ejecución anterior; sin embargo, esto no es posible en algunos casos: si se cambia la cantidad de partículas en el sistema o si no se cuenta con una simulación previa. La alternativa habitual es ubicar las posiciones de las moléculas en una estructura de red regular, preferiblemente la estructura en la que cristaliza la sustancia de interés. Las simulaciones de sustancias monoatómicas se inician convencionalmente a partir de una red *fcc* (ver Figura 4.2) (Haile, 1992).

Como parte de la Inicialización, es necesario asignar velocidades a las esferas en los tres ejes x , y , z . Es posible también tomar estas velocidades iniciales de una simulación previa; o en otro caso, esta asignación se realiza de manera aleatoria y con una distribución uniforme $[-1, 1]$.

Estas velocidades no son definitivas, ya que por ser un sistema NVT el momento debe ser igual a cero, de tal manera que las velocidades se recalculan de acuerdo a la fórmula

$$V_{xi}^{new} = V_{xi}^{old} - \frac{1}{N} \sum_i^N V_{xi}^{old} \quad (5.5)$$

y de manera similar para los ejes y y z .

5.1.2 Equilibrio

En las simulaciones con MD, las *colisiones* entre las esferas son el elemento clave para el cálculo de las propiedades a evaluar. En una simulación ocurren dos tipos de colisiones: *esfera-esfera* y *esfera-pared*. Tanto en la etapa de Equilibrio como en la de Producción, las colisiones deben ser analizadas.

La colisión entre esferas ocurre cuando la distancia entre los centros de dos partículas es igual al diámetro de la esfera. La colisión esfera-pared es un poco más compleja, para ello, es necesario analizar de qué manera el impacto con la pared del recipiente modificará la velocidad de la esfera (magnitud y dirección). En el Capítulo 6 de esta tesis se analiza la dinámica de las colisiones esfera-esfera y esfera-pared más a detalle.

En la etapa de Equilibrio las esferas se mueven libremente mientras no haya colisiones esfera-esfera o esfera-pared. Cuando ocurra cualquiera de esos casos, las nuevas direcciones se calcularán.

En esta etapa de la simulación lo que se busca es romper la estructura inicial *fcc* generada. Esta desorganización es evaluada con el parámetro traslacional λ :

$$\lambda = \frac{1}{3} [\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z], \quad (5.6)$$

donde,

$$\lambda_x = \frac{1}{N} \sum_i^N \cos\left(\frac{4\pi x_i}{a}\right), \quad (5.7)$$

en (5.7) x_i es la coordenada en x de la esfera, a es el tamaño de la arista de la celda unitaria cúbica en la estructura *fcc*, y N es la cantidad de esferas. De forma similar a la ecuación 5.6, existen las fórmulas λ_y y λ_z .

En cada movimiento se calcula λ , cuando su valor se ubique dentro de la siguiente tolerancia, se asegura que la estructura *fcc* desapareció y se concluye la etapa de Equilibrio:

$$f = \pm \frac{\sqrt{N}}{N}, \quad (5.8)$$

donde f indica las fluctuaciones del sistema.

La Figura 5.3 muestra el comportamiento de λ , a través de la cantidad de colisiones ocurridas.

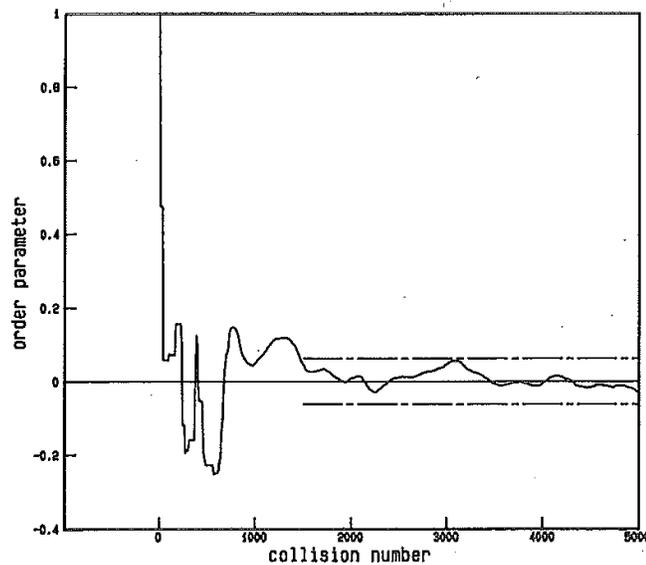


Figura 5.3 Evolución del comportamiento del parámetro traslacional λ a través de las colisiones (Haile, 1992).

5.1.3 Producción: Cálculo de propiedades

En la etapa Producción se evalúan las propiedades. Se calculan diferentes propiedades fisicoquímicas del sistema como la energía libre, entropía, solubilidad, viscosidad, presión, temperaturas de cambio de fase. En sistemas biológicos, permite medir la fuerza de interacción entre posibles fármacos y sus receptores, por mencionar algunas de sus capacidades (Scior y Lozano-Aponte, 2014).

Las colisiones entre las esferas y entre esfera y pared, son relevantes en el cálculo de propiedades. Por ejemplo, el factor de compresibilidad Z , esta propiedad indica la porción de la presión ejercida en el sistema debido al comportamiento de gases no ideales; cuya ecuación está basada en la cantidad de colisiones ocurridas en el sistema consistente de un fluido de esferas rígidas:

$$Z = 1 + \frac{mr}{E_k} \frac{1}{t} \sum_{c=1}^{N_c} |\Delta v_{ij}(t_c)|, \quad (5.9)$$

donde m es la masa y r el radio de las esferas, E_k representa la energía cinética en el sistema, t_c el lapso de tiempo, N_c la cantidad de colisiones y v_{ij} es el cambio de velocidad en la colisión.

Otras propiedades para analizar mediante dinámica molecular son:

- 1) Energía interna y temperatura.
- 2) Presión.
- 3) Fuerza media cuadrática.
- 4) Capacidad calorífica isométrica.
- 5) Compresibilidad adiabática.
- 6) Propiedades entrópicas.

5.2 Resultados de simulación

La simulación consistió en el llenado de recipientes cilíndricos con esferas rígidas utilizando el método de MD (Burtseva, Ungson et al., 2017). Las especificaciones de la máquina portátil, en la que se desarrolló la simulación, son:

- Procesador AMD A10.
- Memoria RAM de 16 GB, a 800 MHz.

La Tabla 5.1 muestra una breve descripción del programa y funciones que integran la simulación desarrollada; además se indica en qué etapa de la simulación son utilizadas.

Tabla 5.1 Programa y funciones que integran la simulación.

Función	Descripción	Etapas de la simulación
DinMolHS.m	Es el programa principal, en el que el usuario ingresa los parámetros de entrada. A partir de este programa se mandan llamar las funciones correspondientes a la creación de la estructura inicial, posiciones y velocidades de las esferas, desordenamiento del sistema, obtención de las gráficas, cálculo de traslapes y de las propiedades deseadas. La figura 5.4 muestra el diagrama de flujo de este programa.	Inicialización, Equilibrio y Producción
fccDesp2()	En esta función se obtienen las coordenadas de las partículas de acuerdo a la estructura <i>fcc</i> , mediante el factor de empaquetamiento se obtiene el diámetro de la esfera, y con el volumen del cilindro la cantidad de esferas que contendrá.	Inicialización
ConfigInicial()	Función que permite asignar las velocidades de manera aleatoria en los tres ejes, para posteriormente mediante fórmulas de equilibrio recalcular dichas velocidades y cumplir con la suma de velocidades igual a cero.	Inicialización
ChoqueParedCilindro()	Esta función es de gran importancia y marca la diferencia con otros algoritmos de MD, aquí se calculan las nuevas direcciones y velocidades que tendrán las esferas al chocar con la pared o tapas del cilindro, a través de operaciones vectoriales.	Equilibrio y Producción
EquilibrioOpt()	La etapa de Equilibrio se realiza en esta sección, mediante el parámetro λ se obtiene el desordenamiento del sistema; se evalúan colisiones esfera-esfera y esfera-pared, sin embargo la energía desprendida en estas colisiones no se consideran para cálculos de ninguna propiedad.	Equilibrio
FactorComp()	En esta función se obtiene el factor de compresibilidad (Z) del sistema, por medio de las colisiones de las esferas, a través de la fórmula	Producción
Traslape()	Medición de traslape considerando todas las posibles combinaciones de esferas, midiendo la distancia entre los centros de las esferas.	Producción
Sphere()	Por medio de esta función es posible graficar las esferas dentro del cilindro especificado.	Inicialización, Equilibrio y Producción

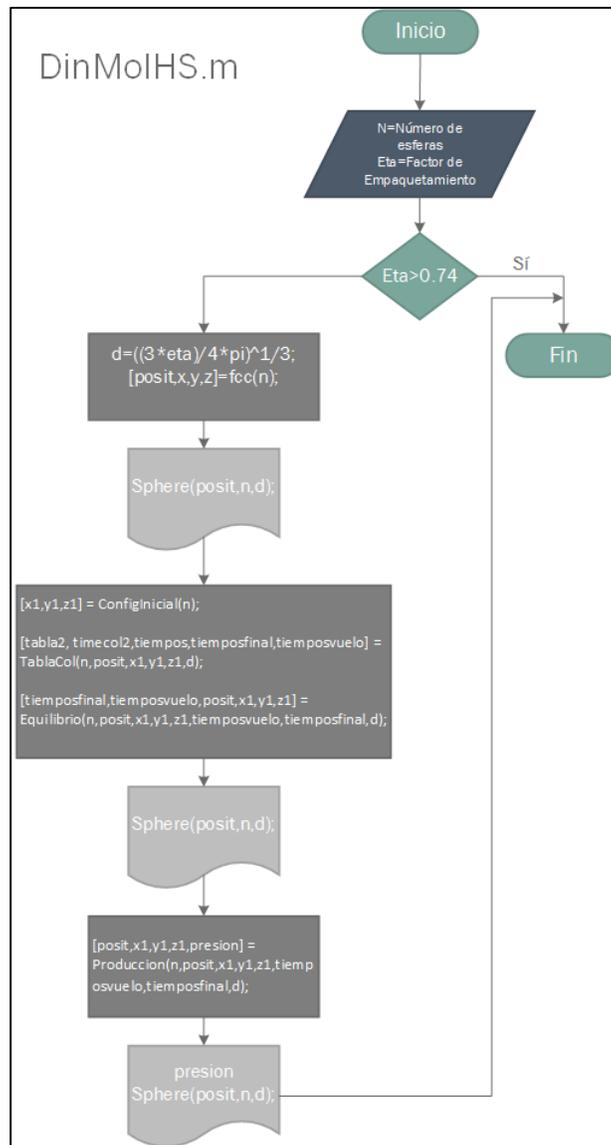


Figura 5.4 Diagrama de flujo del programa principal de análisis de esferas rígidas con MD (DinMolHS.m).

Las variables de entrada y salida del programa principal de la simulación, nombrado DinMolHS.m, se indican en las Tablas 5.2 y 5.3 respectivamente.

Tabla 5.2 Variables de entrada del programa DinMolHS.m.

Nombre	Variable	Descripción	Unidades
Factor de empaquetamiento	APF	Se define como el espacio del recipiente ocupado por las esferas.	---
Altura del cilindro	a_{cil}	Dimensión que especifica la altura del cilindro regular	De longitud
Diámetro del cilindro	D	Dimensión que especifica el diámetro del cilindro regular	De longitud
Temperatura	T	Temperatura constante del sistema	Grados Kelvin (K)
Masa	m	Masa de la esfera	Kilogramo (kg)

Tabla 5.3 Variables de entrada del programa DinMolHS.m.

Nombre	Variable	Descripción	Unidades
Traslapes	h	Cantidad de traslapes entre esferas (idealmente debe ser $h=0$, por ser esferas duras)	---
Cantidad de esferas	N	Cantidad finita de esferas creadas dentro del cilindro a partir del factor de empaquetamiento	---
Radio de esfera	r	Radio congruente de las esferas, calculado a partir del factor de empaquetamiento	De longitud
Factor de compresibilidad	Z	Porción de la presión del sistema, de gases no ideales, que aparece debido a fuerzas intermoleculares.	Grados Kelvin (K)

Además de estos parámetros, el programa genera las gráficas del sistema durante las etapas de Inicialización, Equilibrio y Producción, como se muestra en la Figura 5.5.

Se efectuó un análisis del desempeño de la etapa de Equilibrio, mediante la comparación de la eficiencia de dos procedimientos para predecir las colisiones entre las esferas rígidas en el sistema.

Los métodos a evaluar se ubican en la etapa de Equilibrio:

- El *método tradicional* consiste en evaluar $\frac{1}{2}N(N - 1)$ posibles colisiones entre pares de partículas, moverlas y repetir el análisis hasta eliminar la estructura cúbica centrada en las caras *fcc*, con la que se inicializó el sistema.

- El *método optimizado* sugiere que, después de ocurrir la primera colisión sólo se evalúen los movimientos de las partículas que colisionaron anteriormente.

El estudio consistió en simular sistemas de 32, 108, 256, 500, 864 y 1372 esferas, midiendo el tiempo en el que la estructura elimina el arreglo fijo *fcc*. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.4. La Figura 5.6 expresa la gráfica de estos resultados.

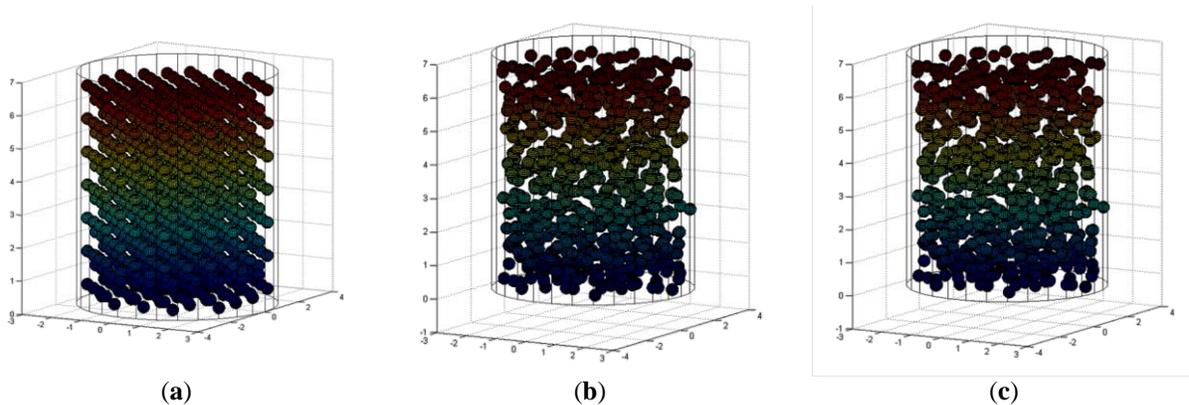


Figura 5.5 Resultados de la simulación de llenado con esferas rígidas para un canal cilíndrico con $D = 6$, $a_{cil} = 7$, en las etapas: (a) Inicialización, (b) Equilibrio y (c) Producción ($N = 679$ esferas, $r = 0.09$, APF = 10%).

Tabla 5.4 Resultados del análisis de comparación de desempeño entre los métodos optimizado y tradicional.

Cantidad de partículas	Método optimizado (Tiempo en seg)	Método tradicional (Tiempo en seg)
32	0.046502	0.019074
108	0.045300	0.083103
256	0.055279	0.831382
500	0.058105	6.598448
864	0.076402	31.047827
1372	0.131472	235.654640

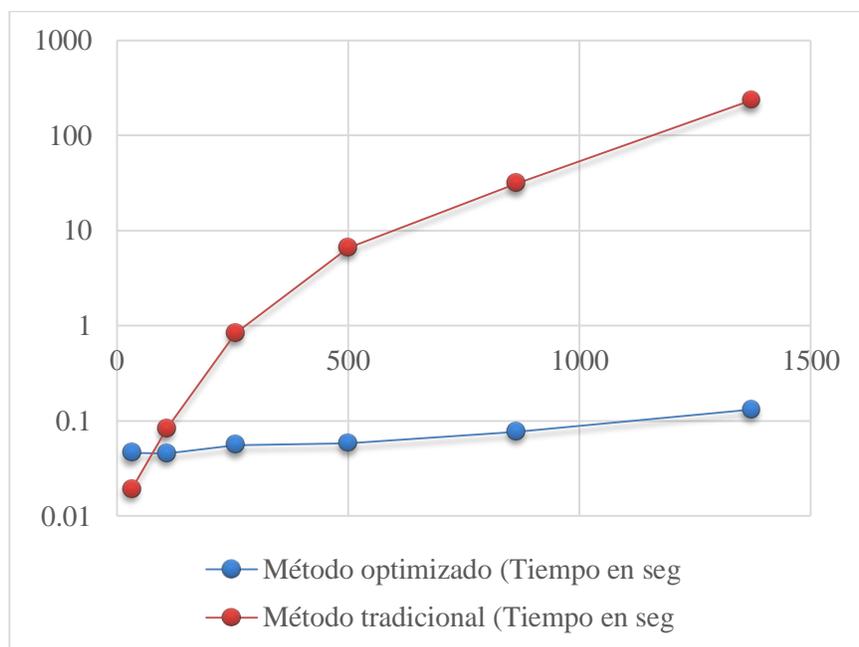


Figura 5.6 Gráfica de los resultados de la comparación entre el método optimizado y el tradicional.

Los resultados muestran que el tiempo en el método optimizado crece de manera moderada contra el método tradicional cuyo crecimiento es exponencial, además el comportamiento del método tradicional es inestable cuando el sistema supera las 500 partículas.

No fue posible simular sistemas con una cantidad superior a 1372 partículas en el método tradicional, por lo que es necesario el uso de una máquina con capacidades de procesamiento superiores.

Las simulaciones de MD están limitadas en gran medida por la velocidad y las restricciones de almacenamiento de las computadoras disponibles. El método optimizado presenta grandes ventajas al reducir el tiempo de la simulación y al requerir menos coste computacional, en comparación con el método tradicional.

5.3 Comparativa entre Dinámica Molecular y Simulación Directa Monte Carlo

Después de revisar la metodología de la MD, resulta interesante la comparación de ésta y otros métodos de modelación molecular existentes. Los métodos MC son ampliamente utilizados debido a ventajas que poseen frente a la MD, la velocidad de procesamiento es una de ellas, como se evidenció en la sección anterior. Existe una gran variedad de métodos MC (ver sección 3.2.1), el método DSMC es el que presenta más similitud con la MD.

La MD y la DSMC fueron comparados como métodos para la modelación y el análisis de propiedades de fluidos en espacios nanométricos. Como resultado se observaron ciertas semejanzas y diferencias entre los métodos. Ambos, MD y DSMC están basados en el cálculo de trayectorias de las partículas; sin embargo, en MD las posiciones se obtienen a partir de ecuaciones de mecánica clásica, como la Newtoniana y Hamiltoniana, y las trayectorias de las posiciones revelan la dinámica de las partículas vista como una imagen en movimiento. Mientras que en DSMC, como en cualquier método MC, las posiciones son generadas estocásticamente, y para la determinación de propiedades se utiliza el *principio de conservación* de energía a través de modelos como el de *Larsen-Borgnakke*.

El método de la MD se aplica para el análisis de cualquier sistema fisicoquímico de interés: cambios de fase, solubilidad de moléculas, viscosidad de líquidos, pegamentos, aplicaciones biológicas como proteínas o el ADN (Haile, 1992). Por otra parte, DSMC es un *método probabilístico* para la simulación de un flujo de gas a nivel molecular. El método se aplica a los problemas básicos de la dinámica de gases y aplicaciones prácticas como el diseño de sistemas de vacío, la fabricación de semiconductores, y de vehículos espaciales y misiones (Bird, 1994).

DSMC es una técnica desarrollada por G. A. Bird en los años 60s para modelado computacional de un gas real a partir de miles o millones de moléculas simuladas (Bird, 1994; Alexander y García, 1997). En este método, el sistema se divide en celdas y dentro de ellas se generan las partículas, de acuerdo a la densidad deseada, la velocidad del fluido y la temperatura. Las colisiones entre las partículas se generan estocásticamente con tasas de dispersión. El método DSMC presenta *limitación* en el análisis de sistemas diluidos, que se ha solucionado con la introducción de extensiones como las que se mencionan a continuación:

(1) el *Algoritmo Consistente de Boltzmann* (CBA) permite corregir la inconsistencia presentada por el método DSMC y la ecuación de Boltzmann al producir coeficientes de transporte que dependen de la viscosidad y la conductividad térmica (Alexander et al., 1995);

(2) la *Simulación Enskog Monte Carlo* (*Enskog Simulation Monte Carlo*, ESMC), es un método para resolver la ecuación de Enskog para un fluido de esferas rígidas. Las partículas de un par de colisión son tomadas de celdas separadas y, la tasa de colisiones se ve reforzada por un factor de correlación (Montanero y Santos, 1995); y

(3) la *Técnica de NC*, concepto introducido dentro del método DSMC para el análisis de la dinámica de gases enrarecidos; el concepto de NC fue introducido para la simulación de clústeres de iones en gases bajo la influencia de campos eléctricos (Koura, 1986).

Por medio de DSMC también es posible simular el movimiento de gases que siguen el *modelo de flujo de Couette* (Macrossan, 2009). En la Figura 5.7 se presentan los resultados de un programa MATLAB ® que simula un gas diluido, específicamente para el gas argón se consideraron 1000 partículas, con una velocidad de 300 m/s.

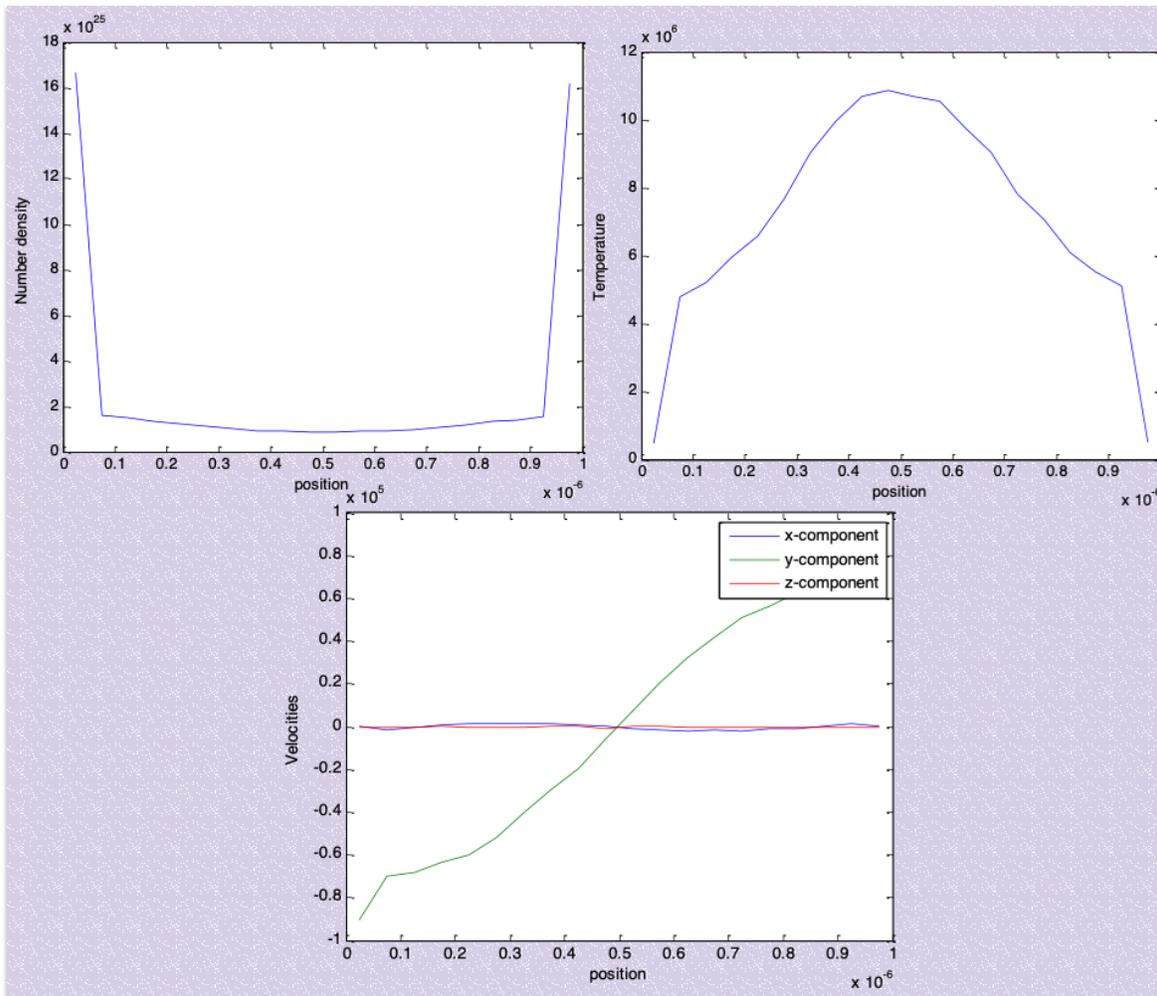


Figura 5.7 Análisis de la densidad, temperatura y velocidades en un gas diluido, utilizando MATLAB ®.

Las magnitudes se calculan como promedios, por ejemplo las densidades de: masa $\tilde{\rho}(z, t)$, impulso $\tilde{\mathbf{p}}(z, t)$, y energía $\tilde{e}(z, t)$; donde z es la posición de cada partícula dentro de la celda de volumen V (Alexander y García, 1997):

$$\begin{pmatrix} \tilde{\rho}(z, t) \\ \tilde{\mathbf{p}}(z, t) \\ \tilde{e}(z, t) \end{pmatrix} = \frac{1}{V} \sum_i^{cell\ at\ z} \begin{pmatrix} m \\ m\dot{\mathbf{r}}_i \\ \frac{1}{2}m|\dot{\mathbf{r}}_i|^2 \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

5.4 Otras aplicaciones de la MD

5.4.1 Propiedades mecánicas de nanoestructuras

El modelado molecular se ha utilizado para investigar las propiedades mecánicas de muchas nanoestructuras. La mayoría de estos eran sistemas metálicos o nanotubos, para los cuales hay una gran cantidad de datos experimentales. Pero la literatura también incluye varios estudios de nanoestructuras hechas de materiales covalentes o iónicos, como semiconductores u óxidos. Además, aunque la mayoría de los sistemas estudiados son bastante ideales, hay un esfuerzo por considerar nanoestructuras más realistas o complejas en simulaciones de modelado molecular.

Esos son, por ejemplo, sistemas de núcleo/cubierta, donde las nanoestructuras se componen de dos fases o materiales diferentes. Con este enfoque, se presentan tres ejemplos de trabajos recientes que se centran en el modelado molecular de las propiedades de plasticidad de las nanoestructuras.

A. Nanopartículas metálicas

La deformación plástica de las nanopartículas de oro facetadas se obtiene experimentalmente como nanoestructuras independientes en un sustrato de zafiro mediante el uso de un proceso de deshidratación en estado sólido y después se comprimen con un punzón plano. Se han construido sistemas computacionales equivalentes, ubicando la nanopartícula entre dos placas de oro infinitamente rígidas, que luego se acercan durante una simulación de MD, en un modo controlado por la tensión, con una velocidad constante de 1 m/s (Figura 5.8a).

Se utiliza un potencial de modelo de átomo incorporado para modelar las interacciones interatómicas. Después de la compresión completa de la nanopartícula, se obtiene una estructura similar a una escama, en excelente acuerdo con los experimentos combinados (Figura 5.8b). Sin

embargo, el verdadero poder de las simulaciones se revela cuando se enfoca en el inicio de la plasticidad.

Experimentalmente, solo se alcanza la terminación del régimen elástico debido a una explosión repentina y grande. En cambio, las simulaciones atómicas permitieron caracterizar completamente las primeras etapas de plasticidad. Por lo tanto, se revela que la deformación plástica ocurrió primero por la nucleación de las dislocaciones parciales de Shockley de los vértices superiores de las nanopartículas. Esto demuestra la capacidad del modelado molecular para describir con precisión un proceso complejo como la deformación plástica de una nanoestructura metálica (Figura 5.8c).

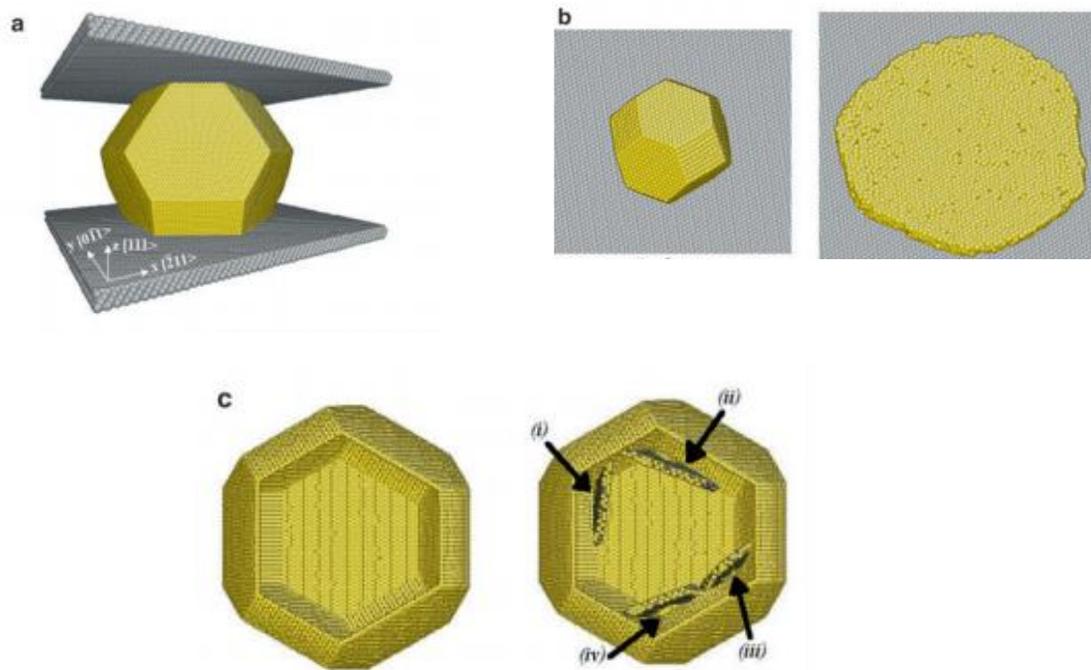


Figura 5.8 Simulaciones atómicas de la compresión planar de nanopartículas de oro (Mordehai, 2011). (a) Representación de la configuración del sistema (nanopartículas de oro aparecen en dorado y los átomos de penetración en gris) para una nanopartícula de 4.9 nm de altura. (b) Vista superior de la nanopartícula, antes y después de aplicar la carga. (c) Vista superior de la nanopartícula, antes y después de los primeros eventos de nucleación por dislocación (i) - (iv) durante la compresión (solo se muestran los átomos en las superficies libres y en los núcleos defectuosos; los átomos en las fallas de apilamiento están sombreados en gris) (Pizzagali et al., 2016).

B. Nanocables metálicos

Un segundo ejemplo se refiere a la deformación plástica de los nanocables de oro con una orientación $\langle 110 \rangle$ (Figura 5.10). Se han realizado simulaciones de MD para nanocables de longitudes de 200 nm y diámetros de a lo más 50 nm, incluidos varios millones de átomos de Au, y se han comparado con experimentos de deformación en sistemas ligeramente más grandes (Zhu et al., 2008). El punzón plano y la superficie de apoyo (SrTiO₃ en experimentos) están modelados por pocas capas de oro infinitamente rígidas. La configuración es bastante similar a la del ejemplo anterior, aunque los potenciales EAM utilizados son diferentes y la tasa de deformación de 20 m/s es más alta.

En ambos, tanto experimentos como simulaciones, el nanocable se comprime inicialmente hasta obtener una cantidad significativa de deformación plástica, primero debido a la nucleación de dislocaciones perfectas en forma de bucles prismáticos en ambos casos. Esta etapa también permite formar un fuerte contacto adhesivo entre los dispositivos de prueba y el nanocable. En un segundo paso, los nanocables se deforman en tensión y rendimiento por la formación de gemelos (Figura 5.9).

La simulación revela que estos gemelos son el resultado de la nucleación sucesiva de dislocaciones parciales en planos adyacentes. Si se invierte nuevamente la dirección de la deformación, se produce un proceso de desactivación en el nanocable por compresión, debido a la nucleación sucesiva de las dislocaciones parciales posteriores en las capas gemelas. Este resultado bastante impresionante se explica por las diferencias en las tensiones de cizallamiento resueltas para las dislocaciones parciales anteriores y posteriores según la dirección de deformación. Como resultado, se demuestra que estos nanocables de oro combinan una resistencia ultra alta junto con una ductilidad muy alta (se obtuvieron cepas de como máximo el 30%).

En general, las pruebas mecánicas virtuales realizadas con estas simulaciones con MD, a gran escala conducen a estructuras en excelente acuerdo con las observaciones de microscopía electrónica de transmisión in situ. Este estudio también enfatiza cómo el modelado molecular es útil para un análisis fino de los mecanismos de plasticidad.

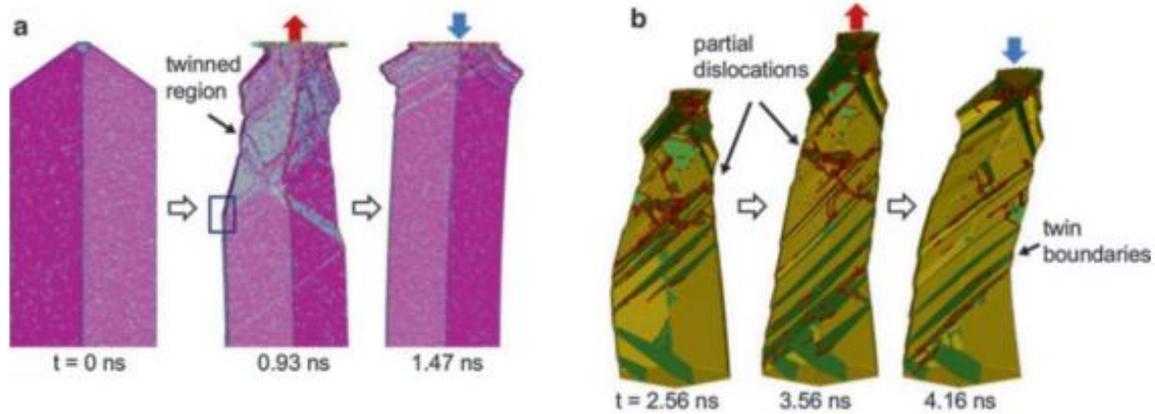


Figura 5.9 Imágenes de 300K simulaciones de MD de un nanocable de oro, que muestran el aumento (disminución) de tamaño de las regiones hermanadas durante la tensión (compresión). La representación de la izquierda muestra átomos de los gemelos como bolas de color gris y los otros como bolas rosadas. La representación de la derecha muestra etapas posteriores al proceso, con la presencia de dislocaciones parciales en líneas rojas y los límites gemelos en verde (Pizzagali et al., 2016).

C. Nanocables de Silicio

En esta sección se presenta un modelado molecular de las propiedades mecánicas de una nanoestructura semiconductor. J. Guénolé y sus colaboradores han investigado el comportamiento en la compresión de nanocables de silicio con una orientación $\langle 123 \rangle$, utilizando minimización de gradiente conjugado o MD de temperatura finita (Guénolé et al., 2013). Las dimensiones son de varias decenas de nanómetros, pero se consideran varios estados de superficie y formas de nanocables diferentes. En particular, se analiza el efecto de un revestimiento amorfo de la superficie, para obtener información sobre la influencia de una superficie de nanocables oxidada, o amorfizada después de la preparación por implantación de haz de iones.

La compresión se obtiene al escalar la celda de simulación a lo largo de la orientación de nanocables (Figura 5.10). El potencial interatómico elegido está diseñado específicamente para modelar silicio en condiciones de alta presión y alto esfuerzo cortante. Las simulaciones revelaron que la plasticidad a la temperatura 0 K ocurrida en grandes deformaciones compresivas, alrededor del 15-18%, dependiendo del estado de la superficie y la forma de los nanocables. Las dislocaciones se nuclean desde la superficie, con una probabilidad creciente en el caso de

superficies ligeramente desordenadas, y preferentemente en los bordes de los nanocables r3mbicos.

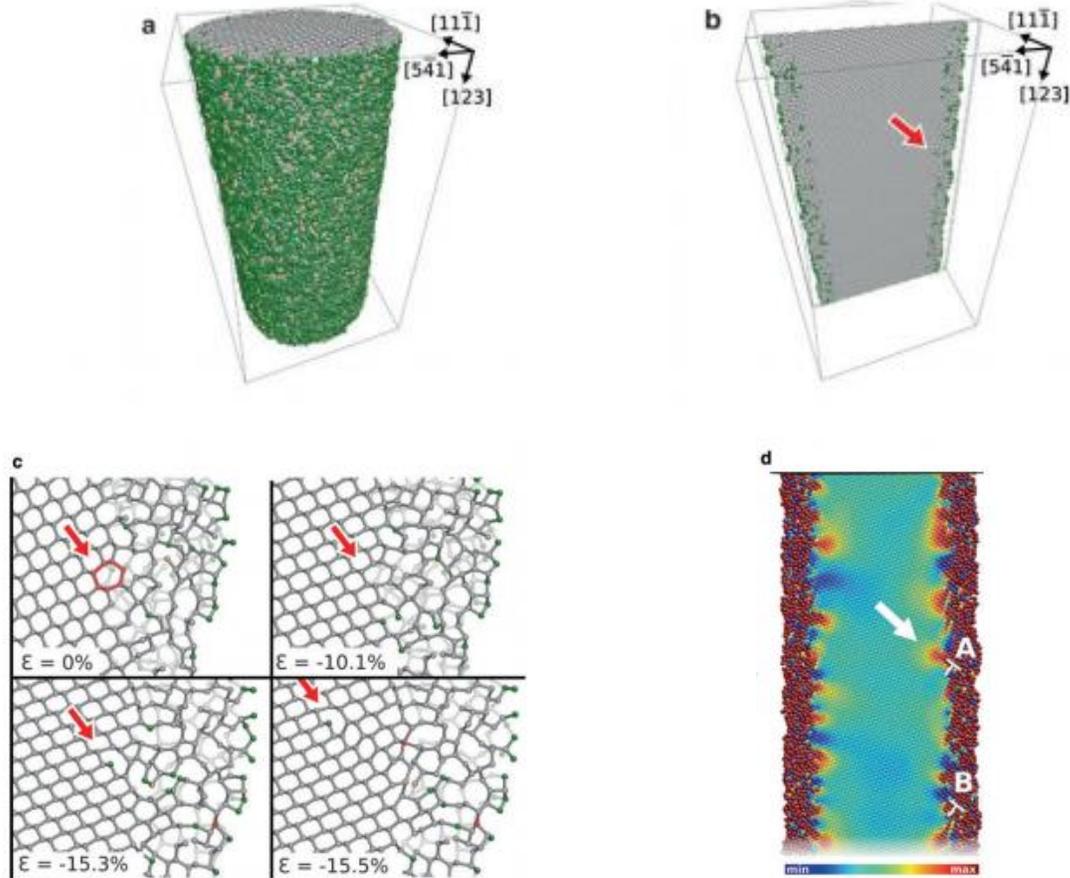


Figura 5.10 Simulaci3n at3mica de la prueba mec3nica de un nanocable de Si a una temperatura de 0K (Figura adaptada de Gu3nol3 et al., 2013). **(a)** Vista 3D del nanocable para una deformaci3n compresiva de -15,5%, justo antes de la cedencia (3tomos se encuentran coloreados seg3n su n3mero de coordinaci3n). **(b)** Mismo estado del nanocable, pero s3lo se muestra la porci3n que incluye el inicio de la zona pl3stica (marcada por la flecha roja). **(c)** Zoom en la zona pl3stica para diferentes estados de deformaci3n. **(d)** Mapa de tensi3n de cizallamiento justo antes de la cedencia (la flecha blanca muestra el sitio A, caracterizado por una concentraci3n de esfuerzo lo suficientemente alta como para nucleare una dislocaci3n, a diferencia del sitio B) (Pizzagali et al., 2016).

5.4.2 Simulaciones MD en Ingeniería Química

Los sistemas de ingeniería química generalmente involucran múltiples escalas espacio-temporales, agrupadas en diferentes niveles, desde la escala molecular de los reactivos hasta la escala industrial de los reactores. La simulación con MD es uno de los métodos más fundamentales para el estudio de tales sistemas, pero es demasiado costoso y por lo tanto formidable para simular directamente el comportamiento a gran escala. Sin embargo, hay dos grandes potenciales en la extensión de este método. Primero, la lógica y los algoritmos de las simulaciones tradicionales de MD se generalizan desde el nivel de material hasta niveles más altos, ya que los elementos de cada nivel son de naturaleza discreta y son bien definidos, lo que permite una simulación de estilo de MD basada en diferentes elementos. En segundo lugar, las simulaciones de MD se aceleran al presentarse consistencia estructural entre el problema, el modelo, el software y el hardware, el llamado *Paradigma de minimización de energía de múltiples escalas* (EMMS). Estos dos potenciales ofrecen la posibilidad de diseñar el método de simulación MD para tratar todo el espectro de los fenómenos de ingeniería química.

Las aplicaciones típicas a diferentes niveles, incluidas las reacciones en la *pirólisis del carbón*, la dinámica en el virión, el comportamiento atómico en el silicio a escala milimétrica y, finalmente, el flujo continuo.

Xu et al. (2016) demostraron que la simulación con MD no sólo es una herramienta poderosa para comprender el comportamiento de materiales y procesos en micro-escala en ingeniería química, sino que también permite tratar sistemas de meso- y macro-escala en dos aspectos: *Primero*, gracias al multinivel, las estructuras en multi-escala, los cuales son comunes en la mayoría de los sistemas de ingeniería química, y en la naturaleza discreta de sus elementos constituyentes, diferentes elementos como átomos y moléculas son rastreados, elevando la escala espacio-temporal de simulación al modelar sistemas de nivel superior con partículas discretas. *En segundo lugar*, la fidelidad de la presentación elemental del sistema, así como el paralelismo y la escalabilidad proporcionados por la localidad y la aditividad de sus interacciones, facilitan la aceleración paralela de grano fino con las GPU.

5.4.3 Auto-ensamblaje dinámico de esferas no-Brownianas

El auto-ensamblaje granular de esferas confinadas no brownianas bajo gravedad se estudia mediante simulaciones de MD. Partiendo de una fase desordenada, las esferas secas o cohesivas se organizan, por *recocido vibracional*, en estructuras tetragonales centradas en el cuerpo o cúbicas centradas en la cara, respectivamente. Durante el proceso de auto-ensamblaje, se observan puntos isotérmicos e isodensos.

La existencia de tales puntos indica que tanto la temperatura granular como la fracción de empaquetamiento experimentan un proceso de inversión que permite estar en el centro de la nucleación de cristales. Alrededor del punto isotérmico, se produce un crecimiento repentino de agrupaciones granulares que tienen el número máximo de coordinación, lo que indica el resultado de una transición de fase de primer orden.

Carvente et al. (2016), propusieron una ecuación heurística que describe con éxito la evolución dinámica de la fracción de empaquetamiento local en términos de la temperatura granular local, a lo largo de todo el proceso de cristalización.

5.5 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se revisó el método de MD para el modelado microscópico detallado a nivel molecular. Hoy en día, la MD se aplica ampliamente en física, química, bioquímica y ciencias de los materiales, estudiando el comportamiento de varios tipos de sólidos, líquidos y gases.

Cualquier modelación a escala molecular consta de tres pasos: el desarrollo del modelo, el cálculo de trayectorias y, el análisis de trayectorias. La diferencia entre los métodos dinámicos y estáticos, se encuentra en el segundo y tercer paso, es decir, a la manera en que se describen las trayectorias de los cuerpos durante la modelación.

La metodología que sigue la MD se describe en tres momentos importantes durante la simulación: (1) la Inicialización, que describe la posición y velocidad de cada esfera, (2) el Equilibrio que consiste en el movimiento de los cuerpos hasta desacomodar la estructura inicial del sistema (por lo general, la estructura inicial considerada es la estructura que presenta el material durante su cristalización, y por último, (3), la Producción, aquí se analizan las trayectorias y por medio del estudio de colisiones se determinan propiedades del sistema modelado. Se presentan los resultados de una simulación MD de esferas rígidas en un recipiente cilíndrico, así como la

descripción del algoritmo, programas y subprogramas desarrollados. Estos resultados son un primer acercamiento al método de MD.

Una de las principales desventajas de la MD es su alto costo computacional, al ser un método determinista requiere conocer la posición de cada partícula del sistema a lo largo de la simulación y los sistemas deben estar conformados por miles de partículas para que los resultados sean lo más reales posible. Esta fue la principal razón por la que se realizó un estudio comparativo en la eficiencia de dos métodos durante la etapa de Equilibrio, a los cuales se les llamó: *método tradicional* y *método optimizado*; los resultados mostraron que el tiempo en el método optimizado crece de manera moderada contra el método tradicional cuyo crecimiento es exponencial, además el comportamiento del método tradicional es inestable cuando el sistema supera las 500 partículas.

Como se mencionó anteriormente, la MD es un método determinista, sin embargo, dentro de los métodos MC que son estocásticos, se identificó que el método DSMC presenta una gran similitud con la MD. Como resultado de esa comparación se llegó a las siguientes conclusiones: (1) ambos, MD y DSMC están basados en el cálculo de las trayectorias de las partículas; (2) en MD las posiciones se obtienen a partir de ecuaciones de mecánica clásica, como la Newtoniana y Hamiltoniana, y las trayectorias de las posiciones revelan la dinámica de las partículas vista como una imagen en movimiento (Alexander y García, 1997); (3) en DSMC, como en cualquier método MC, las posiciones son generadas estocásticamente, y para la determinación de propiedades se utiliza el principio de conservación de energía a través de modelos como el de Larsen-Borgnakke (Bird, 1994); (4) en cuanto a las diferencias, una muy importante es que DSMC está diseñado exclusivamente para el análisis de fluidos, en tanto que MD es utilizada para modelos en estado sólido, líquido y gaseoso (Haile, 1992; Bird, 1994); y finalmente, (5) no obstante, y aunque MD es muy útil en la mecánica estadística, su aplicación se limita a flujos simples debido a que requiere de una gran capacidad computacional, por lo que DSMC es una alternativa eficiente para la simulación de fluidos complejos a partir de la teoría cinética (Haile, 1992).

Capítulo 6

Modelación de colisiones entre objetos esféricos con el método de Dinámica Molecular

6.1 Sistemas basados en colisiones

Las simulaciones moleculares han recibido una gran importancia para modelar las propiedades y predecir comportamientos de sólidos, líquidos y gases. El modelo estructural tridimensional de un material se diseña, en muchos casos, como un conjunto de esferas rígidas idénticas que ocupan un espacio disponible. De aquí surge el interés científico en la simulación de movimientos de partículas. La consideración de las colisiones entre partículas en las simulaciones es fundamental para obtener resultados válidos, ya que las colisiones representan un cambio de energía en el sistema, especialmente en métodos deterministas como la *dinámica browniana*, la *dinámica general de Langevin* (que es una extensión de la dinámica browniana), métodos MC, DEM y MD (Haile, 1992).

Las colisiones también están asociadas con una amplia gama de aplicaciones como robótica, seguridad del tráfico de automóviles, videojuegos y otros sistemas de animación en tiempo real, realidad virtual y aumentada, sensores, reactores nucleares, ciencia de los materiales, entre otros, donde aparecen problemas de la solución y prevención de colisiones, los cuales tratan mediante estrategias para resolver colisiones utilizando métodos matemáticos, físicos o computacionales (Nanbu, 1980; Koura, 1990; Haile, 1992; Hubbard, 1995; Ericson, 2005; Tsou y Wayne, 2004; Je et al., 2009; Landau y Binder, 2009; Wang et al., 2012; Kala, 2016; Prasad et al., 2016; Capecelatro et al., 2018). Algunos de estos sistemas suelen interpretarse como colisiones elásticas entre esferas rígidas, y se simulan mediante MD.

En el área de química, los procesos están determinados por la dinámica de las colisiones. Los coloides son un buen ejemplo, definido por la Enciclopedia Británica como "cualquier sustancia que consiste de las partículas sustancialmente más grandes que los átomos o moléculas ordinarias, pero demasiado pequeñas para ser visibles a simple vista". En 1995, Segre et al., evidenciaron que las partículas en suspensiones de poli-metacrilato de metilo (*poly-methylmethacrylate*, PMMA) interactuaban como esferas rígidas. Los autores describieron métodos precisos para determinar los radios de partículas y las concentraciones de la muestra, utilizando *simulaciones Lattice-Boltzmann*, basadas en colisiones de partículas. En los últimos años se han desarrollado métodos

y dispositivos eficientes, que utilizan un análisis de colisión para estudiar el tamaño y la configuración de las partículas coloidales, por ejemplo, la dispersión de Rutherford (*Rutherford scattering*), espectrómetro de masas (*mass spectrometer*), análisis de rayo de iones (*ion beam analysis*) y microscopio electrónico (Landau y Binder, 2009; Wysocki et al., 2010; Zettergren et al., 2012; Gatchell et al., 2015; Fu et al., 2017).

Algunos algoritmos de MD utilizan fronteras periódicas (*periodic boundaries*), en los que las partículas pueden moverse, en lugar de un espacio restringido (Haile, 1992). Sin embargo, las aplicaciones más realistas requieren algoritmos para modelar las colisiones en espacios cerrados, cuando las partículas están ubicadas dentro de un contenedor y ocurren las colisiones entre las partículas, así como entre las partículas y las paredes (*walls*) del contenedor.

En la literatura, *los sistemas basados en colisiones de esferas rígidas* se encuentran en diferentes enfoques. El modelado de las colisiones es necesario también para determinar y predecir el comportamiento de las partículas en materiales porosos, como las zeolitas. Las simulaciones hacen posible entender la naturaleza de tales sistemas; la mayoría de las simulaciones consideran el espacio modelado como infinito o como contenedor en una forma regular, como un cilindro o un cubo. Sin embargo, en los sistemas reales, la geometría del contenedor es irregular, es decir, en los materiales porosos, los canales son generalmente restringidos.

En 1992, Haile escribió en su libro "Simulación de dinámica molecular" (*"Molecular dynamics simulation"*), una formulación matemática para determinar la cinemática de colisiones de esferas rígidas basadas en *leyes de conservación del momento lineal y conservación de energía*: Cuando los cuerpos se chocan en un impacto perfectamente elástico, se aplica una *fuerza repulsiva* a lo largo de la línea entre los centros de las esferas. Por este motivo, los métodos de MD se han utilizado ampliamente en simulaciones de colisiones de moléculas. En 1980, Nanbu creó un esquema de simulación directa para obtener una solución exacta de la *ecuación de Boltzmann*, basada en colisiones de moléculas para determinar la velocidad y la posición de una molécula después de un pequeño período de tiempo. En 2005, Donev et al., presentaron un algoritmo MD impulsado por colisión, llamado Dinámica Molecular de Impulso del Evento (*Event-Drive Molecular Dynamics*, EDMD), para una simulación de sistemas compuestos por partículas rígidas no esféricas.

En otros estudios, especialmente con métodos de MC, donde el momento exacto de la colisión no está claro, la contribución de las colisiones entre partículas es relevante para los resultados de

la simulación. La mayoría de las simulaciones de MC realizan un seguimiento de las partículas de-colisión-a-colisión. A partir de un estado energético de un sistema, el valor de una distancia s se genera a través de la probabilidad de colisión $P_c(s)$. La partícula se desplaza a lo largo de su línea de movimiento. Pueden ocurrir tres casos posibles (Kroese et al., 2011):

1. si la línea recta desde la posición anterior a la nueva no se interseca con ningún límite, la partícula tiene una colisión en el nuevo punto;
2. si hay un límite, la partícula avanza hasta el límite; si este es el límite exterior, la partícula se ha escapado al espacio exterior y no se considera más en los cálculos; y
3. si hay un límite interior entre regiones, se repite el procedimiento anterior, reemplazando la posición de la partícula por la posición de límite, y se ajusta un valor apropiado para la nueva región.

En 2009, Jamnik y Lajovic et al., trabajando por separado en las simulaciones con coloides, calcularon la fuerza entre un par de partículas grandes (el soluto en los coloides) sumergidas en una mezcla de partículas más pequeñas (solvente), utilizando *potencial de la esfera rígida adhesiva de Baxter (the Baxter's sticky hard-sphere (SHS) potential)*, a través de una integral de la teoría de la ecuación. La fuerza total se recibió como una suma de términos de la interacción de partículas grandes y pequeñas. El primer y el segundo términos fueron las interacciones directas de partículas grande-grande y grande-pequeña (*large-large interactions and the large-small interactions*), respectivamente; y el último término representó la fuerza media debida a las colisiones entre partículas. En 2008, Ariel y Vanden-Eijnden estudiaron la difusión de soluciones coloidales mediante un nuevo algoritmo basado en el método multiescala heterogéneo estocástico; este algoritmo calcula las posiciones y velocidades posteriores a la colisión a partir de valores de precolisión.

Un proceso de transporte, que considera un flujo de objetos, puede abordarse en términos de un movimiento de esferas mediante un *procedimiento de Markov* que modela la velocidad y la posición de los cuerpos, que sufrieron colisiones. La trayectoria de las partículas es continua, pero la velocidad experimenta eventos llamados "choques", que se detectan mediante ecuaciones diferenciales. Estas ecuaciones se resuelven con los *teoremas de Feynman-Kac* o *Fokker-Planck*. Además, *la ecuación de Boltzmann* representa un tipo particular de ecuación de transporte, donde los choques se interpretan como colisiones entre partículas. Los cambios en el componente de

velocidad se basan en la conservación del impulso y la conservación de la energía cinética (Kroese et al., 2011).

A continuación, se desarrolla un modelo por medio de MD para obtener las nuevas velocidades y direcciones cuando los cuerpos rígidos esféricos chocan entre sí o contra una superficie plana. Una simulación de un sistema de esfera rígida en un cilindro se desarrolló utilizando los fundamentos de MD y las ecuaciones propuestas para modelar colisiones, en MATLAB.

6.2 Colisiones entre partículas

Una colisión determina la trayectoria que sigue una partícula después de chocarse con otra partícula o una superficie de restricción. Sin embargo, existen pocos algoritmos que consideran un espacio restringido de movimientos. Dada la importancia de las colisiones en las simulaciones moleculares, el modelado de las colisiones es necesario para determinar y predecir el comportamiento de las esferas. Si el cuerpo no es una esfera ideal, es posible aproximar su forma de esta manera: inscribir el cuerpo dentro de la esfera más pequeña posible, similar a la idea propuesta por Torquato y Stillinger en 2010. La asignación de velocidades es cómo sigue.

En cualquier simulación molecular, las partículas de un material se crean con una posición y velocidad iniciales. En las simulaciones de MC, la posición de una esfera se asigna *aleatoriamente* de acuerdo con una función de distribución de probabilidad (*probability distribution function*, PDF), generalmente una *distribución normal* o una *distribución gaussiana* (Landau y Binder, 2009). En MD, la posición de una esfera i se asigna de una manera *determinista* de acuerdo con la estructura *fcc*. Las velocidades se asignan primero utilizando una *distribución uniforme* y luego se traducen mediante un factor que hace que el momento lineal total sea igual a cero (Haile, 1992), de acuerdo con la fórmula (6.1):

$$V_{xi}^{new} = V_{xi}^{old} - \frac{1}{N} \sum_i^N V_{xi}^{old} \quad (6.1)$$

y de manera similar para los ejes y y z .

A continuación, se describe un modelo para asignar estas velocidades.

De acuerdo a Tsou y Wayne (2004), cuando dos esferas congruentes i y j que tienen el radio r , la masa m , la posición $[x, y, z]$ y la velocidad inicial $[V_x, V_y, V_z]$, se colidan, la modificación de la trayectoria y la velocidad se calculan de acuerdo con las siguientes expresiones (6.2) y (6.3):

$$\text{Sphere } i: V_{xi}^{new} = V_{xi}^{old} + \frac{J_x}{m} \quad (6.2)$$

$$\text{Sphere } j: V_{xj}^{new} = V_{xj}^{old} - \frac{J_x}{m} \quad (6.3)$$

El impulso J_x debido a la fuerza normal en la dirección x en el momento de la colisión es (6.4):

$$J_x = \frac{m \Delta x}{r^2} (V_{ij} \cdot r_{ij}), \quad (6.4)$$

se usan expresiones análogas para los componentes y y z .

Ambas partículas siguen los movimientos según las nuevas velocidades individuales hasta la próxima colisión con otra esfera o con una pared, y las trayectorias continúan actualizándose a lo largo de la simulación.

6.3 Colisiones esfera/pared

En las simulaciones moleculares, las esferas están en movimiento constante en un espacio infinito. Sin embargo, si se considera una simulación en un espacio restringido, como un cilindro o un cubo con paredes rectas, las partículas generan las trayectorias adecuadas en el contenedor. Las colisiones de una esfera con otras esferas y también contra las paredes del contenedor se modelan de la siguiente manera.

La velocidad de una esfera que golpeó la pared del contenedor se obtiene mediante la siguiente ecuación vectorial (6.5):

$$\mathbf{V}_r = [\mathbf{V}_i \cdot \hat{\mathbf{p}}]\hat{\mathbf{p}} + [-\mathbf{V}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}]\hat{\mathbf{n}} \quad (6.5)$$

Donde

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \quad (6.6)$$

$$\mathbf{p} = \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{A} \quad (6.7)$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{V}_i \times \hat{\mathbf{n}} \quad (6.8)$$

Como se aprecia en la Figura 6.1, \mathbf{V}_r es un vector que indica la nueva velocidad de la partícula i ; \mathbf{V}_i es el vector de la velocidad inicial de la partícula, $\hat{\mathbf{p}}$ es un vector paralelo a la pared del cilindro, y $\hat{\mathbf{n}}$ es el vector de la normal a la dirección del movimiento de la partícula antes de la colisión en aquel punto, donde la partícula toca la pared.

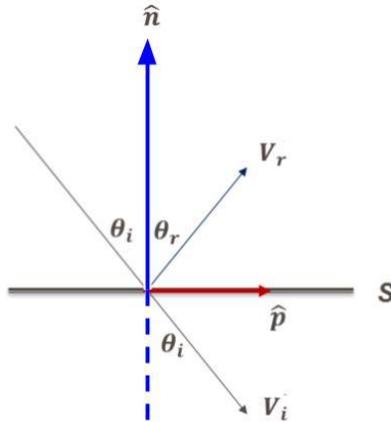


Figura 6.1 Trayectoria de una esfera después de una colisión con una pared recta.

6.4 Simulación de colisiones entre esferas rígidas en un cilindro

Cuando una esfera choca con una pared, no hay transferencia de energía de la esfera a la pared, es decir, una esfera mantiene la energía debido a la diferencia considerable en las medidas. El vector del cálculo normal depende de la zona de impacto y la geometría del contenedor, tal como se resume en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Cálculo del vector de la normal para distintos contenedores y diferentes zonas de impacto.

Geometría del contenedor	Zona de impacto	Vector de la normal \hat{n}
Cilindro	Cuerpo del cilindro	$\hat{n} = \frac{-x_2\hat{i} - y_2\hat{j}}{R}$
	Tapas de cilindro	$\hat{n} = \pm\hat{k}$
Cubo	Pared que intersecta el eje x	$\hat{n} = \begin{cases} \hat{i}, & \text{if } x = r \\ -\hat{i}, & \text{if } x = L - r \end{cases}$
	Pared que intersecta el eje y	$\hat{n} = \begin{cases} \hat{j}, & \text{if } y = r \\ -\hat{j}, & \text{if } y = L - r \end{cases}$
	Pared que intersecta el eje z	$\hat{n} = \begin{cases} \hat{k}, & \text{if } z = r \\ -\hat{k}, & \text{if } z = L - r \end{cases}$

La zona de impacto puede ser:

- 1) la pared lateral,
- 2) las paredes superior e inferior, o
- 3) dos o más paredes simultáneamente.

Las ecuaciones anteriores son útiles cuando una esfera impacta en una sola pared, pero es posible que una esfera golpee la pared y una de las tapas simultáneamente. Si esto ocurre, la línea de movimiento de la partícula es la misma pero la dirección es opuesta:

$$\mathbf{V}_r = -\mathbf{V}_i. \quad (6.9)$$

Se desarrolló una simulación de un sistema compuesto de esferas rígidas en un cilindro, utilizando los fundamentos de la MD y software MATLAB®, para calcular algunas propiedades de la estructura: la fracción de empaquetamiento, la función *de distribución radial* y las estadísticas de las colisiones durante la simulación (Ungson et al., 2018b). Las especificaciones de la computadora utilizada son: procesador AMD A10 y una memoria RAM de 16 GB, 800 MHz.

El sistema simulado consistió en una solución de plata coloidal, en los cálculos con MD la presencia del solvente no se incluye y las partículas de soluto se consideran esferas rígidas. En 2014, Van Swol y Petsev establecieron que esta exclusión es correcta cuando las *colisiones soluto-soluto* predominan sobre las colisiones *soluto-solvente*. Los parámetros considerados se tomaron de la caracterización de la plata coloidal disuelta en agua, presentada por Franco-Molina et al. (2016). El estudio se realizó mediante dispersión dinámica de la luz (*dynamic light scattering*, DLS); el soluto mostró un diámetro medio de 100 nm.

Los parámetros del sistema simulado son:

- Número de esferas $N=225$;
- Altura del recipiente cilíndrico $acil = 5$;
- Diámetro del recipiente cilíndrico $D = 2$;
- El diámetro de las esferas (partículas del soluto) $2r= 0.1$ (equivalente al tamaño de 100 nm).

Un material de alto APF se considera un *material denso*, de lo contrario es un *material poroso*. En la presente simulación, el APF permanece constante, y se calcula de acuerdo con la fórmula (6.10):

$$APF = \frac{N \times V_{sphere}}{V} \quad (6.10)$$

Según Francon (1929), la importancia del APF radica en la información que éste proporciona sobre la estructura del material y la estabilidad de sus átomos.

La estructura de líquidos y fluidos complejos en el estado de equilibrio, en general se caracteriza por la *función de distribución radial* $g(r)$ (*radial distribution function*, RDF). Es proporcional a la probabilidad de encontrar dos átomos separados por la distancia $r + \Delta r$ (van Swol y Petsev, 2014).

La RDF se calcula de acuerdo a la ecuación (6.11) (ver Markutsya, 2008):

$$g(r) = \frac{N(r, \Delta r)}{\frac{1}{2} N \rho V(r, \Delta r)} \quad (6.11)$$

Aquí $N(r, \Delta r)$ es el número de partículas encontradas en una cubierta esférica de radio r y espesor Δr , con la cubierta esférica centrada en una partícula fija; ρ es la densidad numérica del sistema general y $V(r, \Delta r)$ es el volumen de la cubierta esférica.

La RDF indica la influencia de una partícula en el sistema sobre las posiciones de los vecinos más cercanos. En fluidos, si la separación es menor que el diámetro de una partícula, entonces $g(r)=0$; para grandes separaciones, la partícula central no influye en la posición de las otras, por lo tanto, $g(r)=1$, esto significa que la densidad es uniforme (Haile, 1992).

6.5 Resultados de simulación

La Figura 6.2 muestra las etapas de inicialización, equilibrio y producción del sistema simulado.

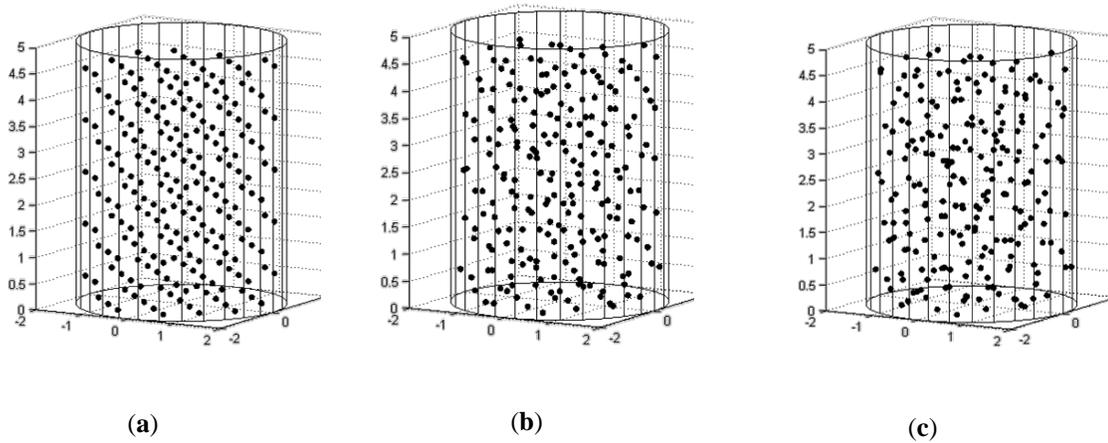


Figura 6.2 Gráficos de la simulación MD de la plata coloidal en un cilindro, las etapas de: (a) inicialización, (b) equilibrio y (c) producción ($r = 0.1$, $N = 225$ esferas, $APF = 0.2\%$).

Los gráficos de la RDF de las etapas para el sistema simulado se muestran en Figura 6.3.

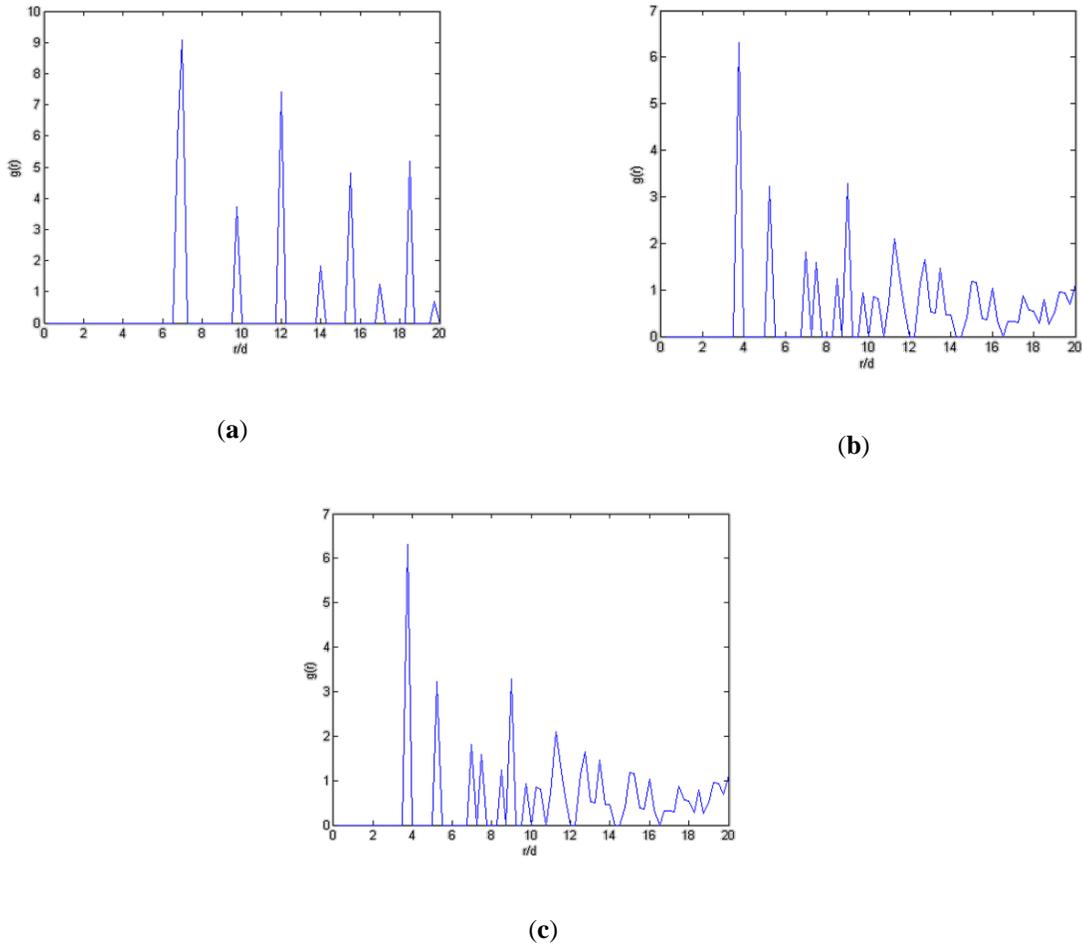


Figura 6.3 La RDF $g(r)$ de la estructura simulada en las etapas de: **(a)** inicialización, **(b)** equilibrio y **(c)** producción.

Las ecuaciones modeladas en la Secciones 6.2 y 6.3 se aplicaron para el sistema simulado de plata coloidal. El diagrama de la Figura 6.4 muestra una comparación entre las colisiones esfera-esfera y esfera-pared en las etapas de equilibrio y producción. En la primera etapa, inicialización, no ocurren colisiones.

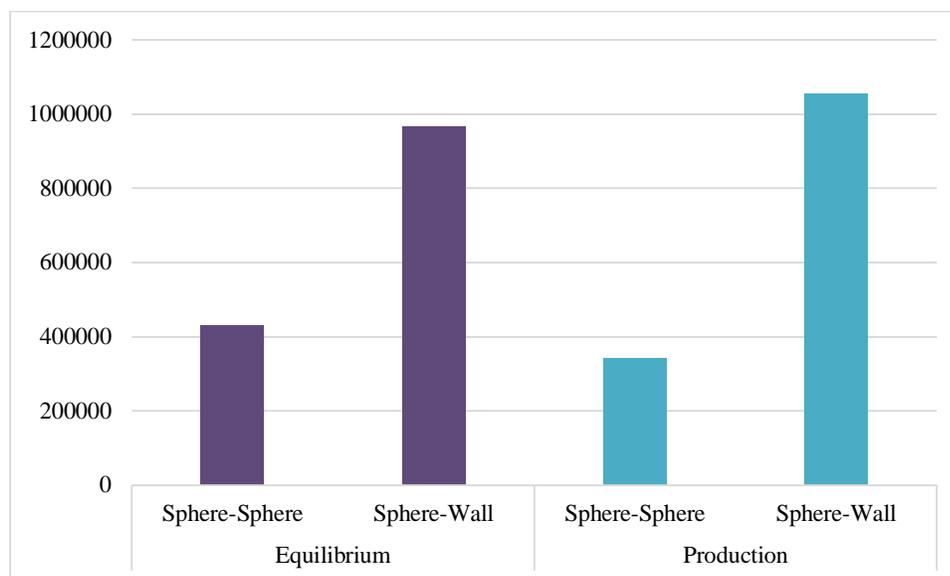


Figura 6.4 Análisis de las colisiones en la simulación con MD: etapas de equilibrio y producción.

En la simulación se calculó la frecuencia de colisiones, con el resultado que la frecuencia de ellas en el equilibrio era $f_{eq}=2.2810\times 10^3$ Hz y, para la etapa de producción $f_{prod}=1.3995\times 10^5$ Hz.

6.6 Conclusiones del capítulo

En este capítulo, se evidenció la importancia del modelado de colisiones en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología. Dada la significancia de las colisiones en las simulaciones moleculares, su modelado es necesario para determinar y predecir el comportamiento de las esferas. Algunos algoritmos basados en MD utilizan límites periódicos infinitos, en los que las partículas se mueven libremente, en lugar de un espacio restringido (Haile, 1992); pero para aplicaciones más reales se requieren algoritmos de modelado de colisiones en espacios cerrados. Autores, como Tsou y Wayne (2004), presentaron modelos para evaluar colisiones entre esferas, sin embargo, las colisiones que ocurren entre esfera/pared también deben ser considerados en los cálculos de propiedades. Si se ha producido una colisión, la posición y la velocidad de las partículas se actualizan y la simulación continúa.

Se desarrollaron ecuaciones para modelar las colisiones en espacios restringidos (espacios finitos) para obtener las velocidades de las esferas que chocan con la(s) pared(es) del contenedor. Estas fórmulas son válidas cuando las paredes son rectas, por ejemplo, en cilindros y cubos. Este

modelo puede usarse no sólo para las colisiones de átomos/moléculas, sino también para algunos cuerpos rígidos.

Se realizó una simulación de un sistema de esferas rígidas en un cilindro en el ambiente del software MATLAB® utilizando los fundamentos de MD y las ecuaciones propuestas para modelar colisiones. Se computaron algunas propiedades estáticas del sistema, como la densidad y su función de distribución radial, así como la frecuencia de las colisiones en los distintos momentos durante la simulación.

Capítulo 7

Conclusiones y trabajo futuro

En esta disertación se propone la solución del problema de encapsulación de esferas en volúmenes irregulares restringidos. Para este objetivo se propone un algoritmo heurístico para canales con una sección transversal redonda y contornos con alguna irregularidad, este algoritmo está basado en una estructura inicial ordenada y a partir de movimientos de las esferas, se libera espacio y se agregan nuevas esferas, incrementando así la densidad.

El desarrollo de esta tesis se realizó en tres etapas: en la primera etapa se presentó una investigación exhaustiva sobre los canales de forma irregular con una sección transversal redonda, utilizados en el contexto del llenado con partículas de una materia, se detectaron y examinaron con sus aplicaciones, y se encontró una amplia variedad de estudios en áreas como materiales, flujos, termodinámica y medicina, entre otros. Quedando evidenciada la problemática existente de que una gran variedad de geometrías puede considerarse como canales de forma irregular y que necesitaban ser estudiadas, se revisaron los distintos métodos convencionales que existen para el modelado de encapsulación de esferas, así como los algoritmos y herramientas computacionales desarrollados para abordar el tema. Se determinó que, a pesar de la existencia de software y algoritmos, no es posible abordar los canales de forma irregular con tales herramientas; de ahí la importancia de desarrollar nuevas herramientas de análisis para estas estructuras.

En una segunda etapa, a partir de la revisión de literatura de las distintas geometrías irregulares en medios porosos, se lograron identificar cinco patrones básicos de canales de forma irregular con una sección transversal circular, lo que permitió crear un gran número de canales de forma irregular mediante extensiones y concatenaciones de estos patrones. La identificación de estos patrones y la revisión de herramientas computacionales y algoritmos, permitió formular un enfoque, que incluye una descripción matemática del contorno del canal y un nuevo algoritmo heurístico para el empaquetamiento de esferas congruentes, basado en una configuración inicial con una estructura *fcc* y la aplicación posterior de procedimientos de agitación y gravedad para recibir estructuras más densas y naturales. Con el algoritmo propuesto se evaluó la fracción de empaquetamiento en canales de forma irregular. El experimento consistió en la evaluación de nueve canales con diferente razón D_{\min}/D_{\max} , alcanzando un factor de empaquetamiento de al menos 0.67 (para los valores de diámetros de esfera de $5\%D_{\min}$ o menores), que es superior a una

densidad del empaquetamiento aleatorio. La fracción de empaquetamiento máxima obtenida fue de 73.01% para un contenedor con la razón $D_{\min}/D_{\max} = 0.1$ y el tamaño de esfera $5\%D_{\min}$, que está muy cerca a la densidad de empaquetamiento máxima de 74.04%. Para diámetros de esfera de $50\%D_{\min}$ o más, fue posible aumentar el factor de empaquetamiento después de aplicar movimientos de agitación y gravedad. Dado que la información sobre la porosidad o el factor de empaquetamiento en los canales de forma irregular no se encontró en la literatura, no fue posible comparar los resultados de este algoritmo con otros estudios. Sin embargo, se obtuvieron resultados aceptables para el modelo de canal simétrico sinusoidal.

Finalmente, en la tercera etapa de la investigación, se revisó el método de MD para el modelado microscópico detallado a nivel molecular; actualmente, la MD se aplica ampliamente en física, química, bioquímica y ciencias de los materiales, estudiando el comportamiento de varios tipos de sólidos, líquidos y gases. Se presentaron resultados de una simulación MD de esferas rígidas en un recipiente cilíndrico, así como la descripción del algoritmo, programas y subprogramas desarrollados; estos resultados fueron un primer acercamiento al método de MD. Al igual que en otros métodos, tanto estáticos como dinámicos, las simulaciones se desarrollan en espacios infinitos o en recipientes regulares, como cilindros o cubos. Se buscó implementar el desarrollo geométrico para canales de forma irregular, apareciendo un gran obstáculo: el modelado de colisiones entre esfera y la pared del recipiente; dado que las colisiones entre esferas ya habían sido modeladas anteriormente, el reto era la modelación de colisiones esfera-pared. Para esto, se desarrollaron ecuaciones para modelar las colisiones en espacios restringidos (espacios finitos) para obtener las velocidades de las esferas que chocan con la (s) pared (es) del contenedor. Estas fórmulas desarrolladas son válidas tanto para cuando las paredes son rectas, por ejemplo, en cilindros y cubos; como para cuando las paredes poseen un contorno irregular que puede ser modelado a partir de una función. Se realizó una simulación de un sistema de esferas rígidas en un cilindro en el ambiente del software MATLAB® utilizando los fundamentos de MD y las ecuaciones propuestas para modelar colisiones. Se computaron algunas propiedades estáticas del sistema, como la densidad y su función de distribución radial, así como la frecuencia de las colisiones en los distintos momentos durante la simulación.

Como trabajo futuro se buscará perfeccionar el algoritmo heurístico propuesto en el Capítulo 4, dado que éste no es adecuado para todos los procesos realistas, en dos aspectos: (1) se tiene que las moléculas o átomos de un material real no son esferas ideales, son elipsoides; en una simulación

más real, las partículas esféricas podrían considerarse, en lugar de los elipsoides, como esferas circunscritas en los elipsoides, siendo el radio de la esfera igual a la distancia máxima desde el centro hasta la superficie más alejada del elipsoide; y (2), las esferas consideradas en el algoritmos son cuerpos rígidos, por lo que el modelo tendrá que adaptarse para controlar los movimientos de la esfera por medios del MD, a través de las fuerzas de atracción y repulsión debidas a la carga eléctrica y la cercanía entre sí; una gran cantidad de procesos reales son sistemas de cuerpos blandos, por ejemplo: un sistema coloidal en vasos sanguíneos no se puede modelar con esferas rígidas, ya que los vasos sanguíneos poseen un comportamiento elástico, y también porque los vasos cambian sus parámetros bajo presión pulsante sincronizada con el ritmo cardíaco.

También como trabajo futuro, es conveniente modelar las colisiones de partículas en contenedores de forma irregular, ya que, en los sistemas reales, los canales son espacios no ideales; para lograr la completa incorporación de canales o medios porosos irregulares a la metodología de MD. Además, se desarrollará una extensión del algoritmo propuesto para rellenar una matriz de zeolita, así como para otros canales de forma irregular identificados en la literatura.

Referencias

- Abreu, C.R.A.; Macias-Salinas, R.; Tavares, F.W.; Castier, M. A Monte Carlo simulation of the packing and segregation of spheres in cylinders. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **1999**, *16*(4), 395. DOI: 10.1590/S0104-66321999000400008.
- Adzumi, H. On the flow of gases through a porous wall. *Bul. Chem. Soc. Japan* **1937**, *12*, 304-312. DOI: 10.1246/bcsj.12.304.
- Alder, B.J.; Wainwright, T.E. Studies in Molecular Dynamics. I General Method. *The Journal of Chemical Physics* **1959**, *31*, 459-466.
- Alexander, F.J.; García, A.L. The Direct Simulation Monte Carlo Method. *Computers in Physics* **1997**, *11*, 588-593. DOI: 10.1063/1.168619.
- Alexander, F.J.; García, A.L.; Alder, B.J. A Consistent Boltzmann Algorithm. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*(26), 5212-5215. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.5212.
- ALothman, Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* **2012**, *5*, 2874-2902. DOI: 10.3390/ma5122874.
- Ariel, G.; Vanden-Eijnden, E. Accelerated simulation of a heavy particle in a gas of elastic spheres. *Multiscale Model. Simul.* **2008**, *7*(1), 349-361.
- Aristoff, D.; Radin, Ch. Random Loose Packing in Granular Matter, *Journal of Statistical Physics* **2009**, *135*, 1-23. DOI 10.1007/s10955-009-9722-4.
- Arora, G.; Sandler, S. I. Molecular Sieving Using Single Wall Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 565-569. DOI: 10.1021/nl062201s.
- Aurenhammer, F. Voronoi diagrams-A survey of a fundamental geometric data structure. *ACM Computing Surveys* **1991**, *23*(3), 345-405.
- Barton, Th.J.; Bull, L.M.; Klemperer, W.G.; Lou, D.A.; McEnaney, B.; Misono, M.; Monson, P. A.; Pez, G.; Scherer, G.W.; Vartuli, J.C.; Yaghi, O.M. Tailored Porous Materials. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633-2656. DOI: 10.1021/cm9805929.
- Beliakov, G.; Lim, K.F. Challenges of continuous global optimization in molecular structure prediction. *European Journal of Operational Research* **2007**, *181*, 1198-1213. DOI: 10.1016/j.ejor.2005.08.033
- Berli, C.L.A.; Mercuri, M.; Bellino, M.G. Modeling the abnormally slow infiltration rate in mesoporous films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 1731-1734. DOI: 10.1039/C6CP06602J.
- Bernal, J.D. A geometrical approach to the structure of liquids. *Nature*, **1959**, *183*, 14-143.
- Bernal, J.D.; Finney, J.L. Random close-packed hard-sphere model ii. Geometry of random packing of hard spheres. *Discussions of the Faraday Society* **1967**, *43*, 62-69.
- Bernal, J.D.; Knight, K.R.; Cherry, I. Growth of crystals from random close packing. *Nature* **1964**, *202*, 852-854.

- Bernard, E.P.; Krauth, W.; Wilson, D.B. Event-chain Monte Carlo algorithms for hard-sphere systems. *Physical Review E* **2009**, *80*, 056704-1:056704-5. DOI: 10.1103/PhysRevE.80.056704
- Berryman, J.G. Random close packing of hard spheres and disks. *Phys. Rev. A* **1983**, *27*, 1053-1061. DOI: 10.1103/PhysRevA.27.1053.
- Bharti, B.; Velev, O.D. Assembly of Reconfigurable Colloidal Structures by Multidirectional Field-Induced Interactions. *Langmuir* **2015**, *31*, 7897-7908. DOI: 10.1021/la504793y.
- Bird, G.A. *Molecular Gas Dynamics*. Oxford: Clarendon Press, **1976**, 238 p. ISBN 0198561202.
- Bird, G.A. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Oxford: Clarendon, **1994**, 588, 128 p. ISBN 0198561954.
- Birgin, E.G.; Lobato, R.D. A matheuristic approach with nonlinear subproblems for large-scale packing of ellipsoids. *Eur. J. Oper. Res.* **2018**, *272*, 447–464. DOI: 10.1016/j.ejor.2018.07.006.
- Blatov, V.; Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M.; Proserpio, D.M. Three-periodic nets and tilings: natural tilings for nets. *Acta Crystallographica* **2007**, *A63*, 418–425. DOI: 10.1107/S0108767307038287.
- Bolton, K.; Ding, F.; Rosén, A. Atomistic Simulations of Catalyzed Carbon Nanotube Growth. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 1211–1224. DOI: 10.1166/jnn.2006.145.
- Bowen, L.; Lyons, R.; Radin, C.; Winkler, P. A solidification phenomenon in random packings, *SIAM Journal on Mathematical Analysis* **2006**, *38*, 1075–1089. DOI: 10.1137/050647785.
- Bowers, K.J.; Lippert, R.A.; Dror, R.O.; Shaw, D.E. Improved Twiddle Access for Fast Fourier Transforms. *IEEE Transactions on Signal Processing* **2010**, *58*(3), 1122–1130. DOI: 10.1109/TSP.2009.2035984.
- British Encyclopaedia. The Editors of Encyclopaedia Britannica: Colloid Physics. Disponible en: <https://www.britannica.com/science/colloid> (revisado el 4 de septiembre, 2018).
- Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.E.; Teller, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723-1732. DOI: 10.1021/ja01864a025
- Burada, P.S.; Hänggi, P.; Marchesoni, F.; Schmid, G.; Talkner, P. Diffusion in confined geometries. *ChemPhysChem* **2008**, *10*, 45-54. DOI: 10.1002/cphc.200800526.
- Burtseva, L.; Flores-Ríos, B.; García-Curiel, E.R.; López, G.; Petranovskii, V.; Ungson, Y.; Valdez-Salas, B. Análisis de esferas en cilindros regulares mediante dinámica molecular. Registro público del **Derecho de Autor**. Certificado SEP, Rama: Programas de computación. No. de Registro: 03-2017-110112293400-01, 6 de noviembre de 2017.
- Burtseva, L.; Valdez Salas, B.; Werner, F.; Petranovskii, V. Packing of Monosized Spheres in a Cylindrical Container: Models and Approaches. *Rev. Mex. Fis. E* **2015**, *61*, 20–27. DOI: 10.13140/2.1.2750.2407.

- Burtseva, L.; Werner, F. Using mathematical tessellation to model spherical particle packing structures. *Advances in Mathematics Research* **2015**, *20*, 1-26.
- Capecelatro, J.; Desjardins, O.; Fox, R.O. On the transition between turbulence regimes in particle-laden channel flows. *J. Fluid Mech.* **2018**, *845*, 499-519. DOI:10.1017/jfm.2018.259.
- Carvente, O.; Salazar-Cruz, M.; Peñuñuri, F.; Ruiz-Suárez, J. C. Dynamic self-assembly of non-Brownian spheres studied by molecular dynamics simulations. *Physical Review E* **2016**, *93*, 020902:1-020902:5.
- Centi, G.; Perathoner, S. Creating and mastering nano-objects to design advanced catalytic materials. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1480–1498. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.01.021.
- Ceratti, D.R.; Faustini, M.; Sinturel, C.; Vayer, M.; Dahirrel, V.; Jardat, M.; Grosso D. Critical effect of pore characteristics on capillary infiltration in mesoporous films. *Nanoscale* **2015**, *7*, 5371–5382. DOI: 10.1039/c4nr03021d.
- Chigada, P.I. Characterisation of flow and heat transfer patterns in low aspect ratio packed beds by a 3D network-of-voids model, *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, *89*, 230–238. DOI: 10.1016/j.cherd.2010.05.002.
- Chu, C. F.; Ng, K.M. Flow in Packed Tubes with a Small Tube to Particle Diameter Ratio. *AIChE Journal*. **1989**, *35*, 148-158. DOI: 10.1002/aic.690350116.
- Coluzza, I; Frenkel, D. Virtual-Move Parallel Tempering. *ChemPhysChem*. **2005**, *6(9)*, 1779-1783. DOI: 10.1002/cphc.200400629.
- COMSOL Multiphysics Version 5.4 Release. Disponible en: <https://www.comsol.com/release/5.4>, revisado el 20 de febrero, 2019.
- Currie, J.A. Gaseous diffusion in porous media. Part 2. Dry granular materials. *Br. J. Appl. Phys.* **1960**, *11*, 318-324.
- Daneyko, A.; Khirevich, S.; Hötzel, A.; Seidel-Morgenstern, A.; Tallarek, U. From random sphere packings to regular pillar arrays: Effect of the macroscopic confinement on hydrodynamic dispersion. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8231–8248. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.09.039.
- de Berg, M.; Cheong, O.; van Kreveld, M.; and Overmars, M. *Computational Geometry: Algorithms and Applications*, 3rd ed.; Springer: Berlin, Germany, 2008; 386 p., ISBN 978-3-540-77973-5.
- De Boer, J. H. Some problems in the investigation of porosity by adsorption methods. In: *The Structure and Properties of Porous Materials*, Proceedings of the tenth symposium of the Colston Research Society, University of Bristol, England, March 24th-March 27th, 1958; Everett D.H., Stone F.S., Eds.; Academic Press Inc.: NY, USA, **1958**; p. 68.
- Donev, A.; Torquato, S.; Stillinger, F. Neighbor list collision-driven molecular dynamics simulation for nonspherical hard particles. II. Applications to ellipses and ellipsoids. *J. Comput. Phys.* **2005**, *202*, 765-793.

- Dong, K.J.; Zou, R.P.; Yang, R.Y.; Yu, A.B.; Roach, G. DEM simulation of cake formation in sedimentation and filtration. *Miner. Eng.* **2009**, *22*, 921-930. DOI: 10.1016/j.mineng.2009.03.018.
- Dubey, G.P.; Malli Mohan, G.B.; Dubrovsky, A.; Amen, T.; Tsipshtein, Sh.; Rouvinski, A.; Rosenberg, A.; Kaganovich, D.; Sherman, E.; Medalia, O.; Ben-Yehuda, S. Architecture and Characteristics of Bacterial Nanotubes. *Dev. Cell* **2016**, *36*, 453-461. DOI: 10.1016/j.devcel.2016.01.013.
- Ejim, L.N.; Yerdelen, S.; McGlone, Th.; Onyemelukwe, I.; Johnston, B.; Florence, A.J.; Reis, N. M. A factorial approach to understanding the effect of inner geometry of baffled meso-scale tubes on solids suspension and axial dispersion in continuous, oscillatory liquid–solid plug flows. *Chem. Eng. J.* **2017**, *308*, 669-682. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.013.
- Ericson, C. *Real-Time Collision Detection*; Morgan Kaufmann Publisher-Elsevier: San Francisco, CA, USA, 2005, ISBN 1-55860-732-3.
- Eves, H. Two Surprising Theorems on Cavalieri Congruence. *Coll. Math. J.* **1991**, *22*, 118-124. DOI:10.1080/07468342.1991.11973367.
- Experton, J.; Wu, X.; Martin, C.R. From Ion Current to Electroosmotic Flow Rectification in Asymmetric Nanopore Membranes. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 445. DOI:10.3390/nano7120445.
- Fan R.; Karnik, R.; Yue, M., Li, D.; Majumdar, A.; Yang, P. DNA Translocation in Inorganic Nanotubes. *Nano Lett* **2005**, *5*, 1633-1637-
- Fejes, L. Über einen geometrischen Satz. *Mathematische Zeitschrift.* **1940**, *46*(1), 83-85. (in German).
- Feng, J.; Liao, Q.; Zhu, X.; Wu, R.; Wang, H.; Ding, Y.; Yashiro, K. Molecular dynamics simulation of injection of polyethylene fluid in a variable cross-section nano-channel. *Sci. Bull.* **2011**, *56*, 1848-1856. DOI: 10.1007/s11434-010-4317-7.
- Finney, J.L. Random packings and structure of simple liquids. In Proceedings of the Royal Society of London, England, 10 noviembre 1970; 319, 479-493.
- Foteinopoulou, K.; Karayiannis, N.Ch.; Laso, M. Monte Carlo simulations of densely-packed athermal polymers in the bulk and under confinement. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *121*, 118-132. DOI: 10.1016/j.ces.2014.08.021.
- Franco-Molina, M.A.; Mendoza-Gamboa, E.; Zarate-Triviño, D.G.; Coronado-Cerda, E.E.; Alcocer-González, J.M.; Resendez-Pérez, D.; Rodríguez-Salazar, M.C.; Rivera-Morales, L.G.; Tamez-Guerra, R.; Rodríguez-Padilla, C. In Vitro Evaluation of Colloidal Silver on Immune Function: Antilymphoproliferative Activity. *Journal of Nanomaterials* **2016**, Article ID 4176212, 8 pages. DOI:10.1155/2016/4176212.
- Francon, M. Significance of the Packing Fraction. *J. Phys. Chem.* **1929**, *33*, 296-300. DOI:10.1021/j150296a012.

- Frenkel, D. Computer simulation of hard-core models for liquid crystals. *Computer Physics Communications*. **1987**, *44*, 243-253.
- Fu, L.; Bian, C.; Wyatt Shields IV, C.; Cruz, D.F.; Lopez, G.P.; Charbonneau, P. Assembly of hard spheres in a cylinder: a computational and experimental study. *Soft Matter* **2017**, *17*, 3296-3306. DOI: 10.1039/C7SM00316A.
- Gan, H.; Nandi, S.P.; Walker, P.L. Jr. Nature of the porosity in American coals. *Fuel* **1972**, *51*, 272-277. DOI:10.1016/0016-2361(72)90003-8.
- Gan, Y.; Kamlah, M.; Reimann, J. Computer simulation of packing structure in pebble beds. *Fusion Engineering and Design* **2010**, *85*, 1782–1787. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2010.05.042.
- Garey, M.R.; Johnson, D.S. *Computers and intractability: A guide to the theory of NP-completeness*, 1st ed.; Freeman: New York, NY, USA, 1979, 340 p., ISBN 978-0716710455.
- Gatchell, M.; Stockett, M.H.; de Ruelle, N.; Chen, T.; Giacomozzi, L.; Nascimento, R.F.; Wolf, M.; Anderson, E.K.; Delaunay, R.; Vizcaino, V.; Rousseau, P.; Adoui, L.; Huber, B.A.; Schmidt, H.T.; Zettergren, H.; Cederquist, H. Failure of hydrogenation in protecting polycyclic aromatic hydrocarbons from fragmentation. *Physical Review A* **2015**, *92*, 050702:1-050702:5. DOI: 1050-2947/2015/92(5)/050702(5).
- Gately, R.D.; in het Panhuis, M. Filling of carbon nanotubes and nanofibres. *Beilstein J. Nanotechnol* **2015**, *6*, 508-516. DOI: 10.3762/bjnano.6.53.
- Gladkikh, M.; Bryant, S. Prediction of imbibition from grain-scale interface movement. *Advances in Water Resources* **2007**, *30*, 249–260. DOI: 10.1016/j.advwatres.2005.11.016.
- Gounder, R.; Iglesia, E. The catalytic diversity of zeolites: confinement and solvation effects within voids of molecular dimensions. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3491-3509. DOI: 10.1039/c3cc40731d.
- Gravelle, S.; Joly, L.; Detcheverry, F.; Ybert, Ch.; Cottin-Bizonne, C.; Bocquet, L. Optimizing water permeability through the hourglass shape of aquaporins. *PNAS* **2013**, *110*, 16367–16372. DOI: 10.1073/pnas.1306447110.
- Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press Inc.: London, England, **1982**; pp. 303, ISBN 0-12-300956-1.
- Guérolé, J.; Godet, J.; Brochard, S. Plasticity in crystalline-amorphous core-shell Si nanowires controlled by native interface defects. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 045201:1-045201:10. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.045201.
- Guo, H.; Cheng, Y.; Ren, T.; Wang, L.; Yuan, L.; Jiang, H.; Liu, H. Pulverization characteristics of coal from a strong outburst-prone coal seam and their impact on gas desorption and diffusion properties. *J NAT GAS SCI ENG* **2016**, *33*, 867-878. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.06.033.
- Hagedorn, P. *Non-Linear Oscillations*, 2nd ed.; Oxford University Press: Clarendon, NY, USA. 1988; 311 p., ISBN 0-198-56194-6.

- Haile, J.M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, 1992; 489 p., ISBN 0-471-81966-2.
- Hales, Th.C. A proof of the Kepler conjecture. *Annals of Mathematics*. **2005**, *162*, 1065-1185. DOI: 10.4007/annals.2005.162.1065.
- Han, C.; Tang, D.; Kim, D. Molecular dynamics simulation on the effect of pore hydrophobicity on water transport through aquaporin-mimic nanopores. *Colloids Surf. A* **2015**, *481*, 38-42. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.04.012.
- Haranczyk, M.; Sethian, J.A.J. Automatic Structure Analysis in High-Throughput Characterization of Porous Materials. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3472–3480. DOI: 10.1021/ct100433z.
- Hastings, W.K. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. *Biometrika* **1970**, *57*, 97-109.
- Haywood, D.G.; Saha-Shah, A.; Baker, L.A.; Jacobson, S.C. Fundamental Studies of Nanofluidics: Nanopores, Nanochannels, and Nanopipets. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 172–187. DOI: 10.1021/ac504180h.
- Herzig, J.P.; Leclerc, D.M.; Goff, P.L. Flow of suspensions through porous media—Application to deep filtration. *Ind. Eng. Chem.* **1970**, *62*, 8-35. DOI: 10.1021/ie50725a003.
- Hess, B.; Kutzner, C.; Van Der Spoel, D.; Lindahl, E. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*(2): 435–447. DOI: 10.1021/ct700301q.PMID26620784.
- Hewitt, G.F.; Marshall, J.S. Particle focusing in a suspension flow through a corrugated tube. *J. Fluid Mech.* **2010**, *660*, 258-281. DOI: 10.1017/S0022112010002697.
- Hou, X.; Guo, W.; Jiang, L. Biomimetic smart nanopores and nanochannels. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2385-2401. DOI: 10.1039/c0cs00053a.
- Hubbard, P.M. Collision detection for interactive graphics applications. *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics* **1995**, *1*, 218-230. DOI:10.1109/2945.466717.
- Islam, N.; Bradshaw-Hajek, B.H.; Miklavcic, S.J.; White L.R. The onset of recirculation flow in periodic capillaries: Geometric effects. *Eur. J. Mech. B/Fluids* **2015**, *53*, 119-128. DOI: 10.1016/j.euromechflu.2015.04.008.
- Issa, R.I. Solution of Implicitly Discretized Fluid Flow Equations by Operator Splitting. *J. Comput. Phys.* **1986**, *62*(1), 40-65. DOI:10.1016/0021-9991(86)90099-9.
- Jameson, C.J.; Jameson, A.K.; Lim, H. Competitive adsorption of xenon and argon in zeolite NaA. ¹²⁹Xe nuclear magnetic resonance studies and grand canonical Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1709–1728. DOI:10.1063/1.470757.
- Jamnik, A. Effective interaction between large colloidal particles immersed in a bidisperse suspension of short-ranged attractive colloids. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 164111:1-164111:8.

- Je, H.; Baek, J.; Lee, M. A study of the collision detection of robot manipulator without torque sensor. In Proceedings of the ICROS-SICE International Joint Conference, Japan, 2009; pp. 4468-4471.
- Jerier, J.-F.; Richefeu, V.; Imbault, D.; Donzé, F.-V. Packing spherical discrete elements for large scale simulations. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* **2010**, *199*, 1668–1676. DOI: 10.1016/j.cma.2010.01.016.
- Jin, R.; Zeng, C.; Zhou, M.; Chen, Y. Atomically Precise Colloidal Metal Nanoclusters and Nanoparticles: Fundamentals and Opportunities. *Chem. Rev.* **2016a**, *116*, 10346–10413. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00703.
- Jin, Y.; Liu, X.; Liu, Z.; Lu, S.; Xue, Q. Effect of interfacial layer on water flow in nanochannels: Lattice Boltzmann simulations. *Phys. B* **2016b**, *487*, 18–24. DOI: 10.1016/j.physb.2016.01.032.
- Jodrey, W.S.; Tory, E.M. Simulation of random packing of spheres. *Simulation* **1979**, *32*, 1-12. DOI:10.1177/003754977903200102.
- Jodrey, W.S.; Tory, E.M. Computer simulation of isotropic, homogeneous dense random packing of equal spheres. *Powder Technol.* **1981**, *30*, 111-118. DOI: 10.1016/0032-5910(81)80003-4.
- Jodrey, W.S.; Tory, E.M. Computer simulation of close random packing of equal spheres. *Phys. Rev. A* **1985**, *32*, 2347-2351. DOI: 10.1103/PhysRevA.32.2347.
- Jones, A.J.; Ostroouchov, Ch.; Haranczyk, M.; Iglesia, E. From rays to structures: Representation and selection of void structures in zeolites using stochastic methods. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *181*, 208–216. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.07.033.
- Kala, R. *On-Road Intelligent Vehicles. Motion Planning for Intelligent Transportation Systems*, 1st ed.; Butterworth Heinemann-Elsevier: Cambridge, MA, USA, 2016; 536 p., ISBN 978-0-12-803729-4.
- Kirkpatrick, S.; Gelatt, C.D.; Vecchi, M. P. Optimization by Simulated Annealing. *Science New Series* **1983**, *220(4598)*, 671-680. DOI: 10.1126/science.220.4598.671.
- Kosztin, I.; Schulten, K. Fluctuation-Driven Molecular Transport Through an Asymmetric Membrane Channel. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 238102:1-238102:4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.238102.
- Kou, X.Y.; Tan, S.T. A simple and effective geometric representation for irregular porous structure modeling. *Comput. Aided Des.* **2010**, *42*, 930-941. DOI: 10.1016/j.cad.2010.06.006.
- Koura, K. Null-collision technique in the direct-simulation Monte Carlo method. *AIP Physics of Fluids* **1986**, *29*, 3509-3511.
- Koura, K. A sensitive test for accuracy in evaluation of molecular collision number in the direct-simulation Monte Carlo method. *Phys Fluid Fluid Dynam.* **1990**, *2*, 1287-1289. DOI:10.1063/1.857577.

- Kroese, D.P.; Taimre, T.; Botev, Z.I., *Handbook of Monte Carlo Methods*, 1st ed.; Wiley Series in Probability and Statistics: Hoboken, NJ, USA, 2011; 743 p., ISBN 0-470-17793-4.
- Labani, M.M.; Rezaee, R.; Saeedi, A.; Hinai, A.A. Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning Basins, Western Australia. *J. Pet. Sci. Eng.* **2013**, *112*, 7-16. DOI: 10.1016/j.petrol.2013.11.022.
- Lajovic, A.; Tomšič, M.; Jamnik, A. Depletion effects in a mixture of hard and attractive colloids. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 104101:1-104101:8. DOI: 10.1063/1.3081144.
- Lal, P.; Sun, W. Computer modeling approach for microsphere-packed bone scaffold. *Computer-Aided Design* **2004**, *36*, 487-497. DOI: 10.1016/S0010-4485(03)00134-9.
- LAMMPS, 2018, LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. Disponible en: <https://lammps.sandia.gov>, revisado el 15 de febrero, 2018.
- Landau, D.P.; Binder, K. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, 3rd ed.; Cambridge University Press: New York, NY, USA, 2009; 489 p., ISBN 978-0-511-65176-2.
- Lanfrey, P.-Y.; Kuzeljevic, Z.V.; Dudukovic, M.P. Tortuosity model for fixed beds randomly packed with identical particles. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 1891-1896. DOI: 10.1016/j.ces.2009.11.011.
- Langetepe, E.; Zachmann, G. *Geometric Data Structures for Computer Graphics*. A K Peters/CRC Press: USA, 2006; pp. 97-121, ISBN 13: 978-1-56881-235-9.
- Leach, A.R. *Molecular Modeling. Principles and Applications*, 2nd ed.; Prentice Hall: England, 2001, 744 p., ISBN: 0-582-38210-6.
- Lee, K.O.; Holmes, T.W.; Calderon, A.F.; Gardner, R.P. Molecular Dynamics simulation for PBR pebble tracking simulation via a random walk approach using Monte Carlo simulation. *Appl. Radiat. Isot.* **2012**, *70*, 827-830. DOI: 10.1016/j.apradiso.2011.11.043.
- Lee, S.; Im, J.; Yoo, Y.; Bitzek, E.; Kiener, D.; Richter, G.; Kim, B.; Oh, S.H. Reversible cyclic deformation mechanism of gold nanowires by twinning-detwinning transition evidenced from in situ TEM. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3033:1-3033:10. DOI: 10.1038/ncomms4033.
- Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today* **1998**, *41*, 207-219. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00050-9.
- Li, D. Nanochannel Fabrication. In *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, 2nd ed.; Li, D., Eds.; Springer: New York, USA, 2014; ISBN 978-1-4614-5491-5.
- Li, E.K.H.; Funkenbusch, R.D. Experimental size ratio and compositional effects on the packing and hot isostatic pressing of spherical powders. *Mater. Sci. Eng. A* **1992**, *157*, 217-224. DOI: 10.1016/0921-5093(92)90028-Y.
- Li, N.; Yu, Sh.; Harrell, Ch.; Martin, R. Conical Nanopore Membranes. Preparation and Transport Properties. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2025-2030. DOI: 10.1021/ac035402e.

- Li, W.; Wang, W.; Zheng, X.; Dong, Z.; Yan, Yo.; Zhang, J. Molecular dynamics simulations of water flow enhancement in carbon nanochannels. *Comput. Mater. Sci.* **2017**, *136*, 60-66. DOI: 10.1016/j.commatsci.2017.04.024.
- Li, X.; Chen, W.; Li, Z.; Li, L.; Gu, H.; Fu, J. Emerging microengineered tools for functional analysis and phenotyping of blood cells. *Trends Biotechnol.* **2014**, *32*, 586-594. DOI: 10.1016/j.tibtech.2014.09.003.
- Luchnikov, V.A.; Gavrilova, M.L.; Medvedev, N.N.; Voloshin, V.P. The Voronoi–Delaunay approach for the free volume analysis of a packing of balls in a cylindrical container. *Future Generation Computer Systems* **2002**, *18*, 673-679.
- Mackay, D.J.C. Introduction to Monte Carlo Methods. In Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Learning in graphical models, Erice, Italy, 1998; pp. 175 – 204.
- Macrossan, M.M. Matlab codes for the DSMC calculation of Couette flow, using the variable-hard-sphere (VHS) collision model. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/43498302_Matlab_codes_for_the_DSMC_calculation_of_Couette_flow_using_the_variable-hard-sphere_VHS_collision_model, revisado el 27 de febrero, 2019.
- Mangeat, M.; Guérin, T.; Dean, D.S. Geometry controlled dispersion in periodic corrugated channels. *EPL* **2017**, *118*, 40004:1-40004:7. DOI: 10.1209/0295-5075/118/40004.
- Marchal, Ch. Study of the Kepler’s conjecture: the problem of the closest packing, *Mathematische Zeitschrift* **2011**, *267*, 737–765. DOI: 10.1007/s00209-009-0644-2.
- Markutsya, S. Modeling and simulation of nanoparticle aggregation in colloidal systems. Master of science dissertation, Iowa State University, Iowa, 2008. Disponible en: <https://lib.dr.iastate.edu/rtd/15299/>.
- McNamara, G.R.; Zanetti, G. Use of the Boltzmann Equation to Simulate Lattice-Gas Automata. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2332-2335. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2332.
- Medvedev, N.N.; Naberukhin, Y.I. Shape of the Delaunay simplices in dense random packings of hard and soft spheres. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, *94*, 402-406.
- Medvedev, N.N. Approach for the structure analysis of complex molecular systems at computer simulation, *Physica A* **2002**, *314*, 678 – 685.
- Meng, X.; Huang, J. Control water molecules across carbon-based nanochannels. *Chin. Phys. B* **2018**, *27*, 013101:1- 013101:9. DOI: 10.1088/1674-1056/27/1/013101.
- Metropolis, N.; Rosenbluth, A.W.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.H.; Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*(6), 1087-1092. DOI: 10.1063/1.1699114.
- Mohamadi, F.; Richard, N.G.J.; Guida, W.C.; Liskamp, R.; Lipton, M.; Caufield, C.; Chang, G.; Hendrickson, T.; Still, W.C. MacroModel - an Integrated Software System for Modeling Organic and Bioorganic Molecules Using Molecular Mechanics. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (4), 440–467. DOI: 10.1002/jcc.540110405.

- Montanero J.M.; Santos A. Monte Carlo simulation method for the Enskog equation. *Phys. Rev. E* **1995**, *54*, 438-441.
- Mordehai, D.; Lee, S.W.; Backes, B.; Srolovitz, D.J.; Nix, W.D.; Rabkin, E. Size effect in compression of single-crystal gold microparticles. *Acta Mater.* **2011**, *59*, 5202-5215. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.04.057.
- Mościński, J.; Bargiel, M.; Rycerz, Z.A.; Jacobs, P.W.M. The Force-Biased Algorithm for the Irregular Close Packing of Equal Hard Spheres. *Mol. Simul.* **1989**, *3*, 201-212. DOI: 10.1080/08927028908031373.
- Mostafavi, M.A.; Gold, Ch.; Dakowicz, M. Delete and insert operations in Voronoi/Delaunay methods and applications. *Computers & Geosciences* **2003**, *29*, 523-530. DOI: 10.1016/S0098-3004(03)00017-7.
- Mukhopadhyay, S.; Mani, M.S.; Layek, G.C. Analysis of Flow Fields in a Flexible Tube with Periodic Constriction. *Appl. Appl. Math.* **2011**, *6*, 2045-2063.
- Mueller, G.E. Radial void fraction distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. *Powder Technology* **1992**, *72*, 269-275.
- Mueller, G.E. Radial porosity in packed beds of spheres. *Powder Technology* **2010**, *203*, 626-633. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.07.007.
- NAMD. NAMD Scalable Molecular Dynamics. Disponible en: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/> (revisado el 15 de febrero, 2019).
- Nanbu, K. Direct simulation scheme derived from the Boltzmann equation. I. Monocomponent Gases. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1980**, *49*, 2042-2049. DOI:10.1143/JPSJ.49.2042.
- Okabe, A.; Boots, B.; Sugihara, K.; Chiu, S.N. *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, England, 2000; 657 p., ISBN 0-471-986354.
- Owe Berg, T.G.; McDonald, R.L.; Trainor Jr., R.J. The packing of spheres. *Powder Technology* **1969**, *3*, 183-188.
- Paik, D.; Haranczyk, M.; Kim, J. Towards accurate porosity descriptors based on guest-host interactions. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2016**, *66*, 91-98. DOI: 10.1016/j.jmgm.2016.03.007.
- Pinheiro, M.; Martin, R.L.; Rycroft, Ch.H.; Jones, A.; Iglesia, E.; Haranczyk, M. Characterization and comparison of pore landscapes in crystalline porous materials. *J. Mol. Graph. Model.* **2013**, *44*, 208-219. DOI: 10.1016/j.jmgm.2013.05.007.
- Pizzagalli, L.; Brochard, S.; Godet, J.; Gérard, C. Mechanical Properties of Nanostructures. In *Encyclopedia of Nanotechnology*, 2nd ed.; Bhushan, B., Ed.; Springer: Netherlands, 2016; ISBN: 978-94-017-9780-1.

- Plappally, A.K.; Yakub, I.; Brown, L.C.; Soboyejo, W.O.; Soboyejo, A.B.O. Physical Properties of Porous Clay Ceramic-Ware. *J. Eng. Mater. Tech.* **2011**, *133*, 031004:1-031004:9. DOI: 10.1115/1.4004158.
- Prasad, S.V.S.; Kumar, G.N.P.; Kumar, D.A.; Niharika B. Smart Car Collision Avoidance System. *IOSR-JCE* **2016**, *18*, 1-3. DOI:10.9790/0661-1803040103.
- Radin, Ch. Random close packing of granular matter. *J. Stat. Phys.* **2008**, *131*, 567–573. DOI: 10.1007/s10955-008-9523-1.
- Razmkhah, M.; Ahmadpour, A.; Mosavian, M.T.H.; Moosavi, F. What is the effect of carbon nanotube shape on desalination process? A simulation approach. *Desalination* **2017**, *407*, 103-115. DOI: 10.1016/j.desal.2016.12.019.
- Richmond, M.C.; Perkins, W.A.; Scheibe, T.D.; Lambert, A.; Wood, B.D. Flow and axial dispersion in a sinusoidal-walled tube: Effects of inertial and unsteady flows. *Adv. Water Resour.* **2013**, *62*, 215-226. DOI: 10.1016/j.advwatres.2013.06.014.
- Roobahani, M.M.; Huat, B.B.K.; Asadi, A. Effect of rectangular container's sides on porosity for equal-sized sphere packing. *Powder Technol.* **2012**, *224*, 46–50. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.02.018.
- Roobahani, M.M.; Huat, B.B.K.; Asadi, A. The effect of different random number distributions on the porosity of spherical particles. *Adv. Powder Technol.* **2013**, *24*, 26-35. DOI: 10.1016/j.appt.2012.01.006.
- Rose, D.A. Water movement in dry soils. II. An analysis of hysteresis. *Eur. J. Soil Sci.* **1971**, *22*, 490-507. DOI: 10.1111/j.1365-2389.1971.tb01633.x.
- Rothfeld, L.B. Gaseous counterdiffusion in catalyst pellets. *AIChE J.* **1963**, *9*, 19-24. DOI: 10.1002/aic.690090105.
- Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; Everett, D.H.; Haynes, J.H.; Pemicone N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W.; Unger, K.K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758. DOI: 10.1351/pac199466081739.
- Rycroft, Ch. Voro++ Version 0.4.6, released 10/17/2013. Disponible en: <http://math.lbl.gov/voro++/download/> (revisado el 20 de febrero, 2018).
- Scarselli, M.; Castrucci, P.; De Crescenzi, M. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 313202:1-313202:36. DOI: 10.1088/0953-8984/24/31/313202.
- Schaefer, D.W.; Keefer, K.D. Structure of random porous materials: silica aerogel. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2199-2202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.2199.
- Schwidder, S.; Schnitzlein, K. Predicting the static liquid holdup for cylindrical packings of spheres in terms of the local structure of the packed bed. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 6181–6189. DOI: 10.1016/j.ces.2010.09.004.

- Scior T.; Lozano-Aponte, J. ¿Qué sabe Ud. Acerca de... Dinámica Molecular? *Rev. Mex. Cienc. Farm.* **2014**, *45(1)*, 86-88.
- Scott, D.S.; Dullien, F.A.L. Diffusion of ideal gases in capillaries and porous solids. *AIChE J.* **1962**, *8*, 113-117. DOI: 10.1002/aic.690080126.
- Segrè, P.N.; Behrend, O.P.; Pusey, P.N. Short-time Brownian motion in colloidal suspensions: Experiment and simulation. *Phys. Rev. E* **1995**, *52(5)*, 5070-5083.
- Shahbabaie, M.; Kim, D. Molecular simulation study of water transport through aquaporin-inspired pore geometry. *J. Mech. Sci. Technol.* **2017**, *31*, 3845-3851. DOI: 10.1007/s12206-017-0729-5.
- Shahbabaie, M.; Tang, D.; Kim, D. Simulation insight into water transport mechanisms through multilayer graphene-based membrane. *Comput. Mater. Sci.* **2017**, *128*, 87-97. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.10.044.
- Shan, Y.; Klepeis, J.L.; Eastwood, M.P.; Dror, R.O.; Shaw, D.E. Gaussian Split Ewald: A Fast Ewald Mesh Method for Molecular Simulation. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122(5)*, 054101:1–054101:13. DOI:10.1063/1.1839571.PMID15740304.
- Siiriä, S.; Yliruusi, J. Particle packing simulations based on Newtonian mechanics, *Powder Technol.* **2007**, *174*, 82–92. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.01.001.
- Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619. DOI:10.1002/9783527610044.hetcat0065.
- Sloane, N.J.A. The Sphere Packing Problem. *Documenta Mathematica* **1998**, *3*, 387–396.
- Smeets, R.M.M.; Keyser, U.F.; Krapf, D.; Wu, M.; Dekker, N.H.; Dekker, C. Salt Dependence of Ion Transport and DNA Translocation through Solid-State Nanopores. *Nano Lett* **2006**, *6*, 89–95.
- Smith, W.; Forester, T.R. DL_POLY_2.0: A general purpose parallel molecular dynamics simulation package. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 136-141. DOI:10.1016/S0263-7855(96)00043-4.
- Smith, W.O.; Foote P.D.; Busang, P.F. Capillary rise in sands of uniform spherical grains. *J. Appl. Phys. I* **1931**, *18*, 18-26. DOI:10.1063/1.1744981.
- Soontrapa, K.; Chen, Y. Mono-sized sphere packing algorithm development using optimized Monte Carlo technique. *Adv. Powder Technol.* **2013**, *24*, 955–961. DOI: 10.1016/j.apt.2013.01.007.
- Svatá, M. Determination of pore size and shape distribution from porosimetric hysteresis curves. *Powder Technol.* **1971/72**, *5*, 345-349. DOI: 10.1016/0032-5910(72)80040-8.
- Swendsen, R.H.; Wang, J.-S. Replica Monte Carlo Simulation of Spin-Glasses. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57(21)*, 2607-2609.

- Tang, D.; Kim, D. Study on the transport of water molecules under the geometry confinement of aquaporin-like nanopores. *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *72*, 120-125. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.02.049.
- Tang, D.; Kim, D. Study on the transport of water molecules under the geometry confinement of aquaporin-like nanopores. *Appl. Therm. Eng.* **2015a**, *72*, 120-125. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.02.049.
- Tang, D.; Li, L.; Shahbabaie, M.; Yoo, Y.-E.; Kim, D. Molecular Dynamics Simulation of the Effect of Angle Variation on Water Permeability through Hourglass-Shaped Nanopores. *Materials* **2015b**, *8*, 7257-7268. DOI:10.3390/ma8115380.
- Tao, Y.B.; He, Y.L.; Huang, J.; Wu, Z.G.; Tao, W.Q. Three-dimensional numerical study of wavy fin-and-tube heat exchangers and field synergy principle analysis. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2007**, *50*, 1163–1175. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.03.019.
- Thommes, M.; Cychosz, K.A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption* **2014**, *20*, 233–250. DOI: 10.1007/s10450-014-9606-z.
- Tingate, G.A. Some geometrical properties of packings of equal spheres in cylindrical vessels. *Nuclear Engineering and Design* **1973**, *24*, 153-179.
- Torquato, S.; Stillinger, F.H. Jammed hard-particle packings: From Kepler to Bernal and beyond. *Reviews of Modern Physics* **2010**, *82*, 2633-2672. DOI: 10.1103/RevModPhys.82.2633.
- Tóth L.F. (F. G.) Über einen geometrischen Satz. *Mathematische Zeitschrift*. **1940**, *46*(1) 78–83. (in German)
- Treacy, M.M.J.; Foster, M.D. Packing sticky hard spheres into rigid zeolite frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118*, 106–114. DOI:10.1016/j.micromeso.2008.08.039.
- Tseng, S.; Li, Y.-M.; Lin, C.-Y.; Hsu, J.-P. Salinity gradient power: of temperature and nanopore size. *Nanoscale* **2016**, *8*, 2350-2357. DOI:10.1039/c5nr07563g.
- Tsou, B., Wayne, K. (2004). *Molecular Dynamics Simulation of Hard Spheres*. Disponible en: <http://introcs.cs.princeton.edu/java/assignments/collisions.html> (revisado el 13 de febrero, 2017).
- Tu, Y.; Xiu, P.; Wan, R.; Hu, J.; Zhou, R.; Fang, H. Water-mediated signal multiplication with Y-shaped carbon nanotubes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 18120–18124. DOI: 10.1073/pnas.0902676106.
- Ungson, Y.; Burtseva, L.; Garcia-Curiel, E.R.; Valdez Salas, B.; Flores-Rios, B.L.; Werner, F.; Petranovskii, V. Filling of Irregular Channels with Round Cross-Section: Modeling Aspects to Study the Properties of Porous Materials. *Materials* **2018a**, *11*(10), 1901:1-1901:17. DOI:10.3390/ma11101901.

- Ungson, Y.; Burtseva, L.; Garcia-Curiel, E.R.; Valdez Salas, B.; Flores-Rios, B.L.; Werner, F.; Levterov, A.I.; Petranovskii, V. Collisions of particles in limited space analyzed by molecular dynamics methods. *Bulletin of Kharkov National Automobile and Highway University* **2018b**, 83, 117-124. DOI:10.30977/BUL.2219-5548.2018.83.0.117.
- Umbanhowar, P.; Goldman, D.I. Granular impact and the critical packing state. *Physical Review E* **2010**, 82. DOI:10.10301:1-010301:4.
- Van Antwerpen, W.; Du Toit, C.G.; Rousseau, P.G. A review of correlations to model the packing structure and effective thermal conductivity in packed beds of mono-sized spherical particles, *Nuclear Engineering and Design* **2010**, 240, 1803–1818. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2010.03.009.
- Van Brakel, J. Pore Space Models for Transport Phenomena in Porous Media. Review and Evaluation with Special Emphasis on Capillary Liquid Transport. *Powder Technol.* **1975**, 11, 205-236. DOI:10.1016/0032-5910(75)80049-0.
- Van Swol, F.; Petsev, D.N. Molecular dynamics simulation of binary hard sphere colloids near the glass transition. *RSC Adv.* **2014**, 4, 21631-21637. DOI:10.1039/C4RA02391A.
- Vandewalle, N.; Lumay, G.; Ludewig, F.; Fiscina, J.E. How relative humidity affects random packing experiments, *Physical Review E* **2012**, 85, 031309:1-031309:5.
- Veseley, F. Molecular Dynamics Simulation. Disponible en: http://homepage.univie.ac.at/franz.vesely/cp_tut/nol2h/new/c6sm_s2md.html (revisado el 22 de octubre, 2016).
- Wang, C.M.; Zhang, Y.Y.; Xiang, Y.; Reddy, J.N. Recent Studies on Buckling of Carbon Nanotubes. *Appl. Mech. Rev.* **2010**, 63, 030804:1-030804:18. DOI:10.1115/1.4001936.
- Wang, F.; Cheng, Y.; Lu, S.; Jin, K.; Zhao, W. Influence of Coalification on the Pore Characteristics of Middle–High Rank Coal. *Energy Fuels* **2014**, 28, 5729-5736. DOI:10.1021/ef5014055.
- Wang, P.; Borner, A.; Li, Z.; Levin, D.A. An Advanced Particle-in-cell (PIC) Approach for Electrospray Simulation in a Colloid Thruster using Molecular Dynamics Simulation Results. In Proceeding of the 43rd AIAA Thermophysics Conference, New Orleans, Louisiana, USA, 2012; pp. 1-23. DOI: 10.2514/6.2012-2993.
- Wang, J.; Chen, L.; Kang, Q.; Rahman, S.S. The lattice Boltzmann method for isothermal micro-gaseous flow and its application in shale gas flow: A review. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2016**, 95, 94-108. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.12.009.
- White, N.F.; Sunada, D.K.; Duke, H.R.; Corey, A.T. Boundary effects in desaturation of porous media. *Soil Sci.* **1972**, 113, 7-12. DOI: 10.1097/00010694-197201000-00002.
- Whitelam, S.; Geissler, P.L. Avoiding unphysical kinetic traps in Monte Carlo simulations of strongly attractive particles. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, 127, 154101:1-154101:19. DOI: 10.1063/1.2790421.

- Willems, T.F.; Rycroft, Ch. H.; Kazi, M.; Meza, J.C.; Haranczyk, M. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *149*, 134–141. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.08.020.
- Wu, L.; Zhou, X.; Lu, H.; Liang, Q.; Kou, J.; Wu, F.; Fan, J. A controllable water signal transistor. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *14*, 1-5. DOI: 10.1039/c6cp08664k.
- Wysocki, A.; Royall, C.P.; Winkler, R.G.; Gompper, G.; Tanaka, H.; van Blaaderene, A.; Löwen, H. Multi-particle collision dynamics simulations of sedimenting colloidal dispersions in confinement. *Faraday Discuss.* **2010**, *144*, 245–252. DOI: 10.1039/b901640f.
- Xiong, F.; Jian, Z.; Li, P.; Wang, X.; Bi, H.; Li Y.; Wang, Z.; Amooie, M.A.; Soltanian, M.R.; Moortgat, J. Pore structure of transitional shales in the Ordos Basin, NW China: Effects of composition on gas storage capacity. *Fuel* **2017**, *206*, 504–515. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.05.083.
- Xu, D., Li, D. Molecular Dynamics Simulation Method. In *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, 2nd ed.; Li, D. Ed.; Springer: NY, USA, **2015**; pp. 2290-2297, ISBN: 978-1-4614-5490-8.
- Xue, B.; Zhang, J.; Tang, X.; Chao, Y.; Chen, Q.; Man, X.; Dang, W. Micro-pore Structure and Gas Accumulation Characteristics of Shale in the Longmaxi Formation, Northwest Guizhou. *Petroleum Research* **2016**, *2*, 191-204. DOI: 10.1016/S2096-2495(17)30042-X.
- YADE, 2019. Welcome to YADE – Open Source Discrete Element Method. Disponible en: <https://yade-dev.gitlab.io/trunk/>, consultado el 15 de febrero, 2019.
- Yakub, I.; Plappally, A.; Leftwich, M.; Malatesta, K.; Friedman, K.C.; Obwoya, S.; Nyongesa, F.; Maiga, A.H.; Soboyejo, A.B.O.; Logothetis, S.; Soboyejo, W. Porosity, Flow, and Filtration Characteristics of Frustum-Shaped Ceramic Water Filters. *J. Environ. Eng.* **2013**, *139*, 986-994. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000669.
- Yang, H.; Hu, M.; Guo, J.; Ou, X.; Cai, T.; Liu, Z. Pore architecture of TRIC channels and insights into their gating mechanism. *Nature* **2016**, *538*, 537-541. DOI: 10.1038/nature19767.
- Yang, R.Y.; Zou, R.P.; Yu, A.B.; Choi, S.K. Pore structure of the packing of fine particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *299*, 719–725. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.02.041.
- Yeganegi, S.; Gholampour, F. Simulation of methane adsorption and diffusion in a carbon nanotube channel. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *140*, 62-70. DOI: 10.1016/j.ces.2015.10.007.
- Yu, A.B., Xu, B.H. Particle-scale modeling of gas–solid flow in fluidization. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2003**, *78*, 111–121.
- Yu, B.; Cheng, P. A fractal permeability model for bi-dispersed porous media. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2002**, *45*, 2983–2993. DOI: 10.1016/S0017-9310(02)00014-5.
- Yuan, J.; Sundén, B. On mechanisms and models of multi-component gas diffusion in porous structures of fuel cell electrodes. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2014**, *69*, 358–374. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.032.

Zeo++ Version 0.3, released 6/20/2017. Disponible en <http://www.zeoplusplus.org/download.html> (revisado el 15 de febrero, 2019).

Zettergren, H.; Rousseau, P.; Wang, Y.; Seitz, F.; Chen, T.; Gatchell, M.; Alexander, J.D.; Stockett, M.H.; Rangama, J.; Chesnel, J.Y.; Capron, M.; Pouilly, J.C.; Domaracka, A.; Méry, A.; Maclot, S.; Schmidt, H.T.; Adoui, L.; Alcamí, M.; Tielens, A.G.G.M.; Martín, F.; Huber, B.A.; Cederquist, H. Formations of Dumbbell C118 and C119 inside Clusters of C60 Molecules by Collision with α Particles. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 185501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.185501.

Zhang, S.; Sun, T.; Wang, J. Biomimetic phosphate assay based on nanopores. *Microchim Acta* **2015**, *182*, 1387–1393. DOI: 10.1007/s00604-015-1459-y.

Zhang, W.L.; Thompson, K.E.; Reed, A.H.; Beenken, L. Relationship between packing structure and porosity in fixed beds of equilateral cylindrical particles. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 8060–8074. DOI: 10.1016/j.ces.2006.09.036.

Zhao, J.; Li, S.; Lu, P.; Meng, L.; Li, T.; Zhu, H. Shape influences on the packing density of frustums. *Powder Technol.* **2011**, *214*, 500–505. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.09.013.

Zhao, X.; Meng, G.; Han, F.; Li, X.; Chen, B.; Xu, Q.; Zhu, X.; Chu, ZH.; Kong, M.; Huang, Q. Nanocontainers made of Various Materials with Tunable Shape and Size. *Sci. Rep.* **2013**, *2238*, 1–6. DOI: 10.1038/srep02238.

Zhu, H.P.; Zhou, Z.Y.; Yang, R.Y.; Yu, A.B. Discrete particle simulation of particulate systems: theoretical developments. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 3378–3396. DOI: 10.1016/j.ces.2006.12.089.

Zhu, H.P.; Zhou, Z.Y.; Yang, R.Y.; Yu, A.B. Discrete particle simulation of particulate systems: a review of major applications and findings. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 5728–5770. DOI: 10.1016/j.ces.2008.08.006.

Zhu, T.; Li, J.; Samanta, A.; Leach, A.; Gall, K. Temperature and strain-rate dependence of surface dislocation nucleation. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 025502:1–025502:4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.025502.

Zou, R.P.; Yu, A.B. The packing of spheres in a cylindrical container: The thickness effect. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, *50*, 1504–1507.

Nomenclatura

a	Longitud del borde de la celda unitaria
a_{cil}	Altura del cilindro
A	Inclinación de un tubo sinusoidal con radio no variable
A_a	Área de la sección transversal
APF	Factor de empaquetamiento atómico (<i>Atomic packing factor</i>)
b	Distancia entre el centro de una esfera y la pared del canal
d	Distancia entre el centro de una esfera y el centro de la sección transversal
D	Diámetro de la sección transversal
D_{max}	Máximo diámetro del canal
D_{min}	Mínimo diámetro del canal
E_k	Energía cinética
f	Fluctuaciones en la etapa de Equilibrio
f_{eq}	Frecuencia de colisiones en la etapa de Equilibrio
f_{prod}	Frecuencia de colisiones en la etapa de Producción
$f(z)$	Función de z , que define la forma de las paredes del canal
F_i	Fuerza que actúa en una esfera/átomo/molécula i
$g(r)$	Función de distribución radial (<i>radial distribution function</i> , RDF)
h	Traslapes entre esferas
\mathcal{H}	Función Hamiltoniana
H	Altura del empaquetamiento
J_x	Impulso debido a la fuerza normal en la dirección x
l	Tamaño del periodo de la sección transversal
L	Altura del canal
m	Masa de la esfera/átomo/molécula
N	Número de esferas en el empaquetamiento
N_c	Número de colisiones
n	Número de veces que se aplican los procedimientos de agitación y gravedad
p	Número aleatorio
p_i	Momento de la esfera/átomo/molécula i
P	Presión de vapor de gas
P_0	Presión de saturación del adsorbente
r	Radio de la esfera
r_{ij}	Cambio en la distancia entre los centros de las esferas i, j
\dot{r}_i	Velocidad de la esfera/átomo/molécula i

\ddot{r}_i	Aceleración de la esfera/átomo/molécula i
R	Radio de la sección transversal
R_{max}	Máximo radio del canal
R_{min}	Mínimo radio del canal
t	Lapso de tiempo
t_c	Lapso de tiempo entre colisiones
T	Temperatura
\mathcal{U}	Energía potencial
v_{ij}	Cambio de velocidad durante la colisión
V	Volumen del canal
V_{ads}	Volumen de Nitrógeno adsorbido
V_i	Vector de la velocidad inicial de la partícula i
V_r	Vector que indica la nueva velocidad de la partícula i
V_{sphere}	Volumen de la esfera
V_{void}	Volumen vacío en el canal
V_{xi}^{new}	Velocidad nueva de la esfera i en su componente-x
V_{xi}^{old}	Velocidad previa de la esfera i en su componente-x
z_{max}	Coordenada- z de la esfera que se ubica en la posición superior en el canal
z_{new}	Coordenada- z nueva
z_{old}	Coordenada- z anterior
Z	Factor de compresibilidad
Θ	Inclinación del cilindro inclinado
Φ	Porosidad o fracción del vacío
λ	Parámetro de desorden
$\lambda_{x,y,z}$	Parámetro de desorden en los componentes x-y-z
$\tilde{e}(z, t)$	Densidad de energía
\hat{n}	Vector de la normal a la dirección del movimiento de la partícula
ρ	Densidad
$\tilde{\rho}(z, t)$	Densidad de masa
$\tilde{\mathbf{p}}(z, t)$	Densidad de impulso
$\hat{\mathbf{p}}$	Vector paralelo a la pared del cilindro
Δr	Espesor de la cubierta esférica

Abreviaciones

AAO	Óxido de Aluminio Anódico (<i>Anodic Aluminium Oxide</i>)
APF	Factor de Empaquetamiento Atómico (<i>Atomic Packing Factor</i>)
ARSET	Técnica de Búsqueda Aleatoria Adaptativa (<i>Adaptive Random SEarch Technique</i>)
CBA	Algoritmo Consistente de Boltzmann (<i>Consistent Boltzmann Algorithm</i>)
CFD	Dinámica Computacional de Fluidos (<i>Computational Fluids Dynamics</i>)
CNT	Nanotubo de carbono (<i>carbon nanotube</i>)
C-CNT	Nanotubo de Carbono Constreñido (<i>Constricted Carbon NanoTube</i>)
DEM	Método de Elemento Discreto (<i>Discrete Element Method</i>)
DSMC	Simulación Directa Monte Carlo, método (<i>Direct Simulation Monte Carlo</i>)
EC	Cadena de Eventos, método (<i>Event Chain</i>)
ECAM	Ángulo de Corte Extendido, método (<i>Extended Cutting Angle Method</i>)
EDMD	Dinámica Molecular de Impulso del Evento, método (<i>Event-Drive Molecular Dynamics</i>)
EEP	Porosimetría de Elipsometría Ambiental (<i>Environmental Ellipsometry Porosimetry</i>)
EMMS	Minimización de Energía de Múltiples Escalas, paradigma (<i>Energy Minimization Multi-Scale</i>)
ESMC	Simulación Enskog Monte Carlo (<i>Enskog Simulation Monte Carlo</i>)
<i>fcc</i>	cúbica centrada en las caras, estructura (<i>face centered cubic</i>)
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo, método (<i>Grand Canonical Monte Carlo</i>)
GROMACS	<i>GR</i> oningen <i>MA</i> chine for <i>C</i> hemical <i>S</i> imulation)
<i>hcp</i>	hexagonal compacta, estructura (<i>hexagonal close packed</i>)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>
LB	Malla de Boltzmann, método (<i>Lattice Boltzmann</i>)
LC	Cilindro Largo (<i>Large Cylinder</i>)
LHGS	Largo con Forma de Reloj de Arena, cilindro (<i>Large HourGlass-Shaped</i>)
MAPS	<i>MA</i> terials and <i>P</i> rocess <i>S</i> imulation, simulador
MC	Monte Carlo, método (<i>Monte Carlo</i>)
MCMC	MC basados en Cadenas de Markov, métodos (<i>Monte Carlo Markov Chains</i>)
MD	Dinámica Molecular, método (<i>Molecular Dynamics</i>)
MNPG	Grafeno nanoporoso multicapa (<i>multilayer nanoporous Graphene</i>)
NAMD	<i>Nanoscale Molecular Dynamics</i> , simulador

NC	Colisión-Nula, técnica (<i>Null-Collision</i>)
NPC	Carbono NanoPoroso (<i>NanoPorous Carbon</i>)
NRED	Electrodialisis Inversa Nanofluídica (<i>Nanofluidic Reverse ElectroDialysis</i>)
NVE	N - Número de partículas, V – volumen, E - Energía constante
NVT	N - Número de partículas, V – volumen, T - temperatura constante
NPT	N - Número de partículas, P – presión, T - temperatura constante
NPH	N - Número de partículas, P – presión, H - entalpía constante
PACKS	Simulación Cinética Consecutiva Probabilística-Analítica, algoritmo (<i>Probabilistic Analysis Consecutive Kinetic Simulation</i>)
PDF	Función de Distribución de Probabilidad (<i>Probability Distribution Function</i>)
PISO	Presión Implícita con Separación de Operadores, algoritmo (<i>Pressure Implicit with Splitting of Operators</i>)
PMMA	Poli-MetAcrilato de Metilo, partículas (<i>Poly-MethylMethAcrylate</i>)
RDF	Función de Distribución Radial (<i>Radial Distribution Function</i>)
Re	Número de Reynolds (<i>Reynolds number</i>)
SC	Cilindro Corto (<i>Small Cylinder</i>)
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SHS	Esfera Rígida Adhesiva de Baxter (<i>the Baxter's Sticky Hard-Sphere</i>)
TES	Teselación, método (<i>Tessellation</i>)
TRIC	Catión Intracelular Trimétrico, canal (<i>TRimeric Intracellular Cation</i>)
VM	Movimiento Virtual, método (<i>Virtual Move</i>)

Anexo

Análisis de esferas en cilindros regulares mediante MD

Programa DinMolHS.m

```
clear all

clc

eta= input('Factor de empaquetamiento atómico= ');
acil=input('Altura del cilindro= ');
rcil=input('Radio del cilindro= ');
T=input('Temperatura del sistema= '); %en grados K
m= input('Masa de la esfera= ');
k= 1.3806488e-23; %constante de Boltzmann

if eta>0.74
    display('Error, el Factor de empaquetamiento no puede ser superior a 0.74');
    break
end

a=1;

d=((3*eta)/(2*pi))^(1/3); %Formula de factor de empaquetamiento f=vol
esferas/vol celda

[n,posit,x,y,z]=fccDesp2(d,acil, rcil); %Función que asigna la posición de las
esferas en celdad fcc (Faced-centered-cubic)

figure, Sphere(posit, n,d,acil,rcil);

Ek=(3/2)*n*T*k;

%Etapa Inicialización

disp('Inicialización');

[x1,y1,z1] = ConfigInicial(n);% Asignando velocidades iniciales, con
distribución uniforme y ajuste de velocidades para que para que el momento
lineal total sea cero

%Etapa Equilibrio

disp('Equilibrio');

[posit,x1,y1,z1,f,lambda] = EquilibrioOpt(n,posit,x1,y1,z1,d,m,acil);
```

```

figure, Sphere(posit, n,d,acil,rcil);

%Etapa Producción
disp('Producción');

[posit,x1,y1,z1,f,lambda,comp]=FactorComp(n,posit,x1,y1,z1,d,m, acil,Ek);
figure, Sphere(posit, n,d,acil,rcil);
display('Traslapes ocurridos: ');

[h] = traslape(n, d, posit)
display('Esferas dentro del cilindro: ');

n

display('Radio de esfera: '); d/2
VolCil=pi*(rcil)^2*acil
VolEsferas=n*(4/3)*pi*(d/2)^3
Densidad=VolEsferas/VolCil
display('Factor de compresibilidad: ');
comp

```

Función fccDesp2.m

```

function [N,posit,x,y,z]=fccDesp2(d,acil, rcil);

%Función para obtener las coordenadas de los átomos dentro de la celda fcc
a=1;
posit= zeros(1,3);

%Se asignan posiciones de las esferas en la celda fcc
dcil=2*rcil;

if acil>dcil
    n=acil;
else
    n=dcil;
end

b=1;

```

```

%Posicion particula #1
for i=0:n-1; %for i=0:N-1;
    for j=0:n; %for j=0:N-1;
        for k=0:n; %for k=0:N-1;
            x=(i*a)-rcil;
            y=(j*a)-rcil;
            z=k*a;
            d= sqrt((x^2)+(y^2));
            if z<acil && d<rcil;
                posit(b,:)=[(i*a)-rcil (j*a)-rcil k*a];
                b=b+1;
            end
        end
    end
end

end

end

end

%Posicion particula #2
for i=0:n-1; %for i=0:N-1;
    for j=0.5:1:n-0.5; %for j=0.5:1:N-0.5;
        for k=0.5:1:n-0.5; %for k=0.5:1:N-0.5;
            x=(i*a)-rcil;
            y=(j*a)-rcil;
            z=k*a;
            d= sqrt((x^2)+(y^2));
            if z<acil && d<rcil;
                posit(b,:)=[(i*a)-rcil (j*a)-rcil k*a];
                b=b+1;
            end
        end
    end
end

```

```

        end
    end
end
%Posicion particula #3
for i=0.5:1:n-0.5;
    for j=0:n-1;
        for k=0.5:1:n-0.5;
            x=(i*a)-rcil;
            y=(j*a)-rcil;
            z=k*a;
            d= sqrt((x^2)+(y^2));
            if z<acil && d<rcil;
                posit(b,:)=[(i*a)-rcil (j*a)-rcil k*a];
                b=b+1;
            end
        end
    end
end
end
%Posicion particula #4
for i=0.5:1:n-0.5;
    for j=0.5:1:n-0.5;
        for k=0:n-1;
            x=(i*a)-rcil;
            y=(j*a)-rcil;
            z=k*a;
            d= sqrt((x^2)+(y^2));
            if z<acil && d<rcil;
                posit(b,:)=[(i*a)-rcil (j*a)-rcil k*a];
                b=b+1;
            end
        end
    end
end

```

```

        end
    end
end
end
x=posit(:,1);
y=posit(:,2);
z=posit(:,3);
[N,c]=size(posit);
end

```

Función Sphere.m

```

function [] = Sphere(posit, n,d,acil,rcil);
[x y z] = sphere;
%Mcoord=step1;%Matriz de puntos
r=d/2;%Medida del radio de la esfera
for i=1:n
    surf(x*(r)+posit(i,1),y*(r)+posit(i,2),z*(r)+posit(i,3));
    if i==1
        hold on
    end
end
[x y z]=cylinder(rcil,30);
z(2,:)=acil;
surface(x, y, z, 'FaceColor', 'none');
%Propiedades del aspecto y angulo de "vision" de la grafica
daspect([1 1 1])
view(30,10)

```

Función ConfigInicial.m

```
function [x1,y1,z1] = ConfigInicial(n)

% n es el número de esferas en el empaquetamiento

% Asignando velocidades iniciales, con distribución uniforme

sumx=0;

sumy=0;

sumz=0;

for i=1:n;

    x(i)=random('Uniform',-1,1);

    y(i)=random('Uniform',-1,1);

    z(i)=random('Uniform',-1,1);

    xyz=sqrt((x(i).^2) + (y(i).^2) + (z(i).^2));

    x1(i)=x(i)/xyz;

    y1(i)=y(i)/xyz;

    z1(i)=z(i)/xyz;

    sumx=sumx+x1(i);

    sumy=sumy+y1(i);

    sumz=sumz+z1(i);

end

%Ajustando velocidades para que el momento lineal total sea cero

sumke=0;

for i=1:n;

    x1(i)=x1(i)-(sumx/n);

    y1(i)=y1(i)-(sumy/n);

    z1(i)=z1(i)-(sumz/n);

end

end
```

Función EquilibrioOpt.m

```
function [posit,x1,y1,z1,f,lambda] = EquilibrioOpt(n,posit,x1,y1,z1,d,m, acil)
a=1;

px1=posit(:,1);
py1= posit(:,2);
pz1= posit(:,3);

f=(sqrt(n))/n; %Límite en las fluctuaciones de lambda

for i=1:n;

    lambdax(i)= cos((4*pi*px1(i))/a);

    lambday(i)= cos((4*pi*py1(i))/a);

    lambdaz(i)= cos((4*pi*pz1(i))/a);

end

lambx=sum((lambdax))/n;
lamby=sum((lambday))/n;
lambz=sum((lambdaz))/n;
lambda=(1/3)*(lambx+lamby+lambz);

tmin=0.01; %%tmin=1e-14;

x1new=x1;
y1new=y1;
z1new=z1;
px1new=px1;
py1new=py1;
pz1new=pz1;

while lambda>f || lambda<-f;

    for k=1:n; %Nuevas posiciones para todas las esferas

        px1new(k)=px1(k)+x1(k)*tmin;

        py1new(k)=py1(k)+y1(k)*tmin;

        pz1new(k)=pz1(k)+z1(k)*tmin;

    end

end
```

```

for i=1:n;
    for j=1:n;
        if i<j;
            dx=(px1new(i)-px1new(j))^2;
            dy=(py1new(i)-py1new(j))^2;
            dz=(pz1new(i)-pz1new(j))^2;
            dist=sqrt(dx+dy+dz);
            if dist==d; %Hay colision esfera-esfera
                %CAMBIO DE VELOCIDADES DE LAS PARTICULAS i Y j
                dvx=x1(j)-x1(i); %delta vel x
                dvy=y1(j)-y1(i); %delta vel y
                dvz=z1(j)-z1(i); %delta vel z
                drx=px1(j)-px1(i); %delta pos x (distancia)
                dry=py1(j)-py1(i); %delta pos y (distancia)
                drz=pz1(j)-pz1(i); %delta pos z (distancia)
                ppvp=(dvx*drx)+(dvy*dry)+(dvz*drz); %Producto punto
                velocidad*posicion
                deltavx=(ppvp*drx)/(d^2);
                deltavy=(ppvp*dry)/(d^2);
                deltavz=(ppvp*drz)/(d^2);
                J=2*m*ppvp/d;
                Jx=2*J*drx/d;
                Jy=2*J*dry/d;
                Jz=2*J*drz/d;
                %Nuevas velocidades para las esferas que colisionaron
                %Esfera i
                x1new(i)=x1(i)+(Jx/m);
                y1new(i)=y1(i)+(Jy/m);
                z1new(i)=z1(i)+(Jz/m);
            end
        end
    end
end

```

```

                                %Esfera j
                                x1new(j)=x1(j)-(Jx/m);
                                y1new(j)=y1(j)-(Jy/m);
                                z1new(j)=z1(j)-(Jz/m);

                                else
                                [x1new(i),y1new(i),z1new(i)]=ChoqueParedCilindro2(px1n
                                ew(i),py1new(i),pz1new(i),x1(i),y1(i),z1(i),d,acil);

                                end

                                end

                                end

                                end

                                x1=x1new;
                                y1=y1new;
                                z1=z1new;
                                px1=px1new;
                                py1=py1new;
                                pz1=pz1new;

                                for m=1:n;

                                lambdax(m)=cos((4*pi*px1new(m))/a);

                                lambday(m)=cos((4*pi*py1new(m))/a);

                                lambdaz(m)=cos((4*pi*pz1new(m))/a);

                                end

                                lambx=sum(lambdax)/n;
                                lamby=sum(lambday)/n;
                                lambz=sum(lambdaz)/n;

                                lambda=(1/3)*(lambx+lamby+lambz);

                                end

                                posit(:,1)=px1;
                                posit(:,2)=py1;

```

```
posit(:,3)=pz1;
```

```
end
```

Función ChoqueParedCilindro2.m

```
function [vx,vy,vz] = ChoqueParedCilindro2(px, py, pz,vx,vy,vz,d,acil)
```

```
%Función que evalúa si ocurrió colisión esfera-pared, calcula la velocidad
```

```
%de las esferas que se hayan impactado con el cilindro
```

```
r=d/2;
```

```
Vi=[vx vy vz];
```

```
if(vx==0);
```

```
    if(vy>0);
```

```
        x2=px;
```

```
        y2=sqrt(r^2 -x2^2);
```

```
    elseif(vy<0);
```

```
        x2=px;
```

```
        y2=-sqrt(r^2 -x2^2);
```

```
    elseif(vy==0);
```

```
        x2=0;
```

```
        y2=0;
```

```
    end
```

```
end
```

```
if(vy==0);
```

```
    if(vx>0);
```

```
        y2=py;
```

```
        x2=sqrt(r^2 -y2^2);
```

```
    elseif(vx<0);
```

```
        y2=py;
```

```
        x2=-sqrt(r^2 -y2^2);
```

```
    end
```

```

end

if (vx~=0) && (vy~=0);

    m=vy/vx;

    a=1+ m^2;

    b=(2*py*m) - (2*m*m*px);

    c= (py)^2 + (m*px)^2 - ((2*py*m*px)- r^2);

    x2a= (-b+sqrt((b^2)-(4*a*c)))/(2*a);

    x2b= (-b-sqrt((b^2)-(4*a*c)))/(2*a);

    if(vx>0);

        if(x2a>x2b);

            x2=x2a;

            y2=py+ (m*(x2-px));

        else

            x2=x2b;

            y2=py+ (m*(x2-px));

        end

    end

end

if(vx<0);

    if(x2a<x2b);

        x2=x2a;

        y2=py+ (m*(x2-px));

    else

        x2=x2b;

        y2=py+ (m*(x2-px));

    end

end

end

end

%CALCULO DE LA DISTANCIA AL CILINDRO EN Z

if(vx~=0);

```

```

        z2= ((x2-px)*vz/vx)+pz;
elseif(vy~=0);
        z2= ((y2-py)*vz/vy)+pz;
end
if(vx==0 && vy==0);
        if(vz>0);
                z2=acil-pz;
        elseif(vz<0);
                z2=pz;
        end
end
distpared=sqrt( (x2-px)^2 + (y2-py)^2 + (z2)^2); %z2 es distancia; x2 y y2 son
coordenadas
if distpared==r; %Hay colision con pared
        if(pz==acil-r)%Colision con tapa superior
                normal=[0 0 -1];
        elseif(pz== r) %Colision con tapa inferior
                normal=[0 0 1];
        else
                normal=[-x2/r -y2/r 0];
        end
        A= cross(Vi,normal);
        p= cross(normal,A);
        pn=p/norm(p);
        Vr= (dot(Vi,pn)*pn') + (dot(-Vi,normal)*normal);
else
        Vr=Vi;
end
vx=Vr(1);

```

```

vy=Vr(2);
vz=Vr(3);

end

```

Función FactorComp.m

```

function [posit,x1,y1,z1,f,lambda,comp] = FactorComp(n,posit,x1,y1,z1,d,m,
acil,Ek)

a=1;

col=0;

px1=posit(:,1);
py1= posit(:,2);
pz1= posit(:,3);

tmin=0.01; %tmin=1e-14;

x1new=x1;
y1new=y1;
z1new=z1;

px1new=px1;
py1new=py1;
pz1new=pz1;

f=0;

deltaold=0;

while f<10;

    disp('Ciclo de colisiones Produccion');

    for k=1:n; %Nuevas posiciones para todas las esferas, tiemposvuelo nuevos
después de transcurrido el tiempo tmin

        px1new(k)=px1(k)+x1(k)*tmin;

        py1new(k)=py1(k)+y1(k)*tmin;

        pz1new(k)=pz1(k)+z1(k)*tmin;

    end

```

```

for i=1:n;
    for j=1:n;
        if i<j;
            dx=(px1new(i)-px1new(j))^2;
            dy=(py1new(i)-py1new(j))^2;
            dz=(pz1new(i)-pz1new(j))^2;
            dist=sqrt(dx+dy+dz);
            if dist==d; %Hay colision esfera-esfera
                %CAMBIO DE VELOCIDADES DE LAS PARTICULAS i Y j
                    f=f+1;
                    dvx=x1(j)-x1(i); %delta vel x
                    dvy=y1(j)-y1(i); %delta vel y
                    dvz=z1(j)-z1(i); %delta vel z
                    drx=px1(j)-px1(i); %delta pos x (distancia)
                    dry=py1(j)-py1(i); %delta pos y (distancia)
                    drz=pz1(j)-pz1(i); %delta pos z (distancia)
                    ppvp=(dvx*drx)+(dvy*dry)+(dvz*drz); %Producto punto
                    velocidad*posicion
                    deltavx=(ppvp*drx)/(d^2);
                    deltavy=(ppvp*dry)/(d^2);
                    deltavz=(ppvp*drz)/(d^2);
                    deltav=sqrt((deltavx^2)+(deltavy^2)+(deltavz^2));
                    J=2*m*ppvp/d;
                    Jx=2*J*drx/d;
                    Jy=2*J*dry/d;
                    Jz=2*J*drz/d;
                    %Nuevas velocidades para las esferas que colisionaron
                    %Esfera i
                    x1new(i)=x1(i)+(Jx/m);

```

```

        ylnew(i)=y1(i)+(Jy/m);
        zlnew(i)=z1(i)+(Jz/m);

        %Esfera j
        xlnew(j)=x1(j)-(Jx/m);
        ylnew(j)=y1(j)-(Jy/m);
        zlnew(j)=z1(j)-(Jz/m);

    else

        [xlnew(i),ylnew(i),zlnew(i)] =
ChoqueParedCilindro2(px1new(i),py1new(i),pz1new(i),x1(i),y1(i),z1(i),d,acil);

        deltav=0;

    end

end

end

end

xl=x1new;
yl=y1new;
zl=z1new;
px1=px1new;
py1=py1new;
pz1=pz1new;
delta=deltaold+deltav;
deltaold=delta;

end

posit(:,1)=px1;
posit(:,2)=py1;
posit(:,3)=pz1;

comp= 1+ ((m*d/(2*Ek*tmin*f))*delta);

end

```

Función traslape.m

```
function [h] = traslape(n, d, posit)

%Función que evalúa si ocurre traslape entre las esferas

px=posit(:,1);
py= posit(:,2);
pz= posit(:,3);
h=0;
for i=1:n;
    for j=1:n;
        if i<j;
            dx=(px(i)-px(j))^2;
            dy=(py(i)-py(j))^2;
            dz=(pz(i)-pz(j))^2;
            dist=sqrt(dx+dy+dz);
            if dist<d;
                h=h+1;
            end
        end
    end
end
end
end
```