

Universidad Autónoma de Baja California

Instituto de Ingeniería

Maestría y Doctorado en Ciencia e Ingeniería



Modelado de empaquetamiento de esferas en cilindros elípticos con diámetros comparables con diámetro de esfera

T E S I S

que para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS

Edwin R. García Curiel

DIRECTOR: Dr. Vitalii Petranovskii

Co-DIRECTOR: Dra. Larysa Burtseva

Mexicali, Baja California

Enero, 2020

TESIS DEFENDIDA POR
EDWIN R. GARCÍA CURIEL
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Vitalii Petranovskii

Director de Tesis

Dra. Larysa Burtseva

Co-Director de Tesis

Dra. Brenda Leticia Flores Ríos

Miembro del Comité

Dr. Félix Fernando Gonzales Navarro

Miembro del Comité

Dr. Zlatev Roumen Koytchev

Miembro del Comité

Dra. Jesús Eliana Rodríguez Burgueño

Coordinadora General del programa de
Maestría y Doctorado en ciencias e

Ingeniería MYDCI

RESUMEN de la Tesis de EDWIN R. GARCÍA CURIEL, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en CIENCIAS DE LA COMPUTACIÓN. Mexicali, Baja California, México. Enero, 2020.

Simulación estática de empaquetamiento de esferas en canales idealizados de la Zeolita Mordenita con métodos Monte Carlo

Resumen aprobado por:

Dr. Vitalii Petranovskii

Director de Tesis

Dra. Larysa Burtseva

Co-Director de Tesis

Un modelo estructural de un material en tres dimensiones puede ser diseñado, en muchos casos como un conjunto de esferas idénticas (congruentes) que ocupan un espacio disponible dado. Cuando este espacio se limita a una región predeterminada, tal como canales de una matriz porosa nanoestructurada llena por átomos o moléculas de una sustancia, las propiedades de la materia resultante dependen en gran medida del arreglo y densidad de las partículas.

Los materiales nanoporosos, como las zeolitas, son de gran importancia para la ciencia y la industria, principalmente para el desarrollo de nuevos materiales. Sus aplicaciones comúnmente pueden ser modificadas al cambiar sus estructuras, o al cambiar las partículas que se encuentran en sus poros. Con el objetivo de estudiarlas se propone realizar un proceso de deposición de partículas de gases inertes en los poros principales de la zeolita mordenita, utilizando el método de simulación Monte Carlo.

Palabras clave: Empaquetamiento de esferas, Método Monte Carlo, Metrópolis, Cilindro elíptico, Mordenita.

ABSTRACT of the thesis, presented by EDWIN R. GARCIA CURIEL, in order to obtain the DOCTOR IN SCIENCE DEGREE in COMPUTER SCIENCE. Mexicali, Baja California, México. January, 2020.

Static simulation of sphere packing in idealized Mordenite channels with Monte Carlo methods

Approved by:

Dr. Vitalii Petranovskii

Thesis Advisor

Dra. Larysa Burtseva

Thesis Co-Advisor

A three-dimensional structural model of a material can be designed, in many cases as a set of identical (congruent) spheres that occupy a given available space. When this space is limited to a predetermined region, such as channels of a nanostructured porous matrix filled by atoms or molecules of a substance, the properties of the resulting matter depend largely on the arrangement and density of the particles.

Nanoporous materials, such as zeolites, are of great importance for science and industry, mainly for the development of new materials. Its applications can commonly be modified by changing its structures, or by changing the particles found in its pores. In order to study them, a deposition of inert gas particles in the main pores of the mordenite zeolite using the Monte Carlo simulation method its proposed.

Keywords: Sphere Packing, Monte Carlo Method, Metropolis, Elliptic Cylinder, Mordenite,.

Agradecimientos

A mi Esposa, por animarme a realizar esta meta, por TODO tu amor, paciencia y apoyo durante todos estos años. <3

A mis padres y hermana, por estar al pendiente de mí, apoyarme y ayudarme en cada momento en el que los necesité.

En especial quiero agradecerles profundamente a mis directores, el Dr. Vitalii Petranovskii y la Dra. Larysa Burtseva por sus grandes enseñanzas, sus consejos, su guía en la realización de este trabajo y en mi formación como investigador.

A mi compañera, la Dra. Yamel Ungson, por todo el apoyo y las discusiones productivas, cruciales para la elaboración de este trabajo.

Al cuerpo académico del área de computación, a la Dra. Brenda L. Flores, al Dr. Gabriel A. López y al Dr. Félix F. González, por su apoyo y su valiosa crítica en mis evaluaciones.

A la UABC, especialmente al Instituto de Ingeniería por el apoyo y facilidades brindadas, especialmente para las diversas presentaciones de resultados parciales de mi investigación.

Al CONACYT, por otorgarme los medios económicos necesarios para realizar esta investigación.

Y por último a todas aquellas personas, ustedes saben quiénes son, por su ayuda, sus consejos y su tiempo.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. Planteamiento del Problema.....	9
1.2. Justificación.....	10
1.3. Objetivos	10
1.3.1. Objetivo general:.....	10
1.3.2. Objetivos específicos:	10
1.4. Metodología	11
1.5. Esquema general de la tesis.....	12
2. EMPAQUETAMIENTO DE ESFERAS.....	13
2.1. Problema de empaquetamiento de esferas y sus aplicaciones.....	13
2.2. Modelos de Empaquetamiento	14
2.3. Densidades de empaquetamientos.....	16
2.4. Estudios experimentales	17
2.4.1. La influencia de los estados de la materia en la densidad del empaquetamiento ...	17
2.4.2. El efecto de pared.....	18
2.4.3. La razón de los diámetros	20
2.5. Enfoques de modelación por computadora	22
2.5.1. Simulación numérica	22
2.5.2. Modelación por Redes	23
2.5.3. Minimización de la altura del cilindro	25
3. SIMULACIÓN ESTÁTICA EN FISICOQUÍMICA MOLECULAR	26
3.1. Clasificación de Métodos Monte Carlo.....	26
3.2. Métodos basados en Cadenas de Markov	32
3.2.1. Algoritmo de Metropolis.....	32
3.2.2. Métodos Secuenciales	34

3.2.3.	Aleatorización	34
3.3.	Teselación Matemática.....	39
3.3.1.	Diagrama de Voronoi y Triangulación de Delaunay	39
3.3.2.	Geometrías de Legendre para esferas multimodales	43
4.	MATERIALES NANOPOROSOS: ZEOLITAS	48
4.1.	Definición y aplicaciones	48
4.2.	Enfoques computacionales en el estudio de las zeolitas	52
4.3.	Estructura del Mordenita.....	61
4.4.	Conclusiones del capítulo.....	63
5.	LLENADO DE CANALES IDEALIZADOS DE LA ZEOLITA MORDENITA	64
5.1.	Modelado de canal	64
5.2.	Simulación.....	65
5.2.1.	Nomenclaturas	65
5.2.2.	Configuración Inicial	66
5.2.3.	Agitación.....	68
5.2.4.	Deposición de nuevas partículas	70
5.3.	Resultados	70
5.3.1.	Relación de razones de los diámetros en la configuración inicial	70
5.3.2.	Densidad de Empaquetamiento.....	72
5.3.3.	Tiempo de Procesamiento.....	73
5.3.4.	Resultados Generales	74
6.	CONCLUSIONES.....	76
7.	PRODUCTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	78
8.	TRABAJO FUTURO	80
9.	REFERENCIAS	82
10.	ANEXOS.....	104
10.1.	Diagrama General de Simulación.....	104
10.2.	Main.m.....	105

10.3.	A_Simulation.....	108
10.4.	B_Ini_Config.....	109
10.5.	C_DepositionEl.....	111
10.6.	D_Overlapping	113

1. INTRODUCCIÓN

Las estructuras compuestas de esferas del mismo tamaño en un contenedor cilíndrico es un tema que se discute frecuentemente en investigaciones recientes. Eso es motivado por la alta aplicabilidad de dichos modelos, debido a los avances en la ciencia e ingeniería de nanomateriales y el desarrollo de materiales jerárquicamente ordenados con estructuras y propiedades específicas. Sus características dependen estrictamente del arreglo y densidad de los átomos en canales de una matriz porosa nanoestructurada. Un interés especial está enfocado en un empaquetamiento aleatorio denso, el cual por su naturaleza no es totalmente aleatorio cuando las esferas no se traslapan.

1.1. Planteamiento del Problema

El desarrollo de la ingeniería de los materiales y el estudio de sus propiedades es un tema crítico e indispensable en la ciencia. Los modelos teóricos y experimentales utilizados son difícilmente aplicables por lo que la simulación por computadora proporciona una alternativa eficaz para el estudio de sus estructuras. Dentro de los diversos tipos de materiales, los llamados micro o nanoporosos son vitales para una amplia gama de industrias. Las zeolitas forman parte de este tipo de materiales, y debido a sus propiedades estructurales únicas, se utilizan como catalizadores y adsorbentes de diversos compuestos. La importancia crítica de las zeolitas es que su porosidad forma una red de canales internos de múltiples tamaños de dimensiones moleculares; Si están llenos de sustancias huésped, las propiedades del material resultante dependen de la relación de los diámetros entre el canal y la molécula huésped (la molécula que se ha adsorbido). La mayoría de los experimentos realizados solo arrojan datos macroscópicos de las partículas adsorbidas, por lo tanto, los métodos de simulación molecular son una alternativa atractiva y eficiente que ayuda a validar los resultados experimentales, ya que pueden realizar cientos de escenarios diferentes solo a través de un costo computacional.

Una herramienta común para la simulación de tales sistemas es el método de Monte Carlo (MC), desarrollado Metropolis y Ulam (Metropolis, 1949). Dicho método tiene la ventaja de que no presentan un consumo computacional alto, a diferencia de otras formas de simulación como las basadas en Dinámica Molecular. Los métodos MC son herramientas estocásticas para obtener resultados “probabilísticamente” correctos y permiten un análisis estático de los valores resultantes.

El modelado de estructuras materiales es una de las áreas principales en donde se emplean los métodos MC.

1.2. Justificación

El estudio del empaquetamiento de esferas es importante en diferentes áreas. En primer lugar, un empaquetamiento más denso significa la mejor utilización de espacio. Por lo tanto, es un problema básico de matemáticas, física e ingeniería, y uno de los problemas computacionales más importantes. El poder recrear empaquetamientos de diferentes densidades, preferentemente altas, permite el estudio y desarrollo de nuevos materiales pertenecientes a cualquier estado de la materia conocido. El enfocar la investigación al llenado de canales de un tipo de material nanoporoso (zeolitas, p. e.) a través de la deposición de partículas en sus canales principales permite estudiar sus capacidades de empaquetamiento y su estructura, por lo tanto, tiene un alto nivel de aportación al desarrollo y estudio de nuevas tecnologías.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general:

Investigar los efectos de bajos valores en la razón entre los diámetros de un contenedor cilíndrico elíptico y del diámetro de esferas en la densidad y estructura de empaquetamiento de un canal principal de mordenita.

1.3.2. Objetivos específicos:

1. Analizar la literatura pertinente a los diversos modelos de simulación computacional de deposición y empaquetamiento de esferas en contenedores cilíndricos.
2. Analizar y Modelar la estructura de un canal principal de mordenita como un cilindro elíptico, y de partículas de gases inertes como esferas.
3. Simular la deposición de partículas de gases inertes en canales principales de mordenita.
4. Analizar los resultados de las estructuras obtenidas en términos de la densidad y estructura de empaquetamiento

1.4. Metodología

1. Estudiar el estado del arte relacionado con los modelos de empaquetamiento de esferas congruentes.
2. Investigar y elegir los ambientes o lenguajes de programación adecuados para la simulación de los diferentes modelos de empaquetamiento.
3. Simular los modelos de empaquetamiento para diferentes razones de diámetro de cilindro al diámetro de esfera
4. Investigar sobre el efecto de helicidad en pequeños empaquetamientos
5. Desarrollar una simulación de empaquetamiento de esferas n contenedores cilíndricos regulares.
6. Estudiar el estado del arte relacionado con el diseño de materiales porosos (zeolitas) y sus aplicaciones.
7. Adaptar nuestros esquemas de simulación a un diseño zeolítico.
8. Realizar una simulación de empaquetamiento de esferas dentro de canales porosos modelados como cilindros.
9. Hacer pruebas, analizar y comparar resultados.

1.5. Esquema general de la tesis

En el capítulo 2 revisa la literatura pertinente a los procesos de empaquetamiento de esferas, sus modelos y diseños experimentales más utilizados.

En el capítulo 3 se exploran los enfoques computacionales, el método Monte Carlo y sus algoritmos derivados, y los métodos de teselación matemática.

En el capítulo 4 se revisan los materiales porosos, sus tipos y aplicaciones, con énfasis en la zeolita mordenita.

El capítulo 5 se centra en la descripción del proceso de modelado, simulación y sus resultados, donde primero se realiza el modelado de los nanoporos como contenedores cilíndricos y de las partículas de gases inertes como esferas rígidas; posteriormente, se describen la simulación como un proceso de 3 etapas: configuración inicial, agitación y deposición; y para finalizar se presentan los resultados de la simulación.

En los capítulos 6, 7 y 8 se presentan las conclusiones de la investigación, sus productos y el trabajo futuro, respectivamente.

2. EMPAQUETAMIENTO DE ESFERAS

Un modelo estructural de tres dimensiones puede ser diseñado, en muchos casos como un conjunto de esferas idénticas (congruentes) que ocupan un espacio disponible dado. Cuando este espacio se limita a una región predeterminada, tal como canales de una matriz porosa nanoestructurada llenado por átomos o moléculas de una sustancia, las propiedades de la materia resultante dependen en gran medida del arreglo y densidad de las partículas. Tal estructura se puede modelar como un empaquetamiento (*packing*) de esferas congruentes en un recipiente cilíndrico. El Empaquetamiento de esferas es uno de los modelos más estudiados. En 1959, Bernal empleó por primera vez un empaquetamiento denso y aleatorio (*random dense packing*) de esferas congruentes como un modelo útil para un líquido ideal (Bernal, 1959). Después, este enfoque generó un interés considerable de los investigadores a consecuencia de la diversidad de aplicaciones prácticas y las estructuras descritas en función de los materiales utilizados, la forma del espacio, el tamaño de la esfera, etc.

2.1. Problema de empaquetamiento de esferas y sus aplicaciones

La investigación del empaquetado no-sobrepuesto (non-overlapped) de esferas rígidas (hard spheres) en un espacio euclidiano con d-dimensiones, ha sido motivado fuertemente por el estudio de los procesos en los reactores químicos y nucleares, así como intercambiadores de calor térmicos, ver, por ejemplo, (Tingate, 1973; Mueller, 1992; Mueller, 2010; Zou, You, 1995; Gan et al., 2010; Chigada, 2011). Una revisión de la literatura que describe la estructura del empaquetamiento aleatorio de partículas del mismo tamaño y su conductividad térmica, ha sido presentada en (Van Antwerpen et al., 2010). En la ingeniería química y en la física de materiales, se aplican modelos de empaquetamiento de esferas congruentes para la descripción de diversas estructuras de los materiales, tales como cristales (Bernal et al., 1964; Frenkel, 1987), líquidos (Bernal, 1959), huesos (Lal y Sun, 2004), etc. Tales modelos también son utilizados para la predicción de propiedades de los procesos de transporte en sistemas de flujo gas-líquido (Schwidder y Schnitzlein, 2010). Las estructuras de empaquetamiento de esferas del mismo tamaño son modelos adecuados para estudiar las propiedades de una materia en estado de equilibrio, en línea con el estado crítico de densidad en el punto de transición entre dos fases para diversas materias de tipo

granular (Aristoff y Radin, 2009), tal como, polvo (Owe Berg, 1969; Li y Funkenbusch, 1992; Umbanhowar y Goldman, 2010), cerámica (Tan et al., 2009), arena (Radin, 2008), etc. Los investigadores observaron algunos fenómenos físicos que ocurren con frecuencia en espacios semiconfinados como consecuencia de una creciente densidad debido a la presencia del campo de gravitación o una influencia externa excesiva: fluidificación, segregación, reestructuración, deformación elástica, fragmentación, flujo de plástico, abrasión (Li y Funkenbusch, 1992; Abreu et al., 1999; Siiriä y Yliruusi, 2007), solidificación (Bowen et al., 2011), la dilatación (Radin, 2008), cohesión (Vandewalle et al., 2012). Tales deformaciones afectan a la densidad máxima alcanzable de empaquetamiento, así como su estructura y propiedades.

El problema teórico del empaquetamiento más denso de esferas congruentes en un espacio euclidiano pertenece a los problemas de optimización de la geometría discreta y computacional, y puede expresarse como sigue:

Para un conjunto dado de esferas con radios idénticos, es necesario encontrar un arreglo posicional en un espacio de empaquetado tridimensional (todo el espacio, un cilindro, un cubo, etc.) que tiene la más alta densidad, es decir, lo que minimiza la cantidad de espacio vacío entre ellos. Se sabe que incluso para versiones restringidas con objetos regulares e idénticos, y dominios de espacio de pocas dimensiones, este problema es NP-duro (NP-hard), y por lo tanto su solución exacta no se puede obtener en tiempo polinómico a menos que $P = NP$ (Garey y Johnson, 1979). Hay sólo pocos resultados teóricos sobre estas estructuras y sus métricas, debido a la complejidad de la geometría.

2.2. Modelos de Empaquetamiento

Partículas idénticas de forma esférica empaquetadas en un espacio cerrado tridimensional producen una variedad de modelos, teniendo en cuenta los diferentes métodos de llenado y las hipótesis del problema. El interés de los investigadores se centra en la predicción de la estructura de empaquetamiento y sus propiedades. Inicialmente, los modelos se clasifican en ordenados (*regular*) (Tingate, 1973; Rocke, 1971), y aleatorios (*random*) (Tan et al., 2009). Arreglos ordenados de empaquetamiento comprenden filas y capas colocadas en patrones cristalinos cúbicos o hexagonales. Un empaquetamiento aleatorio de alta densidad se conoce como un

empaquetamiento aleatorio denso. El término “aleatorio” indica que la estructura de empaquetamiento permanece aleatoria, incluso si la densidad aumenta sobre el rango comúnmente observado. En ausencia de un ordenamiento global cuando las esferas alcanzan una proximidad más cercana, las más altas densidades de empaquetamiento se pueden lograr a través de un movimiento: una agitación (*shaking*) (Ove Berg et al., 1969; Scott y Kilgour, 1969), vibración (Tingate, 1973; Li y Funkenbusch, 1992; Rocke, 1971) o golpeteo (*tapping*) (Ove Berg et al., 1969; Li y Funkenbusch, 1992). Un empaquetamiento de mínima densidad se conoce como un empaquetado suelto (*loose*) aleatorio (Lal y Sun, 2004; Aristoff y Radin, 2009). Tal empaquetado no requiere ninguna agitación o sacudida. Entre estos dos límites se puede producir un número infinito de arreglos de partículas. El empaquetamiento también puede permitir recortes (Chen et al., 2001), deslizamiento, deslizamiento por rodada (*Sliding*) (Spedding y Spencer, 1995), levantamientos (*lifting*) o superposición (*overlapping*) de las partículas (Gan et al., 2010; Riefler et al., 2011).

Además, los modelos de empaquetamiento deben dividirse en estáticos, dinámicos y combinados. Los modelos *estáticos* producen una disposición fija de esferas (Schwidder y Schnitzlein, 2010), mientras que los *dinámicos* son capaces de producir una secuencia de arreglos (Jerier et al., 2010). El enfoque más simple para simular un empaquetamiento estático es una adición secuencial de partículas a una configuración inicial. Físicamente el enfoque más realista es el modelado de una deposición secuencial de esferas bajo la influencia de la gravedad, soltándolos desde ubicaciones aleatorias y permitiendo que rueden hasta que lleguen al fondo del recipiente o sobre otras tres esferas en una posición gravitacionalmente estable. Los modelos dinámicos no incorporan los efectos de la gravedad. Mueller (2005) observó que, independientemente de la naturaleza del empaquetamiento, el equilibrio estable final de la estructura geométrica de las partículas empaquetadas es de interés principal, y que influye en gran medida a todas las propiedades de empaquetamiento.

2.3.Densidades de empaquetamientos

Muchas investigaciones, tanto experimentales como computacionales, ocupan de la descripción y predicción de las propiedades estructurales globales y locales de un empaquetamiento. Los parámetros principales de un empaquetamiento son el coeficiente de ocupación de espacio (densidad) y la fracción de huecos (porosidad). En 1611, Johannes Kepler conjeturó que la densidad de un empaquetamiento de esferas congruentes nunca es mayor que $\pi/(\sqrt{18})\approx 0,74048$ (Marchal, 1992). A pesar de la aparente simplicidad de esta afirmación, la conjetura de Kepler ha sido probado por Hales sólo recientemente, en 1998 y revisada en 2005 (Hales, 2005). El coeficiente de ocupación del espacio de Kepler implica también la más baja fracción de huecos conocido a alcanzar. En 1955, Rankin (1955) obtuvo 0.827 como un límite superior para estas densidades, y tres años más tarde, Rogers bajó ese valor. El teorema de Rogers afirma que la densidad de la disposición de esferas iguales que no se traslapan no puede exceder

$$\sqrt{18} \left[\cos^{-1} \left(\frac{1}{3} \right) - \frac{1}{3} \pi \right] = 0.7797,$$

pero no implica que este límite superior es necesariamente obtenible (Rogers, 1958). Por consiguiente, la fracción de espacio vacío no puede ser menor que 0.22036. Cuando las esferas se empaquetan al azar, la fracción de huecos típicamente se encuentra en una región que rodea a 0.38, y de acuerdo a Scott (1960), es poco probable que pueda encontrarse fuera de los límites de 0.36 y 0.39. En una publicación más reciente, Zhang et al. (2006) afirmó que estructuras ordenadas alcanzan un rango de porosidad [0.2595. . . 0,4764]. Los empaquetamientos desordenados presentan una porosidad mucho más pequeña, la cual cae en el rango de [0,36. . . 0,40]. No hay una teoría que proporcione un valor exacto, pero un límite bien aceptado es 0.36, el valor tiene una variación muy pequeña dependiendo de la fuente consultada. Algunas densidades importantes de empaquetamiento de esferas son las siguientes:

- El límite superior de densidad de la disposición de esferas iguales que no se traslapan es 0.7797 (Rogers, 1958);
- La densidad máxima de un empaquetamiento ordenado es aproximadamente 0.74048 (conjetura de Kepler) (Marchal, 1992);
- La densidad estrecha de un empaquetamiento aleatorio es aproximadamente 0.6366 ± 0.0005 (Scott y Kilgour, 1969); según datos mejorados, los valores experimentalmente que se pueden

obtener de un empaquetamiento denso aleatorio cae dentro del rango de 0.64 ± 0.02 (Berryman, 1983);

- La densidad de un empaquetamiento suelto y aleatorio de materia granular es 0.608 ± 0.006 (Scott, 1960);
- La densidad de un empaquetamiento suelto y aleatorio de materia granular, al límite de una fuerza gravitacional de cero, es 0.555 ± 0.005 (Onoda y Liniger, 1990).

2.4. Estudios experimentales

La mayoría de la información referente a las propiedades de empaquetamientos proviene de los resultados experimentales, esto debido a la complejidad de la geometría de modelo. Los estudios experimentales implican la construcción de un modelo físico, y luego el medir las propiedades estructurales deseadas. En las investigaciones (Tingate, 1973; Mueller, 1992; Zou y Yu, 1995; Stan-ek y Eckert, 1979; Zhang et al., 2006), se dio un extenso análisis y revisión de las técnicas experimentales. Varias técnicas que se han utilizado para determinar las fracciones de huecos radiales (*Radial Voids*) fueron revisadas brevemente por Mueller (2012).

2.4.1. La influencia de los estados de la materia en la densidad del empaquetamiento

Por lo general, las esferas congruentes tienen un coeficiente de ocupación del espacio en el rango 60% - 64%. German (1989) indicó que la densidad de agitación (vibrado) depende del material, la amplitud de la vibración, la frecuencia de vibración, el aparato de corte y prueba, y varía con la duración de la vibración. Sin embargo, McGearry (1961) señaló que una amplia variedad de materiales (plomo, azufre y perdigones de acero, bolas de acero, perlas de vidrio, arena esférica, frijoles redondos de California y semillas de amapola) todas producen empaquetamientos dentro de este rango de densidad. Los resultados para un material y contenedor determinado son reproducibles hasta una fracción de 1%, mientras que los tamaños de los diferentes materiales probados varían considerablemente. La principal conclusión fue que ni la densidad del material ni una diferencia en el tamaño de un material a otro afectan significativamente la densidad de

empaquetamiento. La diferencia en la densidad entre los estados sólidos y los líquidos de sustancias monoatómicas simples, tales como los gases raros, es 15-16%, que es aproximadamente la diferencia entre la densidad de esferas rígidas en un empaquetamiento regular y la densidad medida para un modelo de esferas rígidas en un empaquetamiento denso y aleatorio (Rice, 1944; Scott y Kilgour, 1969). Teniendo en cuenta el estado de la materia, Bernal et al. (1964) hecho una sugerencia de que la estructura de un líquido puede ser considerada como una "pila" de moléculas, en contraste con la estructura de un sólido cristalino que puede ser considerada como una "pila" regular. Varias propiedades de los líquidos han demostrado tener sus contrapartes geométricas en un empaquetado aleatorio de esferas rígidas (Scott, 1960).

Vandewalle et al. (2012) estudiaron la influencia de la humedad relativa en los resultados experimentales con empaquetamientos aleatorio. Se utilizaron piezas de vidrio de tamaño milimétrico. Los autores observaron cargas eléctricas en las cuentas cuando la humedad del aire es baja, debido a la fricción producida por el contacto entre las cuentas. Cuando la humedad fue aumentando, las cargas desaparecieron de manera exponencial y puentes líquidos se formaron entre los granos en contacto por una condensación capilar. Los autores señalaron que las fuerzas de cohesión como puentes líquidos y cargas eléctricas, representan una barrera para reorganizaciones locales y podrían enmascarar o modificar las propiedades físicas de los materiales granulares. Según este estudio, la mejor condición para la realización de experimentos granulares con piezas de vidrio corresponde a una humedad relativa de aproximadamente 45%, cuando la cohesión es mínima.

2.4.2. El efecto de pared

Se sabe que las esferas cerca de la pared de un recipiente forman más estructuras ordenadas que los de la región interna de empaquetados aleatorios. Este efecto "pared" (*wall effect*) se propaga de dos a cuatro diámetros de esferas en el recipiente, dependiendo de la densidad de empaquetamiento, véase, por ejemplo (Zhang et al., 2006). Este fenómeno hace que las propiedades estructurales de partículas cerca de la pared difieran a los que están lejos de la pared. El efecto pared consta de dos componentes: 1) el efecto de la pared lateral (dirección radial) y 2) el efecto de la pared superior-inferior (*top/bottom*) (dirección axial o de efecto espesor). El efecto de la pared lateral para esferas empaquetadas en recipientes cilíndricos se ha estudiado por varios

años (Tingate, 1973; Rocke, 1971; Mueller, 1997; Abreu et al., 1999; Zhang et al., 2006; Wensrich, 2012). El efecto de pared se puede cuantificar por una función de distribución radial, el cual es el número de esferas por unidad de volumen a una distancia dada de un punto fijo (Chan y Ng, 1988).

El efecto de pared se caracteriza a menudo en términos de la porosidad. Una comprensión cuantitativa de la variación de la porosidad es esencial para la evaluación del efecto de pared en un fluido. Se han empleado diferentes técnicas experimentales para medir la variación de la porosidad de empaquetamiento a una distancia de la pared del recipiente, por ejemplo, utilizando diversas sustancias como parafina o resina epoxi como un sustituto de vacío, o la aplicación de la radiografía de rayos X, tomografías computadas de alta resolución en cada ensamblaje (Wensrich, 2012) para controlar la posición de las partículas. Una revisión más reciente de las técnicas experimentales utilizadas se presentó en el documento de Mueller (2012).

Debido al efecto pared superior-inferior, la porosidad es dependiente de la esfera y los diámetros de los cilindros, d y D , respectivamente, pero también en la razón del diámetro de partícula d a la altura de relleno H , que se puede denominar como el *efecto espesor*. Esta dependencia puede ser matemáticamente representado por $\varepsilon(d/H, d/D)$ y en muchos estudios se supone implícitamente a ser insignificante. El estudio del comportamiento de porosidad en dependencia de $\varepsilon(d/H, d/D)$, Zou y Yu (1995) observaron que el efecto espesor puede ser identificado fácilmente por una constante-razón d/D . Tanto para un empaquetamiento denso, como a uno suelto, si se aumenta la relación d/H también se aumenta la porosidad. Se demostró que para una razón constante d/D , la porosidad $\varepsilon(d/H, d/D)$ disminuye con el incremento de d/H , mientras que para una razón constante d/H , la porosidad $\varepsilon(d/H, d/D)$ aumenta con d/D para pequeños valores de d/D (menos de aproximadamente 0.6) pero disminuye con d/D para valores grandes d/D . Los autores describieron otro fenómeno: el aumento de la razón d/D dentro del rango 0.25-0.35 puede disminuir la porosidad $\varepsilon(d/H, d/D)$.

2.4.3. La razón de los diámetros

El impacto que tiene el efecto pared en la porosidad global depende de la razón del diámetro de cilindro al diámetro de la esfera D/d . Ha sido bien establecido que la porosidad total disminuye, mientras que esta razón aumenta. Varias ecuaciones se formularon empíricamente para cuantificar esta razón. Los modelos analíticos y mediciones experimentales han indicado claramente la presencia de una variación oscilatoria radial de la porosidad (Stan-ek y Eckert, 1979; Dixon, 1988; Zou y Yu, 1995; de Klerk, 2003; Mueller, 2010; Van Antwerpen et al., 2010). De acuerdo con las ecuaciones semi-empíricas desarrolladas por Dixon (1988), una porosidad global máxima de $\varepsilon = 0.67$ se produce a $D/d \pm 1.72$.

Theuerkauf et al. (2006) utiliza el método de los elementos discretos (DEM) para analizar la distribución de la porosidad de las partículas esféricas en tubos estrechos con un valor D/d en el intervalo de 3 a 20. DEM se utiliza para crear un modelo numérico explícito que se aproxima al comportamiento mecánico de un conjunto de partículas de forma arbitraria. Estas partículas desplazadas independientemente una de la otra interactúa sólo en los puntos de contacto, donde se les permite superponerse. Esto se conoce como un enfoque de contacto suave.

Las propiedades de los empaquetados "pequeños" resultaron ser de especial interés para los investigadores (Mueller, 1997; Chu y Ng, 1989; Luchnikov et al., 2002; Magnico, 2003). Cuando el tamaño de una esfera comienza a ponerse demasiado cerca al diámetro del cilindro, es decir, aproximadamente en el rango $1 \leq D/d \leq 8$, la función de densidad depende drásticamente en el valor D . Un modelado físico sencillo muestra que la densidad de empaquetamiento representa una función no monótona del diámetro del cilindro, que varía en el intervalo de aproximadamente 0.4 a aproximadamente 0.6 mientras cuando la razón D/d cambió sólo de 2.0 a 2.5 (Bogomolov et al., 1990; Burtseva et al., 2012; Burtseva et al., 2014).

Chu y Ng (1989) estudiaron la morfología del flujo en tubos con razón de tubo-a-partícula con diámetros entre 2.5 y 40. Un tubo delgado generado por computadora empaquetado aleatoriamente con las esferas fue "teselado" (se le aplicó teselación) primero en tetraedros en el interior y en pentaedros cerca de las paredes del tubo. Entonces, el espacio de los poros fue representado por una red de canales de flujo sinusoidales circulares y triangulares interconectadas. Los autores han descubierto que la presencia de las paredes tuvo dos efectos contrapuestos sobre el flujo: una alta porosidad promovida de flujo a lo largo de las paredes, pero un área superficial mayor por unidad

de volumen la obstaculizó. Un estudio experimental de McGeary (1961) mostró que el efecto del tamaño del contenedor se convirtió en insignificante en la eficiencia de empaquetado de esferas congruentes para relaciones por encima de 50:1.

Tingate (1973) considera dos regiones de empaquetamiento: *la región externa*, donde el espesor es igual al diámetro de la esfera, y el resto, en *la región central*. La región exterior contenía esferas enteras tocando la pared e introduciendo segmentos de una serie de esferas que no tocan la pared. La región central contenía los otros segmentos de las esferas introducidas, y el equilibrio de todas las esferas situadas dentro de la región central. Los experimentos han demostrado que la fracción media de ocupación de la región central era notablemente constante para proporciones de D/d entre 5:6 y el infinito. Fue igual a 0.598 para $D/d = 5:6$ y aumentó hasta 0.615 para $D/d = \infty$. Esto indica que una proporción de D/d igual a 5:6 se puede utilizar para experimentos exploratorios sin sacrificar indebidamente la exactitud en la región central y la homogeneidad de la densidad de empaquetamiento.

Cuando la razón D/d es grande, el golpeteo en las partículas puede ser utilizado para obtener los empaquetamientos más densos. Los experimentos de Li y Funkenbusch (1992) examinaron diámetros de contenedores que excedieron las de las partículas por 51: 1 a 343: 1, con el propósito de una fabricación de material en polvo. Por lo tanto, el efecto que produce el tamaño del contenedor se considera insignificante. La densidad de empaquetamiento aumentó rápidamente con los primeros golpeteos estabilizándose después de varios cientos de ellos. Un aumento de aproximadamente el 3% se encontró para envases típicos de partículas congruentes durante los primeros 500 golpeteos, mientras que 500 más producen sólo un aumento adicional de 1% y siguiendo hasta 200.000 golpeteos producidos generó un incremento adicional menor al 1%. Es decir, después de los primeros 500 golpeteos, la reducción de la fracción de huecos era insignificante. Los resultados se encontraban dentro de 0.1% reproducibilidad.

2.5.Enfoques de modelación por computadora

Un empaquetado aleatorio denso por naturaleza no es totalmente aleatorio. El hecho de que las partículas no pueden traslaparse y que se colocan lo más cerca posible, introduce alguna estructura a un empaquetado aleatorio denso y los resultados en la formación de subestructuras ordenadas (Mueller, 1992; Rocke, 1971; Wensrich, 2012; Bogomolov et al., 1990). Las tres líneas principales en el modelado de tales estructuras y los métodos utilizados se refieren a continuación.

2.5.1. Simulación numérica

Una simulación numérica basada en datos experimentales es un método de investigación atractivo para los conjuntos físicos complejos tales como un empaquetamiento, debido a la facilidad de crear y reproducir un modelo para cualquier razón de aspecto del diámetro y determinar los parámetros con una precisión. Por otro lado, las propiedades de empaquetamiento son altamente dependientes de las suposiciones del método y el algoritmo de la generación. Una breve revisión de los métodos de simulación determinista fue presentada en (Mueller, 2005). Gan et al. (2010) proponen un algoritmo basado en la idea de eliminar simultáneamente la peor sobreposición y reducir el radio exterior para el cálculo de los parámetros de empaquetamientos densos aleatorios en lechos de piedra. Las simulaciones por computadora se aplicaron a los conjuntos de esferas monomodales y polidispersos (partículas casi esféricas). Este algoritmo puede utilizarse para diferentes tipos de contenedores para determinar las estructuras de empaquetamiento en zonas cercanas a la pared. Una comparación entre la simulación y los resultados de la tomografía de rayos X fue dada como una verificación del método.

Un método de diseño asistido por ordenador (CAD) fue presentado por Lal y Sun (2004) para el modelado de dos cajas de empaquetamiento de microesferas extremos: (a) un empaquetamiento de mínima densidad con la máxima porosidad para una estructura ósea de células cerradas; y (b) una densidad máxima de envasado con una porosidad mínima para una estructura ósea de células abiertas. Después se determinó el número de microesferas envasados por estos dos modelos. Abreu et al. (1999) emplean el método de Monte Carlo para describir el embalaje y la segregación de las partículas en un cilindro en presencia de un campo gravitatorio y movimientos temblorosos. Realizó el cálculo de los perfiles de huecos en direcciones axiales y radiales, y recibió algunos resultados.

El método de empaquetamiento gravitacional de esferas basado en la simulación de Monte-Carlo se desarrolló y se aplicó a empaquetamiento de esferas congruentes por Roozbahani et al. (2012). Los autores utilizaron un enfoque de empaquetamiento cilíndrico para simular el llenado de diferentes contenedores rectangulares virtuales. Se consideró el efecto pared. La porosidad del empaquetamiento en la parte interior del cilindro se examinó también sin el efecto de los límites para mostrar la estructura de empaquetamiento en diferentes recipientes rectangulares con diferentes proporciones de tamaños secundarios.

Para generar empaquetamientos aleatorios y sus modificaciones se utilizan con frecuencia el modelo de Bennet (1972). Los empaquetamientos se construyen mediante la adición de nuevas esferas, una a la vez, en una capa basal horizontal utilizando algoritmos iterativos secuenciales. Una esfera añadida se encuentra siempre en contacto con otras tres esferas.

Un método de empaquetamiento que utiliza una técnica de adición secuencial fue desarrollado por Tingate y Mueller en las obras (Mueller, 1992; Tingate, 1973; Mueller, 1997; Mueller, 2005; Mueller, 2010). El método no emplea procedimientos aleatorios. Cuando $D > 3d$, se añaden esferas para el empaquetamiento por encima de la capa de base utilizando dos tipos diferentes de posiciones: 1) las posiciones de las esferas a la pared (WS) y 2) las posiciones de esfera interiores (IS). Las posiciones WS son lugares en los que las esferas recién añadidas entran en contacto con otras dos esferas y la pared del recipiente cilíndrico. Las posiciones IS son lugares donde las esferas entran en contacto con otras tres esferas, pero no con la pared del recipiente. La esfera que se van añadiendo al empaquetado debe lograr una posición estable por gravedad.

2.5.2. Modelación por Redes

Los espacios dentro de un empaquetamiento forman una red continua de interconexión de poros o huecos. La estructura de la helicidad generada por esferas depositadas al azar fue estudiada extensivamente durante un largo período de tiempo debido a su importancia como modelo predictivo en muchos procesos que involucren materiales granulares. La investigación se centra principalmente en la medición de las propiedades de empaquetamiento y la adquisición de modelos de distribución de huecos.

McGeary (1961) describe un modelo de rodamiento de esferas en términos de sub-unidades tetraédricas en helicidad cerrada y empaquetamiento aleatorio de esferas uniformes. Zou y Yu

(1995) y Van Antwerpen et al. (2010) analizaron los huecos asociados con estructuras tetraédricas. Cada estructura tetraédrica contenía un poro central y cuatro constricciones externas. Aunque las cuatro conexiones asociadas con cada poro varían en sus tamaños, sin embargo, los poros unidos por una constricción común fueron similares en tamaño. Nolan y Kavanagh (1994) simulan la estructura de empaquetamiento como una red de poros cilíndricos mediante la aplicación de la técnica de teselación de Voronoi-Delaunay que fue capaz de predecir con precisión las propiedades de transporte del medio poroso para una difusión ordinaria.

El enfoque de Voronoi-Delaunay para el análisis del volumen libre, tiene en cuenta el empaquetado de esferas confinadas en un cilindro, se describe en (Luchnikov et al., 2002), donde se utilizó un diagrama de Voronoi generalizado como una estructura de datos subyacente. Los bordes del diagrama de Voronoi se encuentran entre los objetos, y que a menudo se conoce como la red de Voronoi. Se consideraron dos problemas: i) una construcción eficiente del diagrama de Voronoi confinado dentro de un límite cilíndrico, y ii) un análisis de la red de Voronoi para estudiar la distribución de los espacios vacíos (huecos) en el sistema. Se propuso un algoritmo para calcular la red de Voronoi para los sistemas de 3D, basado en la idea de la esfera vacía Delaunay: se mueve en el interior del sistema de modo que toque al menos tres objetos en cualquier momento en el tiempo. En este caso, el centro de la esfera se mueve a lo largo de un borde de la red tridimensional de Voronoi. Se proporcionaron fórmulas explícitas para calcular las coordenadas del vértice de Voronoi. El algoritmo fue implementado y probado en un sistema tridimensional para empaquetamientos con estructura desordenada, lo que representa una cama de partículas esféricas en cilindros de diferentes radios. Los modelos se obtuvieron utilizando el método de relajación Monte Carlo.

2.5.3. Minimización de la altura del cilindro

Varias investigaciones tratan de minimizar la altura de un recipiente a ser llenado por un conjunto fijo de piezas sin traslaparse. La mayoría de los enfoques consideran recipientes rectangulares.

Un modelo matemático generalizado para una variedad de problemas de empaquetamiento de objetos circulares y esféricas fue propuesto por Birgin y Sobral (2008). Estos son los modelos no lineales y consideran la minimización de la dimensión del contenedor, encajando piezas por adentro.

Una solución para el problema de optimización de empaquetamiento de esferas congruentes en un cilindro de altura mínima fue propuesto por Stoyan y Yaskov (2010). Este problema es multiobjetivo y NP-duro. Un modelo matemático fue ofrecido y sus características se señalaron. Sobre la base de esas características, se propuso una estrategia de búsqueda de una aproximación a un mínimo global: generación de un árbol de búsqueda especial para obtener los puntos de partida que conducen a diferentes mínimos locales; una modificación del método de dirección Zoutendijk factible para calcular los mínimos locales, y una modificación del método de barrido decremental para buscar una aproximación a un mínimo global. Se dan ejemplos numéricos y un análisis de rendimiento de las soluciones. Sobre la base del modelo matemático y los experimentos numéricos, se extrae una serie de conclusiones analíticas. Los ejemplos numéricos ilustran que el tiempo de ejecución aumentó dramáticamente si el número de esferas fue de más de 200. En este caso, el enfoque ofrecido se convirtió en ineficaz.

3. SIMULACIÓN ESTÁTICA EN FISICOQUÍMICA MOLECULAR

El método MC es posiblemente el método estocástico más conocido de todos. En su estado más básico consiste solamente en “reaccionar”, de determinada forma, a uno o más valores aleatorios, donde se toma en cuenta la manera en la que se obtuvo dicho valor. Este método es aplicado a problemas de muestreo, para obtener elementos aleatorios de diversas distribuciones de probabilidad; a simulación, donde, dependiendo del algoritmo, el obtener variables pseudoaleatorias es clave en la aceptación de nuevos estados; en problemas de optimización, donde el salir de óptimos locales depende de valores aleatorios; así como problemas de filtrado y de resolución de integrales. A continuación, se revisan los métodos MC aplicables en problemas relacionadas con la modelación y simulación de ensambles de partículas de materiales, así como para el análisis de su estructura, topología y propiedades.

3.1. Clasificación de Métodos Monte Carlo

Es común que en la literatura se mencione la utilización de técnicas, métodos, optimización o simulación MC, sin embargo, no se ha visto un intento por clasificar dichos métodos. Lo anterior implica una serie de confusiones al momento de utilizarlos, especialmente cuando se intenta replicar los resultados de algún experimento. De la misma forma, dependiendo del contexto del experimento, o del campo de aplicación, diversos autores utilizan los mismos métodos, pero los llaman de forma diferente.

Con el objetivo de estudiar la literatura de forma correcta y minimizar las ambigüedades de los métodos, proponemos la siguiente clasificación de los métodos MC tomando en cuenta su forma de utilización, sus aplicaciones y si son derivados de otros métodos más “generales”. A continuación, se presentan dos clasificaciones de los métodos MC. La Figura 3.1 muestra un diagrama simplificado de la clasificación de los métodos MC, y la Tabla 3.1 detalla los métodos MC más utilizados, sus aplicaciones y los autores de dichos métodos.

Tabla 3.1. Clasificación detallada de los métodos Monte Carlo

Tipo	Subtipo	Nombre	Descripción	Aplicaciones	Referencias
		Importance (Importancia)	El muestreo de importancia se basa en la idea de usar ponderaciones para corregir el hecho de que se toman muestras de una distribución instrumental $g(x)$ en lugar de la distribución objetivo $f(x)$.	Monte Carlo Rendering (Veach, y Guibas, 1995).	Johansen y Evers, 2008; Doucet et al., 2001; Mackay, 1998; Binder y Heerman, 2010.
		Rejection (Rechazo)	La idea básica del muestreo de rechazo es tomar muestras de una distribución instrumental y rechazar muestras que son "poco probables" bajo la distribución objetivo	Signal processing (Martino y Miguez Arenas, 2010); Random Variable Generation (Luengo y Martino, 2012).	Johansen y Evers, 2008; Doucet et al., 2001; Mackay, 1998.
Muestreo		Umbrella (Muestreo sesgado)	En el método un potencial sesgado es agregado al sistema para mejorar el muestreo en regiones de alta energía o lejos del equilibrio, y las configuraciones muestreadas se corrigen para dar cuenta de este sesgo. Por lo general, se llevan a cabo varias simulaciones separadas, cada una con un potencial de polarización diferente.	Entropía microcanónica (Maibaum et al., 2000); Estructuras proteicas (Polyansky, et al., 2012); Desdoblamiento de proteínas (Musiani y Giorgetti, 2017); Estudios enzimáticos (Roettger et al., 2010; Kilburg y Gallicchio, 2016)	Torrie y Valleau, 1977
	Cadenas Ocultas de Markov (Métodos Secuenciales)	Sequential Importance Sampling (SIS)	Es una técnica para aproximar integrales bajo una distribución de probabilidad utilizando una colección de muestras de otra distribución "instrumental", las muestras se obtendrán a partir de una secuencia de distribuciones definidas en espacios crecientes que se	Filterin problems, signal processing, Bayesian statistical inference (Doucet et al., 2001; Cappe et al., 2007; Frenkel y Smit, 1996; Johansen y Evers, 2008; V B, Singh, Doucet, 2007; Stavropoulos y Titterton, 2001)	Liu y Chen, 1998

Cadenas de Markov

			obtendrán de forma iterativa utilizando una sola colección de muestras, que se denominan partículas		
		Bootstrapping	Primera aplicación exitosa de técnicas de MC secuenciales en el campo del filtrado no lineal. Tiene la capacidad de simular estados aleatorios y evaluar las densidades de transición y observación.	Filtrado de señales, simulación de conjuntos aleatorios (Doucet, et al., 2001; Cappe et al., 2007; Frenkel y Smit, 1996; Johansen y Evers, 2008; Vo, Singh, Doucet, 2007; Stavropoulos y Titterington, 2001)	Olsson y Ryde'n, 2005; Gordon et al., 1993
		Gibbs	Dada una distribución multivariante, es más fácil muestrear de una distribución condicional que marginal mediante la integración a través de una distribución conjunta. En su forma más simple, es caso particular del algoritmo de Metropolis.	El muestreo de Gibbs es aplicable cuando la distribución conjunta no se conoce explícitamente o es difícil de tomar muestras utilizándola, pero la distribución condicional de cada variable es conocida y se pueden tomar muestras de ella. (Martino et al., 2015; Liu, 1994; Gilks y Wild, 1992; Gilks et al., 1995; Ritter y Tanner, 1992).	Geman y Geman, 1984
	Metropolis Desarrollado por Metropolis en 1953	Hastings	Emplea un procedimiento de cadena de Markov para determinar el nuevo estado de un sistema a partir de un estado anterior, el cual se crea y se acepta de forma pseudo-aleatoria. Solo permite estudios de valores estáticos. Es el método más utilizado de simulación estocástica.	Segregación (Abreu, 1999; Castier et al. 1998)	Metropolis et al., 1953; Hastings, 1970; Frenkel y Smith, 1996; Walker et al., 2006; Satoh, 2011
		Random Walk	Se diferencia del Algoritmo Metropolis-Hastings por la utilización de una distribución geométrica, lo que simplifica la	Factor de tortuosidad difusivo de capas sólidas (coloidales) y blandas (biopelículas) formadas durante	Metropolis, et al., 1953; Kim, 2006.

			condición de aceptación de un nuevo estado.	procesos de filtración con membranas. Kim, 2006	
	Metropolis Desarrollado por Metropolis en 1953	Reverse	Consiste en producir un modelo estructural (ensamble de átomos) que sea consistente con uno o más conjuntos de datos experimentales dentro de sus errores y sujeto a un conjunto de restricciones. Se asume que los errores son puramente estadísticos y tienen distribución normal.	Difracción de neutrones en polvo y monocristal (incluida la sustitución isotópica), difracción de rayos X (incluyendo dispersión anómala) y difracción de electrones, estructura fina de absorción de rayos X ampliada y resonancia magnética nuclear (ángulo mágico y segundo momento) Rango de corto a intermedio del orden de aleaciones binarias Al-Cu líquidas de las aleaciones: Al _{63.9} Cu _{19.4} Co _{16.7} , Al ₇₁ Cu ₆ Co ₂₃ , y Al ₆₀ Cu ₂₉ Co ₁₁ Roik, 2010; Roik, 2011	McGreevy, 1988; McGreevy, 2001; Roik, 2010; Roik, 2011
		Event-Chain	Difiere del método de Metropolis “tradicional” puesto que es libre de rechazo y porque mueve una serie de partículas a la vez mientras no ocurra una colisión.	Bernard et al., 2009	Bernard et al., 2009
	Simulación Directa (desarrollada por Bird en los 60s)	Enskog	Las principales modificaciones son: (a) 2 partículas a colisionar se toman de celdas separadas una distancia igual al diámetro de las esferas; (b) la tasa de colisión se ve reforzada por un factor que dé cuenta de las correlaciones espaciales.	El método se aplica a un flujo de corte uniforme y se demostró que es consistente con (1) el tensor de presión exacto obtenido de la ecuación de Enskog en equilibrio local para grandes velocidades, (2) la ecuación de calentamiento viscoso y (3) la viscosidad de corte Navier-Stokes obtenida de la ecuación de Enskog. (Montanero y Santos, 1995)	Bird, 1976; Montanero y Santos, 1995.

		Null Collision Technique	Se le conoce como el punto medio entre las simulaciones MC y las MD, en lugar de resolver las colisiones de las partículas en base a leyes Newtonianas, las colisiones son generadas de forma estocástica a través de tasas de dispersión y distribuciones de velocidad post-colisión determinadas a partir de la teoría cinética de un gas diluido.	Fluctuaciones de desequilibrio, flujos de escala nanométrica, deposición de gases (Alexander y García, 1997)	Alexander y García, 1997
		Consistent Boltzmann	El método de DSMC para la ecuación de Boltzmann se modifica por un desplazamiento adicional en el proceso de advección y una tasa de colisión mejorada con el fin de obtener la ecuación de estado de <i>Esfera Rígida</i> exacta en todas las densidades, lo que conduce a propiedades termodinámicas y de transporte consistentes en el régimen de baja densidad (Boltzmann). El algoritmo es más rápido que la dinámica molecular en densidades bajas y moderadas y se ejecuta fácilmente en una arquitectura paralela.	Properties of dense gas near walls of micro and nano-channels (Nedea, 2006)	Alexander et al., 1995
	Simulated Annealing (Recocido Simulado)	Virtual-Move Parallel Tempering	Combinación entre el algoritmo parallel tempering, con todos los posibles movimientos virtuales de un conjunto de	Doblamiento proteínico (Lin et al., Hanssmann, 2003; Schug et al., 2004).	Coluzza y Frenkel, 2005

			temperaturas (parallel virtual moves)		
		Virtual Move	Simulación MC que aleatoriza tanto los movimientos de traslación como los de rotación de las partículas. El algoritmo selecciona partículas independientes, o <i>clusters</i> , dependiendo de campos de fuerza locales.	Se aplica principalmente en simulaciones de sistemas de baja densidad (Whitelam y Geissler, 2007).	Whitelam y Geissler, 2007
		Parallel Tempering (Replica Exchange MC)	Es la inserción del principio de Recocido Simulado dentro de un algoritmo de Metropolis. Se basa en generar réplicas del sistema original, pero con temperaturas más altas que las de dicho sistema, las cuales serán simuladas en paralelo. Por lo general es utilizado dentro de sistemas cuyas temperaturas están por debajo del cambio de fase.	Derretimiento de polímeros, (Yan y de Pablo, 2000; Bunker y Dunweg, Bedrov y Smith, 2001; Doxastakis et al., 2001; Banaszak et al., 2004). Sistemas biológicos proteínicos (Hansmann, 1997; Kihara et al., 2001; García y Sanbonmatsu, 2001, 2002; Yang et al., 2004). Sistemas sólidos basados en cristales, zeolitas (Falcioni y Deem, 1999, Favre-Nicolin y Cerny, 2002; Auer y Frenkel, 2001); Sistemas de vidrios de espín de rangos finitos (Swandensen y Wang, 1986; Marinari et al., 1992; Katzgraber et al., 2002); Sistemas Cuánticos (Ishikawa et al., 2001).	Swandensen y Wang, 1986; Lewandoski et al, 2014; Earl y Deem, 2005.

3.2.Métodos basados en Cadenas de Markov

3.2.1. Algoritmo de Metropolis

El método Metropolis es una variante del Markov Chain Monte Carlo (MCMC). Los métodos MCMC implican un proceso de Markov en el que se genera una secuencia de estados x^t , cada muestra x^t tiene una probabilidad Distribución que depende de los valores anteriores x^{t-1} . Como las muestras sucesivas están correlacionadas entre sí, la MCMC puede funcionar durante un tiempo considerable para generar muestras que sean efectivamente independientes de P.

En otras palabras, emplea un procedimiento de cadena de Markov para determinar un nuevo estado para un sistema a partir de uno anterior. De acuerdo con su naturaleza estocástica, este nuevo estado es aceptado al azar. Cada prueba usualmente cuenta como un movimiento. La no-utilización de la dinámica restringe el método a los estudios de propiedades estocásticas, pero la libertad de elegir movimientos hace que el método sea muy flexible. Estos movimientos solo deben satisfacer una condición básica de equilibrio para que sea descrito correctamente. Una ventaja adicional es que algunos sistemas, como el modelo Ising, carecen de una descripción dinámica y solo están definidos por una prescripción de energía; para estos, el enfoque de Monte Carlo es el único factible (Mackay, 1998).

El gran éxito de este método en la mecánica estadística ha llevado a varias generalizaciones, como el método de recocido simulado para optimización, en el que se introduce una temperatura ficticia y luego se reduce gradualmente.

La ecuación para evaluar la transición de estados dentro del método MCMC es:

$$\frac{P_i}{P_j} = \exp(-\beta\Delta U)$$

donde

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

$$\Delta U = U_i - U_j,$$

k = constante de Boltzmann.

T = Temperatura del sistema.

U = energía del sistema.

En la práctica, si tenemos un sistema de N partículas sometido a una temperatura T , el algoritmo de Metrópolis (Johansen and Evers, 2008) se implementa así:

Inicio

1. Seleccionar una partícula $n_i | n_i \in N$ cualquiera y calcule su energía $U_i(r)$
2. Dar a la partícula un desplazamiento aleatorio $r' = r + \Delta r$, y calcule su nueva energía $U'_i(r)$.
3. Si $\Delta U < 0$: acepte la movida y vuelva a 1; si no escoja un número α al azar entre $[0,1]$.
Si $\alpha < \exp(-\beta\Delta U)$, acepte y vuelva al paso 1.
Si no, rechace la movida, es decir conserva la posición de la partícula n_i , y vaya a 1.
4. Luego de procesar las N partículas, guardar la configuración obtenida y vuelva a 1 para comenzar otro ciclo. Después de un número razonable de paso, vaya a 5.
5. Calcule las propiedades físicas de interés a partir de las configuraciones guardadas.

Fin

3.2.2. Métodos Secuenciales

Los métodos *Sequential MC* (SMC) son conjunto de métodos basados en simulación, que proporcionan un enfoque conveniente y atractivo para calcular las distribuciones probabilísticas o estadísticas posteriores (Cappé et al., 2007). Los métodos SMC son flexibles, fáciles de implementar, paralelizables y aplicables en entornos muy generales (Doucet et al., 2001). El advenimiento del poder computacional barato y formidable, junto con algunos desarrollos recientes en estadística aplicada, ingeniería y probabilidad, han estimulado muchos avances en este campo. En los últimos años, ha habido una proliferación de artículos científicos sobre métodos SMC y sus aplicaciones (por ejemplo, Doucet et al., 2001; Cappé et al., 2007).

Varios algoritmos estrechamente relacionados han aparecido, bajo los nombres de *Bootstrap filter* (Gordon et al., 1993), *Condensation filter* (Blake y Isard, 1998), *Particle filter* (Del Moral, 1996), *MC filter* (Kitagawa, 1996), entre otros. Se aplican en varios campos de investigación relacionados con estudios de sistemas de partículas, como en el procesado de señales e imágenes (Ristic et al., 2004; Cappé et al., 2005; Doucet, et al., 2001; Liu, 2001), en simulaciones dinámicas (Liu and Chen, 1998), computo recursivo (Cappé, 2001). La aplicación principal de estas técnicas es la solución aproximada a los problemas de filtrado, predicción y suavizado utilizando Cadenas Ocultas de Markov (*Hidden Markov Chains*, HMC) (Johansen y Evers, 2008). Estos métodos se refieren a la inferencia en HMC, llevada a cabo mediante la propagación de una aproximación a las distribuciones de interés utilizando técnicas basadas en el muestreo de Importancia.

Los métodos SMC más conocidos son el *Sequential Importance Sampling* (SIS) y el *Bootstrap Filter* (BF). En el primero las muestras se obtienen a partir de una secuencia de distribuciones definidas en espacios crecientes que se obtienen de forma iterativa utilizando una sola colección de muestras denominadas como partículas (Liu y Chen 1998). El BF (Gordon et al., 1993) fue la primera aplicación exitosa de técnicas de SMC en el campo del filtrado no lineal.

3.2.3. Aleatorización

Las técnicas de muestreo más conocidas que se basan en MC son: *Importance Sampling* (IS), *Rejection Sampling* (RS), y *Umbrella (Biased) Sampling* (US) (Torrie y Valleau, 1977). IS es una técnica para aproximar integrales tomando muestras de una distribución instrumental $g(x)$ en lugar de la distribución objetivo $f(x)$ (Mackay, 1998). En el caso de RS se toman muestras de una distribución instrumental y se rechazan muestras que son "poco probables" bajo la distribución

objetivo. En US se utiliza un valor sesgado que se agrega al sistema para mejorar el muestreo en regiones de alta energía o lejos del equilibrio, esto asegura un muestreo eficiente. Se le conoce como *Umbrella* por el efecto que tiene el valor sesgado de conectar regiones del sistema que se encuentran energéticamente separadas (Torrie y Valleau, 1974, 1977).

Importance Sampling (IS)

El muestreo de importancia no es un método para generar muestras a partir de $P(x)$; es solo un método para estimar la expectativa de una función (Doucet et al., 2001; Mackay, 1998; Binder y Heerman, 2010). Puede verse como una generalización del método de muestreo uniforme.

En el muestreo de rechazo hemos compensado el hecho de que tomamos muestras de la distribución instrumental $g(x)$ en lugar de $f(x)$ rechazando algunos de los valores propuestos por $g(x)$. El muestreo de importancia se basa en la idea de usar ponderaciones para corregir el hecho de que muestreamos la distribución instrumental $g(x)$ en lugar de la distribución objetivo $f(x)$ (Mackay, 1998).

$$P(x \in X) = \int_X f(x) dx = \int_X g(x) \frac{f(x)}{g(x)} dx = \int_X g(x) w(x) dx$$

$=:w(x)$

Rejection Sampling (RS)

La idea básica del muestreo de rechazo es muestrear desde una distribución instrumental¹¹ y rechazar muestras que son "improbables" bajo la distribución objetivo (Mackay, 1998, Doucet, 2001).

Supongamos que queremos muestrear desde una distribución de destino cuya densidad f nos sea conocida. La idea simple que subyace al muestreo de rechazo (y otros algoritmos MC) es la identidad más bien trivial:

$$f(x) = \int_0^{f(x)} 1 du = \int_0^1 \mathbf{1}_{0 < u < f(x)} du = f(x, u)$$

Por lo tanto, $f(x)$ puede interpretarse como la densidad marginal de una distribución uniforme en el área bajo la densidad $f(x)$

$$\{(x, u): 0 \leq u \leq f(x)\}$$

La siguiente figura ilustra esta idea. Esto sugiere que podemos generar una muestra desde f muestreando desde el área bajo la curva.

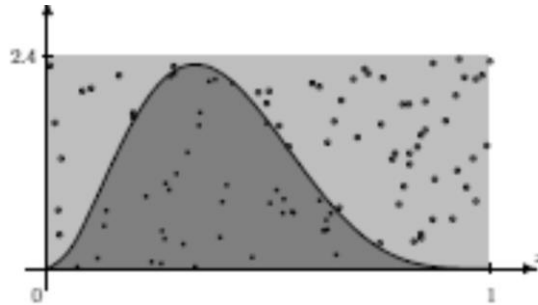


Figura 3.2 Algoritmo Muestreo por Rechazo

Dadas 2 densidades f, g con $f(x) < M \cdot g(x)$ para toda x , podemos generar una muestra desde f por (Johansen y Evers, 2008):

1. Obtener $X \sim g$.
2. Aceptar X como una muestra de f con probabilidad:

$$\frac{f(X)}{M \cdot g(X)}$$

Si no, regresar al paso 1

Bootstrap Filter

La capacidad para simular estados aleatorios y evaluar las densidades de transición y observación (al menos hasta una constante de normalización desconocida) son los componentes principales de los algoritmos de filtrado de partículas.

El llamado filtro *bootstrap de Gordon* (Gordon et al.1993) fue la primera aplicación exitosa de técnicas de MC secuenciales en el campo del filtrado no lineal. Desde entonces, ha habido varias variantes independientes de ideas de filtrado similares, incluyendo el *filtro de condensación* (Blake y Isard, 1998), *el filtro MC* (Kitagawa, 1996), *las imputaciones secuenciales* (Liu y Chen, 1995) y *el filtro de partículas* (Del Moral, 1996).

El filtro bootstrap propuesto por Gordon et al. (1993) utiliza la densidad de transición de estado f , o B anterior al kernel, como distribución de importancia. La importancia del peso entonces se simplifica a:

$$w_t^{(i)} \propto w_{t-1}^{(i)} g(y_t | w_t^{(i)})$$

En la versión original del algoritmo, el remuestreo se realiza en cada paso de tiempo, en cuyo caso $w_{t-1}^{(i)} = 1/N$ es una constante, que por lo tanto puede ignorarse.

En esquemas más sofisticados, el remuestreo solo se lleva a cabo cuando la distribución de las ponderaciones de importancia se vuelve degenerada, lo que se puede medir al monitorear los cambios del coeficiente de variación o la entropía del patrón de ponderación a lo largo del tiempo (Kong et al., 1994; Liu y Chen, 1998; Doucet et al., 2001).

Una característica distintiva del filtro *bootstrap* es que el peso incremental no depende de la trayectoria pasada de las partículas sino solo de la probabilidad de la observación, $g(y_t | x_t)$. El uso del núcleo (*kernel*) anterior es popular porque el muestreo es a menudo sencillo, y calcular el peso incremental simplemente equivale a evaluar la probabilidad condicional de la nueva observación dada la posición actualizada de la partícula.

Gibbs Sampling

El muestreo de Gibbs es un caso especial de los MCMC donde la distribución objetivo es una distribución invariante de la Cadena de Markov generada por un algoritmo, donde debe converger (Geman y Geman, 1984).

El muestreo de Gibbs es aplicable cuando la distribución conjunta no se conoce explícitamente o es difícil de tomar muestras utilizándola, pero la distribución condicional de cada variable es conocida y se pueden tomar muestras de ella.

Bootstrapped MC

A menudo no es posible obtener una distribución subyacente para una variable de entrada en un modelo de simulación. Esto puede deberse a la forma complicada de la distribución original (como no convexa o multimodal), a la escasez de datos (por ejemplo, pruebas destructivas o datos costosos), etc. En esos casos, podríamos terminar con nada más que unos pocos valores históricos para el parámetro de entrada. En esos casos, la simulación de MC bootstrap (a menudo llamado bootstrapping) se puede utilizar para generar "variables aleatorias". En bootstrapping, realmente no generamos variables aleatorias, en su lugar, repetidamente muestreamos el conjunto de datos original para elegir uno de los puntos de datos del conjunto (elija un número con reemplazo). Para muchos conjuntos de datos, este método proporciona un buen resultado para propósitos de simulación (Raychaudhuri 2008; Efron y Tibshirani, 1993).

Para la simulación bootstrapping se usa un generador de números aleatorios uniforme, específicamente para generar números entre los índices de una matriz, utilizada para almacenar el conjunto de datos original. La simulación bootstrapping puede ser una herramienta altamente efectiva en ausencia de una distribución paramétrica para un conjunto de datos.

La aparente simplicidad del método puede ocultar el hecho de que se están haciendo suposiciones importantes al realizar el análisis de arranque (por ejemplo, la independencia de las muestras) cuando estos se declararan más formalmente en otros enfoques. Si no se tiene en cuenta la correlación en observaciones repetidas, a menudo se obtiene un intervalo de confianza demasiado estrecho y una falsa significación estadística. Por lo tanto, se debe tener en cuenta la correlación intrínseca en observaciones repetidas para extraer una inferencia científica válida (Raychaudhuri, 2008).

3.3. Teselación Matemática

Los métodos de teselación son un enfoque para modelar la estructura de los materiales que son interpretados como modelos de empaquetamiento de esferas, las cuales son una representación de moléculas y átomos reales.

En este capítulo, dos métodos básicos de teselación son considerados: el diagrama Voronoi en la geometría de Laguerre y la teselación Voronoi-Delaunay, así como algunas de sus generalizaciones.

3.3.1. Diagrama de Voronoi y Triangulación de Delaunay

Aurenhammer (1991) dio primero una definición genérica de los diagramas de Voronoi. Sea S un conjunto de n sitios o puntos generadores en el plano. Para dos sitios distintos $p, q \in S$, el dominio de p sobre q se define como la porción del plano que se encuentra al menos tan cerca de p como q :

$$\text{dom}(p, q) = \{x \in \mathbf{R}^2 \mid \delta(x, p) \leq \delta(x, q)\}$$

donde δ denota la función de distancia euclidiana y $\text{dom}(p, q)$ es un semiplano cerrado limitado por la bisectriz perpendicular de p y q , que separa todos los puntos del plano en dos semiplanos, más cercano a p de aquellos más cercanos a q (Figura 3.1). La región de un sitio $p \in S$ es la parte del plano que se encuentra en todos los dominios de p sobre los sitios restantes en S :

$$\text{reg}(p) = \bigcap_{q \in S - \{p\}} \text{dom}(p, q)$$

Por lo tanto, las regiones se crean por la intersección de $n-1$ semiplanos. Como consecuencia, se forma una partición poligonal denominada *Diagrama Voronoi* $V(S)$ o *teselación de Dirichlet* para el conjunto de sitios finitos S . Una región $\text{reg}(p)$, llamada *región de Voronoi*, no puede estar vacía, ya que $p \in \text{reg}(p)$, así como todos los puntos del plano, están al menos tan cerca de p como a cualquier otro sitio en S . Tal partición contiene exactamente n regiones, algunas de ellas son necesariamente ilimitadas. Un *borde de Voronoi* es la intersección de dos regiones de Voronoi vecinas, y un *vértice Voronoi* es la intersección de tres o más regiones de Voronoi que comparten un vértice (Figura 3.2). Cada punto en un borde es equidistante de exactamente dos sitios, y cada vértice es equidistante de al menos tres sitios. El límite de una región consta de como máximo $n -$

1 bordes y vértices (sus puntos finales). Si los centros se eligen de forma aleatoria, se obtiene la llamada construcción de Poisson-Voronoi. Un ejemplo de un diagrama de Voronoi se da en la Figura 3.4.

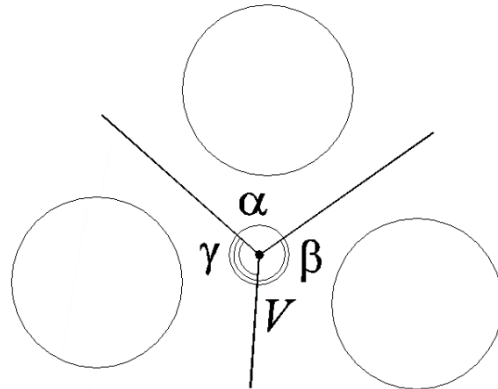


Figura 3.3. Un vértice de Voronoi V formado por α , β , and γ .

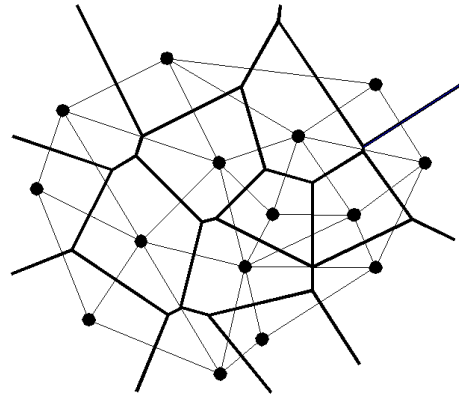


Figura 3.4. Una representación de un diagrama Voronoi ordinario para un conjunto dado de sitios en un plano y su correspondiente teselación de Delaunay.

Esta construcción se puede extender fácilmente a 3D con planos como bisectores en lugar de líneas. El número de regiones, también llamadas caras(rostros) f_i , del poliedro obtenido que contiene la partícula i es su número de coordinación geométrica.

Conectando dos sitios en el plano por un borde de línea recta si y solo si sus regiones Voronoi comparten un borde común, se obtiene la estructura de Delaunay compuesta de triángulos. El conjunto de bordes de estos triángulos proporciona la teselación de Delaunay del conjunto de sitios, también conocida como triangulación de Delaunay (consulte la Figura 3). La triangulación de Delaunay posee la propiedad de que ningún sitio cae en el interior del circuncírculo de cualquier triángulo en la triangulación. En otras palabras, el circuncírculo del triángulo de Delaunay es un círculo vacío solo si la triangulación de S es una triangulación de Delaunay.

En el caso general, una construcción de Delaunay descompone el espacio euclidiano de la dimensión d , que contiene un conjunto dado de puntos, en cascos convexos que no se traslapan en el espacio llamados “*simplex*” de Delaunay, que no tienen necesariamente la misma forma y tamaño. Un simplex es un punto en sí mismo, un segmento de línea recta que conecta dos puntos, un triángulo o un tetraedro, llamado el simplex de orden cero, el simplex de primer orden, el simplex de segundo orden, el simplex de tercer orden, respectivamente, y así sucesivamente, para $d = 0, 1, 2, 3, \dots$ (Figura 3.5).

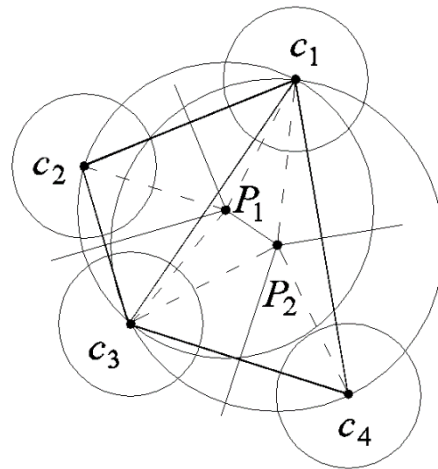


Figura 3.5. Una teselación Delaunay que forma dos simplicidades, y el diagrama de Voronoi para los círculos c_1 , c_2 , c_3 y c_4 . Dos círculos vacíos de Delaunay con los centros en los puntos P_1 y P_2 ; P_1 es equidistante de los centros de los círculos c_1 , c_2 y c_3 , mientras que P_2 es equidistante de los centros de los círculos c_1 , c_2 y c_4 .

Las simplicidades de Delaunay son geoméricamente duales a los poliedros Voronoi; es decir, un vértice de un poliedro Voronoi es el sitio central del correspondiente Delaunay simplex, y cada sitio p (centro de un poliedro Voronoi) es un vértice del correspondiente Delaunay simplex (ver, por ejemplo, Okabe et al., 2000). Las caras sencillas de Delaunay intersecan los bordes de los poliedros Voronoi, y las caras de los poliedros de Voronoi intersecan las fronteras de las sencillas de Delaunay. Los sencillos de Delaunay dividen un espacio euclidiano en celdas poliédricas, así como un diagrama de Voronoi, pero los poliedros de Voronoi son mucho menos uniformes, el número de caras varía de una celda a otra (ver la Figura 3.4). Sin embargo, tienen una estructura diferente. La forma de un poliedro Voronoi refleja la disposición de todos los vecinos de un sitio determinado. Las simplicidades de Delaunay representan la estructura de los grupos compuestos por cuatro sitios adyacentes. Como lo señaló Brostow (1998), los poliedros Voronoi y las redes simplex de Delaunay contienen una cantidad formidable de información sobre la estructura de la muestra.

La descomposición de Delaunay ha sido bien conocida en las geociencias durante muchos años, como uno de los modelos de terreno triangulado, ver, por ejemplo, (Mostafavi et al., 2003; Chen et al., 2003). Sin embargo, hay varias propiedades útiles de la triangulación de Delaunay, que la diferencian de otros métodos de triangulación. Por lo tanto, si los centros de los círculos vacíos entre pares de triángulos adyacentes están conectados, se obtiene el diagrama Voronoi. La construcción de uno crea automáticamente la estructura del otro, aunque estos procedimientos mutuamente duales proporcionan perspectivas fascinantes pero diferentes de la estructura de un conjunto de puntos en dimensiones d (Okabe et al., 2000; Mostafavi et al., 2003).

Voronoi fue el primero que notó la dualidad de estas estructuras. Sin embargo, fue su sucesor Boris Delaunay (originalmente Delone), quien primero definió la teselación utilizando el método de esfera vacía y la presentó en el Congreso Internacional de Matemáticas celebrado en Toronto, Canadá, en 1924, en un documento dedicado a la memoria de Voronoi. Posteriormente, el dual del diagrama de Voronoi obtuvo la noción de mosaico de Delaunay o triangulación de Delaunay.

La teselación Delaunay-Voronoi se usa ampliamente para modelar estructuras, lo que permite una interpretación como un relleno denso de esferas de tamaño mono. En este caso, la célula o región de Voronoi es el poliedro que circunscribe una esfera. Medvedev y Naberukhin (1987) señalaron que el enfoque geométrico fundamental para describir la estructura de los sistemas aleatorios de

los átomos se basa en los poliedros Voronoi y en las sencillas 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 empaque puede ser descrita 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 las ciencias materiales, el poliedro Voronoi está directamente relacionado con la conectividad de las partículas, como la conductividad térmica o las fuerzas interarticulares, mientras que la 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).

Se pueden encontrar descripciones detalladas de los diagramas de Voronoi y las teselaciones de Delaunay, por ejemplo, en las obras (Okabe et al., 2000; Langetepe y Zachmann, 2006; de Berg et al., 2008). En los trabajos de Aurenhammer (1991), Okabe et al.(2000), Mostafavi et al. (2003) se describieron varios algoritmos para calcular diagramas de Voronoi-Delaunay.

3.3.2. Geometrías de Legendre para esferas multimodales

En los casos en que las estructuras están compuestas de esferas con diferentes radios, la aplicación de una técnica de teselación Voronoi ordinaria puede provocar que las regiones corten esferas o los elementos adyacentes no estén necesariamente en contacto. También produce errores durante la estimación del volumen en cada esfera y el número de caras en el poliedro (Park y Shibusani, 2007). Por lo tanto, como las esferas no son del mismo tamaño, una bisección no puede ser el plano exacto para representar El poliedro y la teselación de Voronoi-Delanay no son un método apropiado. Sugihara (2002) observó que había varias direcciones para generalizar los diagramas de Voronoi, donde la distancia euclidiana se reemplazó por una variedad de distancias, incluida la distancia L_p , la convexa distancia, las distancias ponderadas de forma aditiva y/o multiplicativa y la distancia barco-vela. Sin embargo, en los diagramas de Voronoi generalizados, algunas buenas

propiedades han desaparecido, en particular, los bordes se convierten en curvas complicadas en un diagrama de Voronoi generalizado mientras que son porciones de líneas rectas en el ordinario.

Una posible alternativa es el diagrama Voronoi en geometría de Laguerre, donde se asigna un radio o peso a cada partícula. Se basa en las líneas de energía de los círculos vecinos (quizás en contacto). Este diagrama también se conoce como el diagrama de radicales o de potencia en la literatura, y es una extensión del concepto del diagrama de Voronoi en la geometría euclidiana ordinaria para n sitios al de la geometría de Laguerre para n círculos de radios diferentes en el plano, donde la distancia entre un círculo y un sitio se define por la longitud l de la línea de potencia tangente.

Sea $G = \{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ un conjunto de n círculos en el plano \mathbf{R}^2 , y sea p_i y r_i , respectivamente, el centro y el radio del círculo c_i , $i = 1, \dots, n$. Para el punto P y el círculo c_i , la distancia de Laguerre entre P y c_i se define de la siguiente manera:

$$d_L(P, c_i) = d(P, p_i)^2 - r_i^2,$$

donde $d(P, p_i)$ denota la distancia euclidiana entre P y p_i . De acuerdo con las reglas matemáticas, la distancia es el cuadrado desde $dL(P, c_i)$, pero no se toma en geometría de Laguerre, que debe definirse incluso cuando el punto P está dentro del círculo c_i , en cuyo caso el resultado de la resta en la ecuación anterior es negativo. Por lo tanto, no es una distancia en un sentido matemático, solo define un "grado de distancia" (Sugihara, 2002; Bagi, 2006). Las Figuras 3.6 y 3.7 muestran la representación geométrica de la distancia de Laguerre.

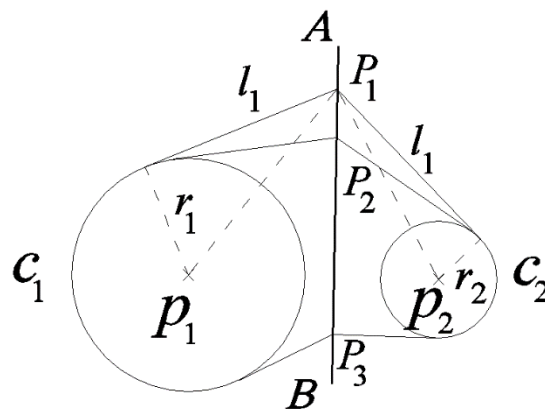


Figura 3.6. La representación geométrica de la distancia de Laguerre l entre los círculos c_1 y c_2 con los radios r_1 y r_2 , y los centros p_1 y p_2 , respectivamente; la línea AB es el eje radical de c_1 y c_2 ; cada punto P en AB es equidistante a los círculos c_1 y c_2 .

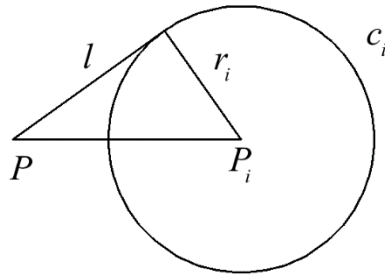


Figura 3.7. Representación geométrica de la distancia de Laguerre l .

Las posibles posiciones mutuas de los círculos se ilustran en la Figura 3.8 (Imai et al., 1985). La línea radical (potencia), también llamada locus o el eje radical de c_1 y c_2 , es una línea recta, que es perpendicular a la línea que conecta los dos centros de los círculos c_1 y c_2 , y cada punto de esta línea es equidistante de c_1 y c_2 (Figura 3.8a). Si dos círculos se superponen, su eje radical es la línea que conecta los dos puntos de intersección (Figura 3.8b). Si un círculo incluye el otro, no hay distancia entre los círculos (Figura 3.8c). Si tres círculos c_1 , c_2 y c_3 se intersecan, y los centros no están en una línea, entonces los tres ejes radicales entre c_1 , c_2 y c_3 se encuentran en un punto, que se llama el centro radical de c_1 , c_2 y c_3 (Figura 3.8 d).

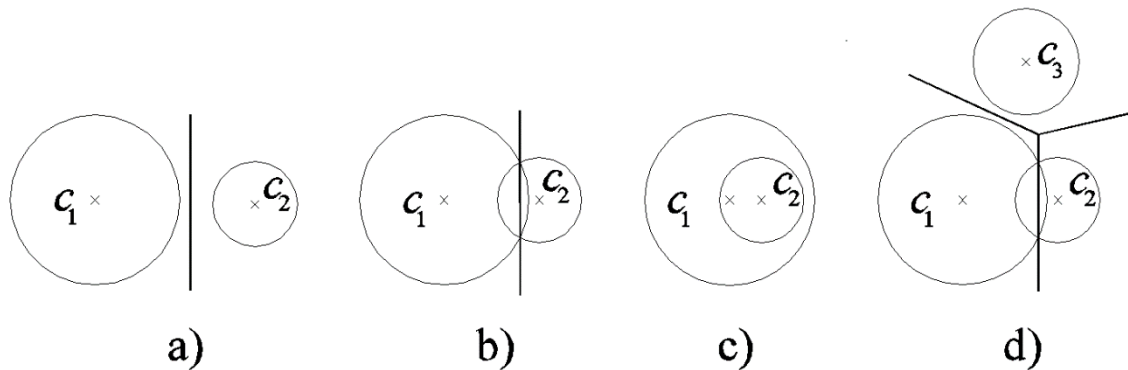


Figura 3.8. Líneas radicales o de poder a) separadas, b) superpuestas, c) círculos incluidos, y d) tres círculos.

Cada punto en un borde es equidistante de exactamente dos sitios, y cada vértice es equidistante de al menos tres sitios. Formalmente, la región de Laguerre Voronoi para c_i se define de la siguiente manera:

$$R(G; c_i) = \{P \in \mathbf{R}^2 \mid d_L(P, c_i) < d_L(P, c_j), j \neq i\}.$$

Por lo tanto, el plano se divide en las regiones $R(G, c_1)$, $R(G, c_2)$, ..., $R(G, c_n)$ y sus límites. Dicha partición se denomina diagrama de Laguerre-Voronoi para G , y los elementos de G se denominan círculos generadores. Entonces, si los círculos generadores se separan mutuamente, un punto en un borde del diagrama tiene los segmentos de línea tangente con longitudes iguales a los dos círculos generadores asociados.

Al realizar esta construcción para cada par de esferas en el espacio 3D, se generan celdas poliédricas convexas. Similar al teselado de Delaunay, el radical uno divide todo el espacio de empaque en un conjunto de poliedros convexas no superpuestos, cada poliedro contiene exactamente una esfera, y las esferas en contacto tienen una cara común. Para una descripción más detallada de los diagramas de Laguerre-Voronoi, así como para las ilustraciones, se pueden revisar los siguientes trabajos (Imai et al., 1985; Sugihara, 2002; Fan et al., 2004; Bagi, 2006; Pottmann et al., 2015).

El diagrama de Laguerre-Voronoi es la triangulación dual a una regular y viceversa, y la célula de Delaunay es la dual topológica del poliedro de Voronoi. En la Figura 3.9 se muestra una representación **2D** de una teselación Laguerre-Voronoi para un conjunto de círculos de múltiples tamaños y la red de Delaunay correspondiente. Los vértices de una triangulación regular son los círculos (*gérmenes*) del diagrama de potencia correspondiente, los bordes corresponden a las caras y los vértices del diagrama de poder son los centros ortogonales de la triangulación. Un peso es similar a una distancia y permite cierto control del tamaño de las celdas. Los círculos más grandes (esferas en **3D**) tienden a tener celdas más grandes que las más pequeñas. Si los radios de todos los círculos en el conjunto son iguales (o todos los pesos son iguales), se obtiene la teselación Voronoi-Delaunay. Las triangulaciones Delaunay y regulares de los puntos centrales P verifican la misma propiedad de "*esfera vacía*" (empty sphere): ningún sitio cae dentro del circuncírculo de ningún simplex de triangulación.

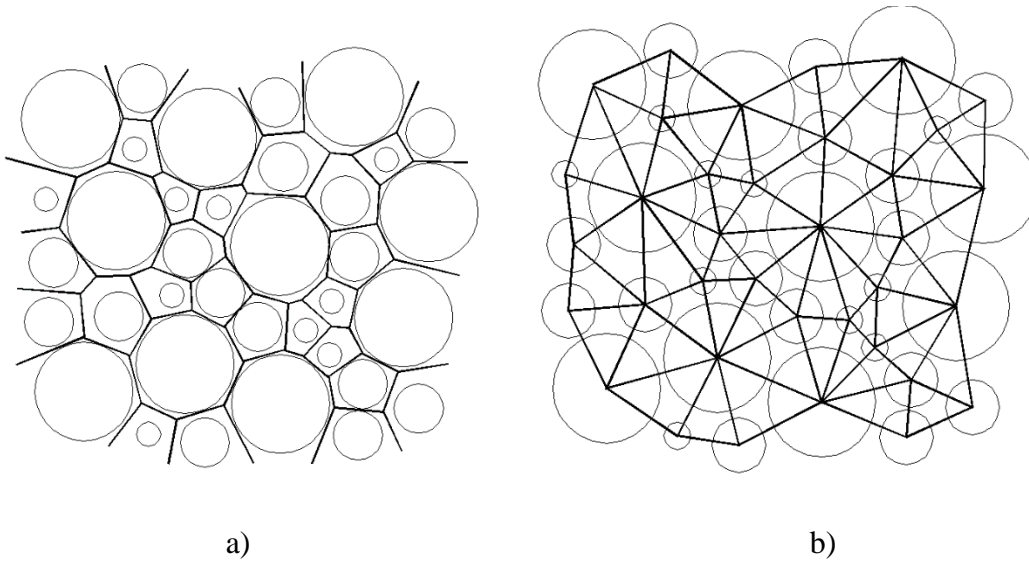


Figura 3.9 Un ejemplo de un diagrama Voronoi en geometría de Laguerre para un conjunto de círculos de múltiples tamaños: a) Diagrama Voronoi; b) correspondiente triangulación de Delaunay.

En este momento, la extensión 3D de un diagrama Voronoi en geometría de Laguerre debe ser la herramienta más poderosa para modelar conjuntos compuestos de esferas de múltiples tamaños. También se puede aplicar para resolver efectivamente una serie de problemas geométricos, como los de determinar si un punto pertenece o no a la unión de n círculos/esferas, encontrar los componentes conectados de n elementos o encontrar el contorno de la unión de n Elementos (Imai et al., 1985).

4. MATERIALES NANOPOROSOS: ZEOLITAS

En 2009, Treacy y Foster notaron que las zeolitas son sin duda Los nanomateriales porosos más útiles de todos. Su microporosidad cristalina permite interacciones físicas y químicas selectivas con moléculas, que pueden ser explotadas para aplicaciones de catálisis, tamizado molecular y adsorción. A continuación, se presentan las características principales de las zeolitas, algunas áreas de su aplicación, y los enfoques computacionales a su estudio. Mas a detalle se considera estructura de la zeolita Mordenita.

4.1. Definición y aplicaciones

Las zeolitas son materiales de aluminosilicatos cristalino, caracterizados por un sistema estructurado, con los canales y cavidades ordenados cristalográficamente, que tienen el mismo tamaño, y que estan ubicados regularmente en el espacio. Desde el descubrimiento de zeolitas en 1756 por el mineralogista sueco, Axel Fredrik Cronstedt, hasta la actualidad, se han identificado 230 estructuras únicas, de los cuales alrededor de 40 estructuras fueron encontrados en la naturaleza y también fueron sintetizados, y los restantes son conocidos sólo en alguna forma sintética (Colella and Gualtieri, 2007; Database of Zeolite Structures; Dana Tectosilicate Classification). El nombre de algunas zeolitas había sido elegido de las ciudades conectadas con el mineral; en caso de MOR, está relacionado con la ciudad de Morden en Nueva Escocia, Canadá. Su año de descubrimiento fue de 1864 (IZA).

Las características catalíticas y de intercambio iónico de estos materiales pueden modificarse, a través de cambios tanto en la composición del marco (*framework*) como en los cationes extra-marco (*extra-framework*), así como en el tamaño y la topología del poro, en las condiciones dadas para una aplicación en particular.

Los autores (Willems et al., 2012; Silaghi et al., 2016) notaron la alta atracción de las zeolitas se inspiró con el progreso en el desarrollo de materiales nanoporosos con características adaptadas debido a la capacidad de las superficies de patron-molecular de zeolita que se emplean como partículas metálicas de plantilla (*lattice*) (Goldbach and Saboungi, 2005; Lin et al., 2012).

Las zeolitas son materiales estables debido a su composición inorgánica de óxido, y por lo tanto resultaron ser útiles para severas condiciones de la química industrial, donde se utilizan principalmente para la catálisis, la adsorción y el intercambio iónico (Ogawa et al., 2017; Ockwig et al., 2008), por ejemplo, en las reacciones de agrietamiento y en los tamices (*sieves*) moleculares para deshidratar disolventes y gases (Lin et al., 2012). Las zeolitas también son materiales prometedores que se utilizan como plantillas en la síntesis de nanohilos y otras nanoestructuras de orden superior (Huertas-Miranda et al., 2009). Los microporos de las zeolitas son por lo general menos de 1 nm, lo que los hace aptos para el tamizado molecular en la conversión de biomasa, en las células de combustible, para el almacenamiento de energía térmica, captura y conversión de CO₂, purificación de la contaminación del aire y agua, etc. (Blasoli et al., 2013; Li et al., 2014; de Klerk, 2018; Ghasemi et al., 2018).

Las zeolitas representan una familia importante de adsorbentes críticos para las tecnologías de separación de gases no criogénicos [1e3]. Se ha demostrado que las zeolitas son útiles en numerosas aplicaciones de separación, como CO₂/CH₄ [4e8], N₂/O₂ [9e13] y CO₂/N₂ [14e20]. El desafío para seleccionar un adsorbente de gas entre las zeolitas radica en determinar qué topología de marco, composición y cationes de marco adicional proporcionan las propiedades de adsorción ideales para la separación específica (Lawler et al., 2016).

Las superficies de tamiz molecular de zeolita son conocidas por la plantilla de partículas metálicas como grandes clusters y grupos, usualmente en el rango de 50 – 100nm (o incluso mayor), formadas por la migración de metales reducidos desde los canales zeolíticos a las superficies de cristal externas (Bhatia, 1989).

Las propiedades físicas de los materiales atrapados en cavidades de nanotamaños son de gran interés para la ciencia fundamental y las aplicaciones de compuestos nanoporosos. Sergeey et al. (2017) investigaron el comportamiento de las moléculas de agua atrapadas en nanocanales de MOR con la técnica NMR de resonancia magnética nuclear. El agua nanoconfinada es posiblemente la especie molecular más importante en materiales porosos debido a su tremendo impacto en muchos procesos industrialmente significativos e interdisciplinarios. Según Sergeey et al. (2017), la capacidad de las zeolitas para adsorción de diferentes gases y vapores de agua asume la difusión de estas moléculas a través de los canales abiertos, permitiendo dos aplicaciones principales de zeolitas: catálisis y procesos de adsorción selectiva. Las propiedades físicas y

químicas dependen de la estructura cristalina de la zeolita, su marco (*framework*) y la composición de los cationes, algunas de estas propiedades son: el intercambio iónico, la adsorción y, la deshidratación y la rehidratación (Mumpton, 1977).

El intercambio iónico (*ion exchange*) es la capacidad de la zeolita para permitir la sustitución de los cationes extra-marco (llamados cationes intercambiables) débilmente vinculados. El comportamiento del intercambio catiónico depende del tamaño de los cationes, pero también de la temperatura, la estructura de la zeolita, y la concentración de cationes en la solución, entre otros. Las zeolitas son buenos materiales adsorbentes; sus grandes cavidades pueden llenarse con moléculas de diferentes tipos. Cuando las moléculas son demasiado grandes para pasar, se excluyen, dando lugar a su propiedad de tamizado (*sieving*) molecular. Por último, sobre la base del comportamiento de la deshidratación de las zeolitas, estos pueden clasificarse en dos tipos:

- 1) aquellos cuya estructura se preserva después de la deshidratación, y
- 2) aquellos que la estructura sufrió cambios significativos.

La Mordenita pertenece al primer tipo, permanece estable a 700°C o 800°C (Ulmanu y Anger, 2011).

Para enfrentar los problemas globales de sostenibilidad derivados del desarrollo rápido de la industria, se han hecho muchos esfuerzos para desarrollar nuevos materiales y tecnologías aprovechando las zeolitas, dadas sus propiedades únicas, como la selectividad de la forma, la sintonizable acidez y polaridad. Los espacios vacíos son inestables por naturaleza, y el vacío se somete a llenado inmediato. El control de la cantidad y las posiciones de las moléculas, que en consecuencia están confinadas en un nanoespacio, conduce a la recepción de materiales con nuevas propiedades para su uso en aplicaciones avanzadas (Tabacchi, 2018). Por lo tanto, los átomos metálicos o las moléculas de semiconductores incluidos en los marcos de aluminosilicato tienen varias propiedades características (Dubov et al., 1995; Chen, 2011; Ogawa et al., 2017). La disposición y conformación de moléculas incluidos en microporos, ejercen una profunda influencia en la química posterior del sistema. Esto hace posible sintetizar nuevos materiales con propiedades predeterminadas (Centi y Perathoner, 2011; Cejka et al., 2012; Li y Yu, 2014).

La microporosidad intrínseca de las zeolitas a menudo impone limitaciones de difusión molecular debido al acceso obstaculizado y al transporte intracristalino lento (Meunier et al., 2012). Jones

(2013) anoto que las zeolitas tienen mallas (*frameworks*) microporosos cristalinos con canales ordenados, ventanas y bolsillos de 0.3 – 1.9 NM de tamaño (Cejka et al., 2010). Como materiales catalíticos, sus distribuciones estrechas de tamaño de poro excluyen moléculas más grandes que entren en sus canales de conexión y ventanas (Degnan, 2003) y sus pequeños huecos solucionan preferentemente ciertos estados de transición y reactantes, dando lugar a reactividad específica y selectividad de la forma (Corma, 1995; Derouane et al., 1986; Carr et al., 2011; Gounder et al., 2012). Protocolos emergentes para la síntesis de sólidos con diversas topologías de poros (Cejka et al., 2010; Cejka et al., 2012) continúan aumentando la diversidad de las mallas disponibles, actualmente más de 190 (Baerlocher, 2007), que representan, sin embargo, sólo una pequeña fracción de más que 500,000 estructuras termodinámicas factibles (Pophale et al., 2011). Tal amplitud de distintas mallas requiere de algoritmos para describir y visualizar sus espacios vacíos, a fin de elegir una estructura de zeolita específica para una aplicación dada en adsorción y catálisis (Martin et al., 2012).

El confinamiento en los tamices moleculares es una estrategia prometedora para fabricar ensamblajes de semiconductores nanoestructurados con una distribución de tamaño y forma altamente uniforme. Sin embargo, los efectos del trastorno a menudo dificultan la ingeniería de materiales de clústeres incrustados en matrices con propiedades específicas. La interacción anfitrión-huésped (*host-guest*) es un factor clave para optimizar su estructura, características electrónicas y estabilidad. Autores (Sachtler, 1993; Edwards et al., 1996) describen cómo la interacción entre el selenio confinado y los cationes extraframework en los anfitriones de zeolita se puede utilizar para adaptar estas propiedades y para producir nanocompuestos semiconductores bien definidos con huecos de banda en el rango visible. Las dimensiones regulares de los canales y los huecos hacen posible implementar nanohilos bien definidos y ensamblajes de racimo con distribuciones de tamaño estrecho. Además, las zeolitas son aislantes con huecos de banda alrededor de 5eV, haciéndolos excelentes apoyos para materiales de hostguest ópticamente activos (Ramamurthy et al., 1992). Los más de 60 tipos de framework topológicamente distintos ofrecen una gran variedad de sistemas de poros en uno, dos y tres dimensiones. Las dimensiones regulares de los canales y los huecos hacen posible implementar nanohilos bien definidos y ensamblajes de racimo con distribuciones de tamaño estrecho (Sachtler, 1993; Edwards et al., 1996). Además, las zeolitas son aislantes con huecos de banda alrededor de 5 eV, lo que los hace excelentes apoyos

para los materiales de huésped de host ópticamente activos. 13 los más de 60 tipos de marco topológicamente diferenciados ofrecen una gran variedad de poros de uno, dos y tres dimensiones.

4.2. Enfoques computacionales en el estudio de las zeolitas

Los estudios computacionales de las geometrías de marcos en zeolitas, presentados en la literatura reciente, pueden clasificarse en dos direcciones generales:

- 1) el modelado matemático y los estudios de la relación estructura-propiedad para la actualización de las bases de datos de zeolitas;
- 2) la simulación de estructuras de materiales optimizadas utilizando métodos como MC y MD.

A continuación, se presentan los trabajos más importantes en estas áreas.

4.2.1 El modelado molecular

El estudio de las zeolitas, así como los materiales microporosos y mesoporosos relacionados con una estructura ordenada de poros homogéneos es una de las áreas más activas en el campo de los materiales debido a su impacto en la ciencia, la tecnología y los procesos industriales. Una variedad de geometrías en los marcos de zeolita ofrece una amplia gama de propiedades topológicas, efectos de confinamiento, así como el comportamiento estático o dinámico de los materiales de llenado, por lo tanto, esfuerzos considerables se han centrado tanto en experimental como estudios teóricos (Maurin et al., 2004; Meunier et al., 2012), particularmente en el modelado matemático y simulaciones computacionales de la estructura y las propiedades de las zeolitas y los materiales basados en zeolita (Li et al., 2018; Smit y Maesen, 2008; Boyd et al., 2017).

Los estudios de las relaciones estructura-propiedad y las interacciones invitado-huésped (*guest-host*) en los marcos de zeolita se centran principalmente en métodos geométricos. Estos métodos suponen que 1) los átomos son esferas duras de ciertos radios determinados de la química, y 2) la porosidad corresponde a una región que puede ser ocupada por una prueba el centro del canal sin traslape con ninguno de los átomos del marco. Paik et al. (2016) observaron que la triangulación de Delaunay localiza de forma natural los espacios vacíos dentro de un conjunto de puntos a través

del concepto de circunferencias vacías para un conjunto de puntos, por lo que proporciona una poderosa herramienta automatizada para determinar 1) la ubicación y la forma de los poros y canales abiertos; 2) el diámetro de la mayor esfera incluida posible; y 3) el diámetro de la esfera libre máxima. La esfera máxima incluida o la esfera de mayor diámetro es aquella que puede ser incrustada dentro de un marco de zeolita sin distorsionar, o superponerse con los átomos del marco. La esfera libre máxima significa la esfera de mayor diámetro que puede moverse libremente a través del marco periódico. Estos datos sobre 165 zeolitas conocidas fueron dadas. En 2009, Treacy y Foster aclararon el volumen de poro accesible y tabularon la densidad de empaquetamiento de las esferas duras correspondientes a los gases inertes helio, neón, argón, kriptón, xenón y agua para **176** tipos de marco de zeolita conocidos.

Haldoupis et al. (2010) estudiaron el volumen de poro disponible en los marcos orgánicos metálicos (*metal organic framework*, MOF) y las zeolitas, con el objetivo de identificar materiales para separaciones cinéticas de gases ligeros. Estos materiales tienen grandes cavidades abiertas que están conectadas por poros estrechos, que determinan cómo las moléculas se difunden en el material. Se utilizaron las paredes rígidas y las hipótesis de la esfera rígida, así como las condiciones periódicas de contorno (*periodic boundary*). En este enfoque, una célula de la unidad cristalográfica se divide en puntos de malla (*grid points*) discretos a lo largo de los tres ejes cristalográficos. La conectividad de los poros se determinó mediante un algoritmo de etiquetado múltiple eficiente y, a continuación, se crearon los clústeres de expansión. Luego se establecieron los siguientes descriptores de poro: el diámetro limitador de poros (*pore-limiting diameter*) y el diámetro de cavidad más grande (*largest cavity diameter*), que ha sido referido por Foster et al. (2006) como la esfera libre máxima (*maximum free sphere*) y la esfera máxima incluida (*maximum included sphere*), respectivamente.

Blatov et al. (2007) presentaron y justificaron un three-periodic mosaic (*tiling*) único natural como su 1- esqueleto, así como su dual para redes zeolíticas, donde un azulejo (*tile*) es el interior de un poliedro generalizado (una célula), que es un equivalente topológico a una esfera.

Beliakov and Lim (2007) estudiaron el arreglo tridimensional de los átomos en el espacio para la investigación de las interacciones huésped – invitado, para 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), ilustrando por el cálculo de la geometría molecular de oligopéptidos.

Buc̃ko and Hafner (2015) estudiaron la influencia de la entalpía y la entropía en la adsorción del propano y la transformación de las moléculas de hidrocarburos en diferentes modelos del MOR, con una teoría funcional de la densidad corregida por la dispersión en combinación con las técnicas avanzada estadístico-mecánicas. Se da un modelo estructural detallado del MOR.

First et al. (2011) desarrollaron un enfoque automatizado basado en la optimización, para caracterizar completamente la estructura tridimensional de las redes porosas de zeolita, que comienza con las coordenadas cristalográficas de una estructura e identifica todos los portales, canales, y celdas en una célula unitaria, así como su conectividad, la descomposición de los poros accesibles en una colección de formas geométricas, tales como esferas y cilindros.

Haranczyk and Sethian (2010) realizaron un estudio de la capacidad de una molécula propuesta para atravesar el laberinto químico dado, como los canales de zeolita y las cavidades. A la diferencia de la sonda esférica habitual, para modelar la molécula atravesada, se utilizó un "gusano molecular" (*molecular worm*), que se ensambla a partir de bloques sólidos conectados por eslabones flexibles. Los autores demostraron un algoritmo de tipo Dijkstra-algoritmo, de un solo paso, para calcular los trayectos más cortos resolviendo eficientemente una ecuación de Eikonal asociada para la función de costo. También se calculó el volumen accesible y se derivó la información sobre la parte accesible de la topología laberíntica.

Los avances recientes en métodos matemáticos basados en la geometría para representar y caracterizar la porosidad están relacionados principalmente con los métodos de teselación de los diagramas de Voronoi-Delaunay. Para obtener información más detallada consulta, p. ej. (Burtseva y Werner, 2015).

Un enfoque basado en los diagramas de Voronoi para el barrido automatizado y el análisis de alto rendimiento de materiales porosos como las zeolitas, fue desarrollado por un grupo de autores (Willems et al., 2012; Jones et al., 2013; Pinheiro et al., 2013). En el artículo de Willems et al. (2012) una herramienta de software Zeo⁺⁺, que utilizaba la descomposición de Voronoi, fue desarrollada, implementada y propuesta para el 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 los átomos en un dominio periódico. Este software identifica los materiales adecuados para una aplicación determinada, como la catálisis y la separación, mediante el barrido de una base de datos de materiales. Se calculan las propiedades estructurales de un material, como la abertura más grande dentro de la estructura, la prueba esférica más grande que puede atravesar la estructura, la topología de un sistema de canales y otros parámetros de interés, para comparar con consultas de búsqueda, agrupadas o clasificadas. Jones et al. (2013) enriquecieron Zeo⁺⁺ con un algoritmo de muestreo MC (*MC sampling algorithm*), que utiliza los histogramas de trazado de rayos (*ray-trace histograms*) para determinar la distribución de longitudes de rayo en espacios vacíos accesibles, y con las métricas de distancia euclidiana recibieron una información recuperable para comparar la textura superficial, la forma y el tamaño de los espacios vacíos en los sólidos microporosos, con el énfasis en las zeolitas. Los histogramas de trazado de rayos fueron útiles para examinar similitudes en el entorno del vacío en la deshidrociclación de alcano de luz en racimos de Pt en LTL, la carbonilación de éter de dimetilo (*dimethyl ether*) por bolsillos (pockets) de 8-miembros (8-Mr) Mor, y la alquilación de naftaleno y bifenil en canales de 12-Mr MOR. Pinheiro et al. (2013) se enfocaron en encontrar el material óptimo para una aplicación dada a través del cálculo de dos tipos de descriptores del panorama de poro (*pore landscapes*): distribuciones del tamaño de poro y el análisis de trazas de rayos estocásticos (*stochastic ray trace*). Estos descriptores proporcionan representaciones del histograma que codifican las propiedades geométricas de los panoramas de poro.

Una extensión de estos trabajos utilizando Zeo⁺⁺, se presenta en artículos de Simon et al. (2015) y Paik et al. (2016). Simon et al. (2015) consideraron el problema de las relaciones estructura-propiedad para un diseño racional de materiales nanoporosos. Aplicando simulaciones de grand-canonical MC, los autores caracterizaron, proyectaron y analizaron el Genoma de Materiales Nanoporosos (*Nanoporous Materials Genome*), una base de datos con alrededor de 670 000 estructuras cristalinas de zeolitas, como los candidatos adsorbentes para las separaciones de xenón/kriptón. Los autores introdujeron un descriptor estructural geométrico, la energía de Voronoi E_v [kJ/mol], que es la energía promedio de un átomo de xenón entre los nodos de la red Voronoi accesible de xenón. Este descriptor tiene en cuenta tanto la información estructural geométrica y la energética de la interacción invitado-huésped (*guest-host*) y sirve como una huella dactilar (*fingerprint*) del material en un espacio de una alta dimensión.

Paik et al. (2016) propusieron un método basado en la energía, que se centra en materiales porosos cristalinos con condiciones periódicas de contorno (*periodic boundary conditions*). Se construyó una rejilla (*grid*) de energía tridimensional con espaciado uniforme con $\Delta = 0.15 \text{ \AA}$, donde cada punto de rejilla representa la energía potencial de dos cuerpos entre una molécula de prueba (*probe*) colocada en el punto de la rejilla y todos los átomos del marco (*framework*), así como sus imágenes periódicas dentro 12.8 \AA de distancia de corte. Los autores desarrollaron una serie de algoritmos para calcular descriptores de poros tales como fracción del vasio (*void*), área superficial accesible, diámetros limitantes de poros (esfera incluida más grande y esfera libre más grande) basadas en un modelo de campo de fuerza clásico de las interacciones entre el invitado y los átomos del marco, y comparados con los resultados obtenidos del método basado en la geometría.

Los cálculos de la Teoría Funcional de la Densidad (*Density functional theory*, DFT) en clusters grandes de zeolita, como MOR, fueron utilizados por Fu et al. (2017) para describir el efecto de confinamiento entre las moléculas y los fragmentos de zeolita. La energía total de adsorción se utilizó para dar una expresión a la estabilidad del alcano mono-ramificado en el poro de la zeolita. Se proporciona la fórmula.

Wang et al. (2015) calcularon las energías de adsorción de átomos de gases raros (He, Ne, Ar, Kr, and Xe) con *lattice honeycomb* para aluminosilicato de plata utilizando la teoría funcional de la densidad (*density functional theory*, DFT) con la aproximación de densidad local, aproximación de gradiente generalizada, y corrección de dispersión. Las geometrías y las energías se optimizaron y calcularon en base a DFT utilizando el código de estructura cristalina ABINIT.

4.2.2 Simulación computacional

Un esquema de simulación computacional para zeolitas consiste generalmente en insertar y mover una serie de esferas con un diámetro determinado, que representan partículas invitadas, dentro de un sistema de canal de marco (poro). En esta simulación, se destacan los procedimientos como el MC (Metropolis et al., 1953) y los métodos de la MD (Alder and Wainwright, 1959), así como su combinación. El MD consiste en hacer movimientos a cada partícula, que debe ser gobernado por las leyes newtonianas, por lo que tiene que ser costoso computacionalmente. El método MC, en términos de la simulación de los sistemas basados en esferas, consiste, como el MD, en hacer una

cierta cantidad de movimientos a cada esfera en el sistema, sin embargo, los movimientos se ajustan aleatoriamente a una cierta distribución de probabilidad. Esto permite que el método sea menos costoso computacionalmente en contraste con el MD.

El método MC tiene muchas variantes, pero todos ellos se basan en un principio básico que consiste sólo en “reaccionar”, de una manera determinada, a uno o más valores aleatorios. Para la simulación de sistemas basados en partículas, el método MC consiste en mover aleatoriamente todas las partículas de dicho sistema un cierto número de veces o hacerlo hasta que se cumpla un determinado criterio. Por lo general, el movimiento se restringe de alguna manera para adaptarse a la forma del recipiente donde se encuentran las partículas. El método MC se aplica a muchos tipos de problemas: en la simulación, donde dependiendo del algoritmo, la obtención de variables pseudoaleatorias es clave en la aceptación de nuevos estados; en la optimización, donde dejar óptima local depende de valores aleatorios; muestreo, mediante la obtención de elementos aleatorios de diversas distribuciones de probabilidad; así como problemas de filtrado y resolución de integrales.

Huertas-Miranda et al. (2009) utilizaron simulaciones de Metropolis MC para ilustrar la importancia de la relación Si/Al y la carga metálica en la síntesis de nanohilos metálicos utilizando las estructuras de zeolita MOR y Cancrinite (CAN).

Grand canonical MC simulación (GCMC) se utiliza con frecuencia para estudiar la adsorción en zeolitas. Soto y Myers (1981) emplearon GCMC para el estudio de adsorción de gases nobles en los tamices (*sieves*) moleculares de zeolita. Gupta et al. (2003) se aplicaron conceptos de diseño de programación orientada a objetos (*Object-Oriented Programming*, POO) al desarrollo de un código de simulación multipropósito (*multipurpose simulation code*, *Musica*) para simulaciones GCMC de moléculas sorbato flexibles en zeolitas. Kuchta et al. (2005) analizaron los problemas típicos relacionados con la estabilidad de las capas adsorbida para tres modelos de materiales, incluyendo un material con estructura de pared cristalina (zeolitas). Los autores centraron la atención en Na⁺-Mordenite caracterizada por la composición ideal de la célula unitaria. Lawler et al. (2016) utilizaron GCMC para simular que las zeolitas representan una familia importante de adsorbentes críticos para las tecnologías de separación de gases no criogénicos [1e3]. Se ha demostrado que las zeolitas son útiles en numerosas aplicaciones de separación, como CO₂/CH₄ [4e8], N₂/O₂ [9e13], y CO₂/N₂ [14e20]. Determinaron qué la topología del marco, composición

y cationes del marco adicional proporcionan las propiedades de adsorción ideales para la separación específica, y indicaron como el desafío para la selección de un gas adsorbente entre zeolitas.

Van Tassel et al (1993) determinaron la adsorción isotérmica, energía, entropía, distribución de la ocupación, y la distribución de la densidad de los átomos de Xe adsorbido en la zeolita NaA, que se modela como una sola jaula alfa (*single alpha cage*) y como una red de jaulas conectadas (*network of connected cages*). Se utilizaron cadenas de Markov de estados sucesivos para calcular las propiedades de equilibrio. Ding et al. (1994) sugirieron un modelo sobre la distribución de los átomos de Al en el marco de la mordenita. Se propone un algoritmo MC donde la dealuminación continua es simulada por un discreto proceso de Markov estocástico.

Smith y Ouden (1988) reportan simulaciones MC sobre la adsorción del metano en las zeolitas Faujasita, Mordenita y ZSM-5. Para todos los compuestos, las simulaciones producen un buen acuerdo con los datos experimentales disponibles sobre el calor de la adsorción.

Una serie de cálculos con configurational-bias MC (CB-MC) de configuración-polarización que simulan la adsorción de los alcanos butano a decano en una variedad de all-silica zeolites fueron recogidos por Bates et al. (1996) para obtener información sobre la ubicación y la conformación de las moléculas adsorbidas.

Macedonia et al. (2000) estudiaron la adsorción de metano, etano y argón sobre la Mordenita de sodio (Na-MOR) en condiciones ambientales y criogénicas experimentalmente y con GCMC. Se demostró que se requiere un tratamiento realista de la ubicación del catión y la distribución de la carga para obtener un buen acuerdo con los resultados experimentales. Los resultados de la simulación indicaron que las familias de estructuras de Pbcn y Cmcm son buenas representaciones de Na-MOR en las temperaturas ambientales. Las estructuras Cmcm predicen consistentemente mayores cantidades de adsorción comparando con las estructuras Pbcn porque son más espaciales.

Maurin et al. (2002) propusieron un potencial interatómico semi-empírico y algoritmos MC para predecir la evolución de la energía de interacción entre iones de sodio y una red de aluminosilicato tipo MOR en función de la relación Si/Al. Después de establecer la estructura del anfitrión, la ubicación de equilibrio de los iones de sodio se puede simular por medio del procedimiento MC

de recocido simulado. Configuraciones de cationes de equilibrio fueron obtenidas para 100 configuraciones representativas del Al.

Cabral et al. (2003) propusieron una metodología, que correlaciona la adsorción de componentes puros y predice la adsorción de mezclas binarias y ternarias en sólidos homogéneos y heterogéneo. Se proponen modelos 2D y un algoritmo GCMC, así como una ecuación de la probabilidad del estado del sistema para la fase adsorbida:

$$P_{m \rightarrow n} = \min\{1, \rho_n / \rho_m\},$$

donde ρ_n / ρ_m es la relación entre las densidades de probabilidad de n y m , los cuales son dos estados configuracionales. El movimiento es aceptado si tal probabilidad de $P_{m \rightarrow n}$ es mayor que un número generado aleatoriamente entre 0 y 1.

French et al. (2011) combinaron geometrías iniciales razonables, proporcionadas por el método MC, con los algoritmos de minimización de energía (estrategia MC/EM) para escanear de forma eficaz la estructura del MOR y detectar la distribución del Al y celdas unitarias de cationes en extra-framework, el posicionamiento de cationes, y el ordenamiento de Al de corto alcance.

Khan et al. (2015) realizaron simulaciones MC *parallel tempering* para buscar los estados cristalinos de sílice en presencia de agentes de dirección de la estructura (APS). Este método fue seleccionado como un método termodinámico para investigar barreras energéticas libres que separaban las fases amorfas y ordenadas de un material dado. Los autores utilizaron *body centered cubic (bcc) lattice* para la representación de diferentes especies en el modelado molecular.

Earl y Deem (2005) revisaron la historia del método de simulación *parallel tempering* MC (PTMC), en el que se simulaban réplicas de un sistema de interés a una serie de temperaturas. Las réplicas a temperaturas adyacentes se someten a un intercambio parcial de información de configuración. Se demostró que las simulaciones con PTMC eran capaces de resolver las estructuras de todas las zeolitas complejas, incluyendo la estructura más complicada de zeolita.

Smit y Krishna (2001) propusieron una breve reseña sobre simulaciones MC en zeolitas, centrándose en métodos *configurational-bias Monte Carlo* (CBMC) and *kinetic Monte Carlo* (KMC). La técnica CBMC fue desarrollada para computar las propiedades termodinámicas de las moléculas de cadena eficientemente, mientras que KMC se utiliza para estudiar la difusión de estas

moléculas. La idea principal de la técnica de CBMC es cultivar un átomo de molécula por átomo en lugar de intentar insertar toda la molécula al azar. Este procedimiento de crecimiento introduce un sesgo, de tal forma que sólo se generan las configuraciones más favorables, y permite la simulación de moléculas de cadena larga. Una simulación KMC no se basa en un modelo molecular (campo de fuerza), sino en una descripción específica del curso. El espacio de poro, a través del cual las moléculas se difunden, se simplifica a una malla, que consiste en una rejilla de sitios de sorción, que están conectadas por lazos. Las moléculas ocupan una cierta fracción de los sitios, y se supone que saltan de un sitio al otro, normalmente a lo largo de enlaces que conectan sitios vecinos. Se sigue un número suficientemente grande de trayectorias moleculares, y las estadísticas de las cantidades de interés se recogen después de que el sistema se haya equilibrado. Las propiedades de difusión y otras se calculan a partir de las estadísticas promediadas del conjunto. Dado que se trata de una descripción de grano, no hay una receta única de cómo asignar una zeolita en un modelo de malla. Se describen algunas aplicaciones de estas técnicas en el contexto de la adsorción y difusión de moléculas adsorbida en zeolitas.

Nicholas et al. (1993) presentaron simulación de MD para grandes conjuntos de moléculas (54-432). Se consideraron tres estructuras de poros de zeolitas para diseñar una red tridimensional de canales de interconexión: *a*) canal zig-zag; *b*) canal recto; *c*) combinación de *a* y *b*. Los canales están definidos por 10 anillos (*10-rings*) que permiten la adsorción de moléculas con un diámetro cinético de hasta aproximadamente 6,0 Å. La asunción de representaciones de moléculas rígidas es crítica para las moléculas más largas que el etano.

Xu et al. (2016) simularon un sistema de mezcla MOR/Agua y utilizando MD estudiaron el comportamiento de infiltración dinámica de las moléculas de agua para revelar el mecanismo de mitigación de energía. Se realizan estudios paramétricos para investigar los efectos de diversos parámetros, incluyendo la velocidad de impacto, la masa y la relación agua/zeolita, en las características de mitigación de energía. La simulación MD se realiza a partir de la plataforma LAMMPS (simulador de gran escala atómica/molecular en paralelo) en el conjunto NVE (*micro-canonical ensemble*).

Anderson et al. (2018) elucidaron la naturaleza de los mecanismos de separación Kr/Xe basados en la adsorción y la difusión en un conjunto de zeolitas y MOFs. Las cargas de adsorción de xenón y kriptón se calcularon mediante simulaciones de GCMC (conjunto μ VT) utilizando RASPA, que

es un software de simulación molecular para adsorción y difusión en materiales nanoporosos flexibles (Dubbeldam et al., 2016). El muestreo MC de *umbrella sampling* (US) se ha utilizado para determinar la barrera de energía libre.

Smirnov y Thibault-Starzyk (1999) utilizaron una combinación de métodos de MD y la ecualización de la electronegatividad (*electronegativity equalization*) para estudiar la adsorción y la dinámica de las moléculas de acetonitrilo en zeolita MOR. Los resultados de cálculo predicen la adsorción de las moléculas tanto en los canales principales, como en los bolsillos laterales de la estructura.

Smit y Maesen (2008) presentaron una revisión exhaustiva de las técnicas para simulaciones moleculares de zeolitas. Se discuten como los métodos básicos tanto los avanzados, así como modelos moleculares de zeolita para la simulación de adsorción, difusión y selectividad de la forma.

4.3. Estructura del Mordenita

En esta sección se presenta la estructura del canal del MOR. El mineral MOR es una zeolita con canal de tipo elíptico. Su sistema cristalino es ortorrómbico de tipo *mm2* (piramidal) o *mmm* (dipiramidal) con una composición química de $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$, dadas según las recomendaciones del IUPAC (Bucko et al., 2015). Buc̃ko and Hafner (2015) ¿??

MOR es una de las zeolitas más utilizadas en la industria química y desempeña un papel clave en las nuevas aplicaciones. La razón es que esta zeolita pertenece a los llamados "los grandes cinco"- un grupo de zeolitas, que son los catalizadores más utilizados en la industria (Vogt et al., 2015). Por lo tanto, hay un interés constante en un estudio detallado de este material.

Esta estructura está formada por un conjunto de canales internos, compuestos por dos tipos de cavidades que tienen aberturas de ocho- y de doce anillos-miembros (MRc) de AlO_4 y SiO_4 unidos de una manera tetraédrica a través de átomos de oxígeno comunes. Los doce MRc son conocidos como los canales principales y se extienden a lo largo del eje **z**, midiendo $7.0 \text{ \AA} \times 6.5 \text{ \AA}$; los ocho MRc son canales más pequeños que corren a lo largo del eje **x**, midiendo $2.6 \text{ \AA} \times 5.7 \text{ \AA}$. Dado que los canales estrechos (ocho anillos) sólo permiten la difusión de pequeñas partículas, por lo general se llaman "bolsillos laterales" ("*side pockets*") (Demuth, et al, 2000). La única forma de ser

introducidos por allá es a través de un canal principal. No hay conexión entre los bolsillos laterales adyacentes. La *cmmc*-celda unidad ortorrómbica tiene los siguientes parámetros de malla: $y=18.3 \text{ \AA}$, $x=20.5 \text{ \AA}$, $z=7.5 \text{ \AA}$ (Alberti, et al, 1986).

MOR tiene sólo un canal unidimensional para la difusión de partículas grandes (Terasaki et al., 1988). Los ángulos formados por la configuración morfológica de los canales principales y los bolsillos laterales permiten la representación como elipses, o incluso cilindros, de diámetros comparables a las aperturas de los anillos, sin embargo, esto solo mantiene una integridad [90.8%-95.6%] en cada canal en función de la diferencia de volúmenes con respecto a la estructura original. De esta manera, el canal principal y sus bolsillos laterales pueden ser modelados usando cilindros regulares o elípticos como una base. En la parte externa de los canales principales, se encuentran una serie de concavidades (bolsas); no están conectados a la principal o al otro canal interno del MOR, sin embargo, pueden terminar almacenando algunos tipos de partículas. La Figura 4.1 muestra un esquema idealizado del MOR realizado por la sección dibujos 3D en la base de datos de las estructuras zeolitas de la Asociación Internacional de zeolotes (IZA) a través de las interconexiones moleculares en el punto de vista 001 (eje z) mostrando la celda-unidad.

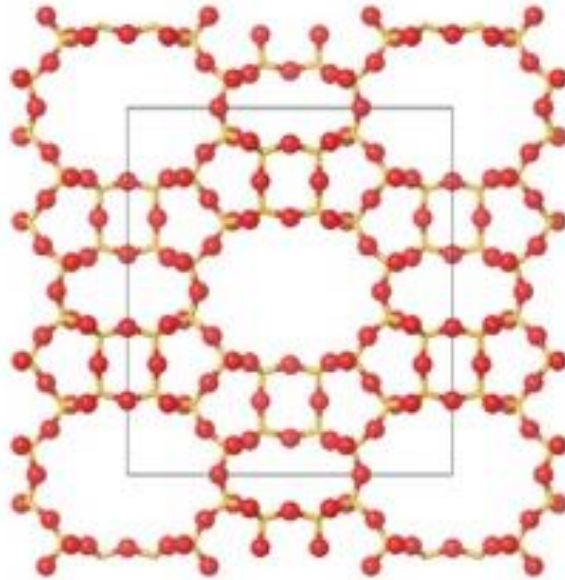


Figura 4.1. Escena de MOR Idealizada (001) y su célula unitaria.

La densidad del marco (*framework density*, FD) se define como el número de átomos de marco coordinado tetraédricamente (T-átomos) por 1000\AA^3 . El FD del MOR es de 17.2 (Baerlocher, 2007). Algunas otras propiedades de MOR son: el volumen del vacío equivale a 28%, la gravedad específica entre 2.12-2.15, una alta estabilidad térmica y una capacidad de intercambio de iones de 2.29 Meq/g. MOR pertenece al grupo 6 (una unidad de 8 tetraedrones, T_8O_{16}) basado en el tipo de su marco (Ulmanu y Anger, 2011).

En 2011, First et al., desarrolló un método para caracterizar las estructuras de las zeolitas tomadas de la imagen cristalográfica para identificar la jaula, los portales, las conexiones dentro de la estructura; para calcular propiedades importantes como la distribución del tamaño de poro, el volumen, el área superficial y los diámetros limitantes para la cavidad y el poro más grandes. En el caso de MOR, era posible identificarse con este método y una imagen tomada de IZA, las siguientes cantidades: 40 portales, 24 canales, 4 jaulas, 16 cruces y 40 conexiones.

Otro estudio relacionado con las propiedades del MOR fue presentado por Sergeev (2017), en el que la interacción de los giros nucleares Al y Na con impurezas paramagnéticas se convierte en un mecanismo de relajación significativo cuando $T < 200\text{K}$. También, Song et al. (2017), mostraron las reacciones de protonación del etano, el propeno y el isobuteno dentro de las estructuras de poro de MRC-ocho y MRC-doce de zeolita MOR estudiada teóricamente para revelar el origen de diferentes procesos de catálisis.

4.4. Conclusiones del capítulo

Como se pudo apreciar, las zeolitas son de un gran interés para la industria y la ciencia modernas por el gran número de aplicaciones que poseen. El estudiar la relación que tiene su estructura y las partículas o componentes que pueden ingresar en ellas, y como esta relación permite cambiar las propiedades de las zeolitas, permitiría desarrollar nuevos materiales, o, encontrar aún más campos de aplicación.

De forma específica, el enfocarnos en el estudio de la mordenita utilizando métodos computacionales de simulación, siendo esta una de las zeolitas con mayor aplicación, nos permite generar modelos y procedimientos computacionales que pueden ser particularizados para analizar las propiedades de la mordenita en diversos ámbitos, o generalizados para así aplicarse en otros tipos de zeolita.

5. LLENADO DE CANALES IDEALIZADOS DE LA ZEOLITA MORDENITA

En esta sección se toma la información de la 4.3 para modelar el contenedor en donde se realiza la simulación, al igual que las esferas/partículas. De la misma forma se analizará el proceso de simulación, su metodología, y al final se analizarán los resultados de dichas simulaciones.

5.1. Modelado de canal

La representación más común de los canales de mordenita es realizada utilizando cilindros regulares, sin embargo, sus dimensiones se acercan más a una elipse que a una circunferencia por lo que dicha estructura ha sido modelada como canales basados en cilindros elípticos en lugar de los regulares. Lo anterior permite tener un incremento superior al 7% en su volumen, lo que permitiría que ingresara una mayor cantidad de partículas. En la Figura 5.1 se muestra una celda estándar de mordenita tomado en cuenta la forma de sus canales

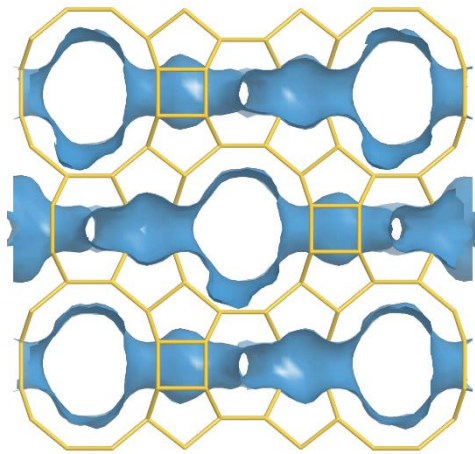


Figura 5.1. Canales de mordenita (001), IZA

El modelar los canales principales de esa forma provocan que la validación de los movimientos y generación de esferas se complique ligeramente.

5.2.Simulación

El proceso de simulación fue separado en 3 etapas con el objetivo de eficientizar las revisiones al código y a los resultados de la simulación en general. Primero se genera una configuración inicial utilizando métodos de empaquetamiento bidimensionales. Después, inicia un proceso de agitación con el propósito de “romper” la configuración inicial y reacomodar las partículas en el fondo del contenedor. Por último, se generan y mueven nuevas partículas dentro del sistema, con el objetivo de depositar la mayor cantidad de partículas dentro. En la Tabla 5.1 se presenta las nomenclaturas de la simulación.

5.2.1. Nomenclaturas

Tabla 5.1 Nomenclaturas

Esfera	d	Diámetro, Å
	r	Radio, Å
	x, y, z	Coordenadas del centro
	α	Número aleatorio uniformemente distribuido [0,1]
	θ	Número aleatorio uniformemente distribuido [0, 2π]
Contenedor	H	Altura, Å
	dA	Diámetro en el eje-X, Å
	dB	Diámetro en el eje-Y, Å
Valores generales de la simulación	N	Número de esferas
	M	Pasos de la simulación

5.2.2. Configuración Inicial

La configuración inicial tiene como objetivo generar una determinada cantidad de esferas dentro del contenedor, donde su acomodo puede ser pseudoaleatorio u ordenado.

Pseudoaleatoria

La configuración pseudoaleatoria consiste en generar partículas dentro del contenedor utilizando números aleatorios uniformemente distribuidos.

Este procedimiento tiende a ser computacionalmente costoso puesto que las esferas son rígidas y no pueden superponerse las unas con las otras, por lo que la generación de una sola partícula puede derivarse en una gran cantidad de intentos fallidos por motivo de que las partículas se crearon dentro de los diámetros de otras partículas o de las paredes del contenedor.

Sin embargo, independientemente del gran costo computacional, este método ayuda a mantener la aleatoriedad de la simulación.

Ordenada

La configuración ordenada consiste en realizar procedimientos geométricos y matemáticos para generar partículas dentro del contenedor. Consiste principalmente en 2 etapas:

Evaluación de la relación entre la partícula y el contenedor

La primera etapa de la configuración inicial consiste en evaluar la relación que hay entre el diámetro de la partícula a simular con las medidas del contenedor, específicamente con su altura y con el diámetro más pequeño del contenedor cilíndrico elíptico.

Primero calculamos la cantidad de “pisos” o niveles de simulación que el contenedor pudiera tener, esto se realiza calculando la cantidad de diámetros de la esfera/partícula que pueden caber en los 700 A de altura del contenedor sin salirse del mismo, a través de la siguiente ecuación:

$$Pisos = \lfloor H_{Contenedor} / D_{Esfera} \rfloor$$

Una vez calculada la cantidad de pisos de simulación, se prosigue en calcular la cantidad de esferas que caben en cada uno de ellos, esto es realizado tomando en cuenta la razón entre el diámetro de la partícula y el diámetro menor del contenedor a través de un empaquetamiento bidimensional,

utilizando los resultados de sobre el problema de empaquetamiento de discos unitarios en cilindros. Dichos resultados son presentados en la Tabla 5.2

Tabla 5.2. Razón entre diámetros: resultados de empaquetamiento de discos unitarios en cilindros

Número de Círculos	Radio	Razón
1	1.00000	1.00000
2	0.50000	2.00000
3	0.46410	2.15470
4	0.41421	2.41421
5	0.37019	2.70130
6(a)	0.33333	3.00000
6(b)	0.33333	3.00000
7	0.33333	3.00000
8	0.30259	3.30476
9	0.27676	3.61311
10	0.26225	3.81302

Tomando en cuenta la relación entre el número de discos y la razón resultante de sus diámetros y los de su contenedor, se pueden extender esos valores y aplicarlos al canal de mordenita tomando en cuenta el diámetro de las partículas. Con ese objetivo, se definirán sus tamaños tomando en cuenta 4 tipos de diámetros, Atómicos, Covalentes, Cinéticos y de Van der Waals. Dichos valores se muestran en la Tabla 5.3

Tabla 5.3 Diámetros de las partículas de gases inertes

PARTÍCULA	DIÁMETROS			
	Atómico (Å)	Covalente (Å)	Cinético (Å)	Van der Waals (Å)
Radón (Rn)	2.4	2.9	4	4.4
Xenón (Xe)	2.16	2.6	3.96	4.32
Kriptón (Kr)	1.76	2.2	3.6	4.04
Argón (Ar)	1.42	1.94	3.4	3.76
Neón (Ne)	0.76	1.38	2.75	3.08
Helio (He)	0.62	0.64	2.6	2.8

Extensión Tridimensional

El último paso de la configuración inicial consiste en replicar (extender) la forma de configuración obtenida a través de la regla de razón a cada uno de los pisos obtenidos. Esto permite asegurar que una cantidad importante de partículas se encontrará dentro del contenedor al iniciar la simulación, reduciendo el procesamiento computacional.

Este método asegura que una gran cantidad de partículas se encontrarán dentro del contenedor, teniendo un bajo costo computacional. Sin embargo, requiere de un proceso de “agitación” para que el ordenamiento se rompa.

5.2.3. Agitación

El proceso de agitación consiste en tomar la configuración inicial de las partículas y depositarlas en el fondo del contenedor a través de movimientos aleatorios restringidos, con el objetivo de liberar espacio en los pisos superiores del contenedor y así facilitar y agilizar la deposición de nuevas partículas.

Los movimientos restringidos son realizados bajo el método Metrópolis MC, se consideran restringidos por que se limitan a las dimensiones del contenedor, tanto por las paredes como por la altura del mismo. Las ecuaciones con las que se rigen dichos movimientos y sus restricciones son:

Movimientos

$$\mathbf{Esfera}(x', y', z') \rightarrow \mathbf{Esfera}(x + \Delta_x, y + \Delta_y, z + \Delta_z)$$

$$\Delta_x, \Delta_y, \Delta_z = \alpha - [r_{esfera}]$$

$$\alpha \in [0, 1]$$

Restricciones

Del Contenedor

$$\text{Pared} \quad \sqrt{\sum_{i=1}^n (\mathbf{p}_i)^2} \leq \max[(d\mathbf{A}_{Contenedor} - r_{esfera}), (d\mathbf{B}_{Contenedor} - r_{esfera})]$$

$$\text{Piso} \quad \left(\frac{d_{sphere}}{2}\right) \leq z \leq (H_{Contenedor} - r_{esfera})$$

De la esfera/partícula

$$\text{Traslape} \quad \sqrt{\sum_{i=1}^n (\mathbf{p}_i - \mathbf{q}_i)^2} \geq d_{esfera}$$

La Figura 5.2 muestra la forma en la que se interpreta las restricciones de movimiento tomando en cuenta el efecto pared, tanto de un contenedor cilíndrico elíptico, como de uno regular. Tomando en cuenta los diámetros del contenedor, el radio de las esferas.

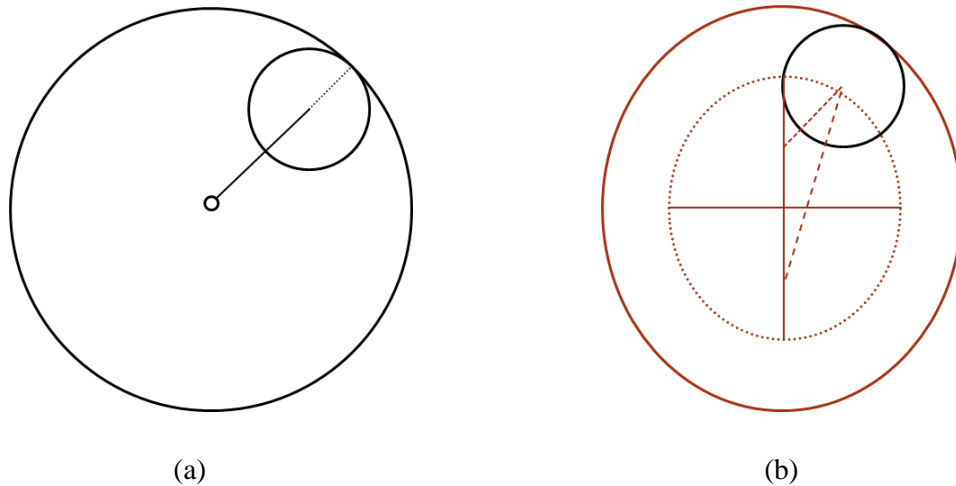


Figura 5.2. Diferencias en la restricción de la pared y los límites de movimiento de las partículas en un cilindro regular (a) y un cilindro elíptico (b).

5.2.4. Deposición de nuevas partículas

La deposición consiste en generar aleatoriamente partículas en un área sobre el contenedor y depositarlas a través movimientos aleatorios usando el método de Monte Carlo. Los movimientos de las partículas siguen el esquema de los movimientos de la etapa de agitación. La simulación termina cuando todas las partículas se han movido M veces. La generación de partículas se describe en las ecuaciones:

$$[H_{Contenedor} + (r_{esfera})] \leq z \leq (2 * d_{esfera});$$

$$x = \sqrt{\alpha} \cos\theta * [dA_{Contenedor} - (r_{esfera})],$$

$$y = \sqrt{\alpha} \sin\theta * [dB_{Contenedor} - (r_{esfera})],$$

$$\text{donde } \alpha \in [0, 1], \theta \in [0, 2\pi].$$

5.3.Resultados

Los resultados de la simulación se expresan principalmente a través de 2 enfoques: La densidad de empaquetamiento y el tiempo de procesamiento, ambos evaluados en lo general a través de los valores máximos, mínimos y promedio del total de simulaciones por cada partícula, y en lo individual la densidad evaluada como porcentaje de ocupación, y el tiempo de procesamiento separado en sus etapas y en los 2 tipos de simulación utilizados.

5.3.1. Relación de razones de los diámetros en la configuración inicial

Tomando en cuenta los valores de los diversos tamaños con base en los diferentes tipos de diámetros de las tablas 5.2 y 5.3 se obtienen las relaciones siguientes

Tabla 5.4 Razones Esfera/Contenedor

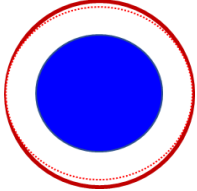
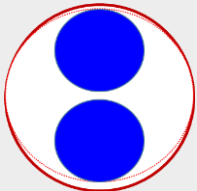
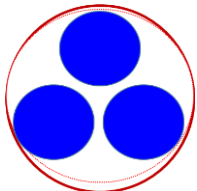
Partícula	Relaciones Atómicas		Relaciones Covalentes		Relaciones Cinéticas		Relaciones Van der waals	
	Dmin (6.5 Å)	Dmax (7 Å)	Dmin (6.5 Å)	Dmax (7 Å)	Dmin (6.5 Å)	Dmax (7 Å)	Dmin (6.5 Å)	Dmax (7 Å)
Rn	2.71	2.92	2.24	2.41	1.63	1.75	1.48	1.59
Xe	3.01	3.24	2.50	2.69	1.64	1.77	1.50	1.62
Kr	3.69	3.98	2.95	3.18	1.81	1.94	1.61	1.73
Ar	4.58	4.93	3.35	3.61	1.91	2.06	1.73	1.86
Ne	8.55	9.21	4.71	5.07	2.36	2.55	2.11	2.27
He	10.48	11.29	10.16	10.94	2.50	2.69	2.32	2.50

Se debe tomar en cuenta que para realizar la simulación con interacciones Inter partículas de esferas rígidas solo se pueden utilizar los diámetros cinéticos y/o de Van der Walls. Por el motivo anterior y para que se puedan apreciar mayores diferencias en los patrones de las estructuras finales se seleccionó a los diámetros cinéticos.

Las relaciones de la tabla anterior permitieron que se identificaran y agruparan 3 posibles casos dentro de las partículas de gases inertes: ordenamientos de 1, 2 y 3 partículas por cada piso.

Los casos identificados permitieron crear 3 “reglas de razón”, la tabla 5.5 presenta el listado de las partículas, la razón entre su diámetro y del contenedor, la “regla de razón” a que se ven sometidas, y la forma en la que se acomodarán por cada piso de simulación.

Tabla 5.5. Reglas de razón: impacto en la configuración inicial

Particles	$\frac{dB_{Container}}{d_{Sphere}}$	Ratio Rule	Initial Configuration
Ra	1.48	$1.0 \leq ratio < 2.0$	
Xe	1.5		
Kr	1.61		
Ar	1.73		
Ne	2.11	$2.0 \leq ratio \leq 2.15$	
He	2.32	$2.15 < ratio \leq 2.41$	

5.3.2. Densidad de Empaquetamiento

Evaluando la veracidad de la simulación con base en la densidad de empaquetamiento definida como “el espacio ocupado por las partículas dentro del contenedor, en términos de volumen y/o de porcentaje”, con la restricción que se solo contarán aquellas partículas que se encuentren completamente dentro de las dimensiones del contenedor, los resultados de las simulaciones para cada partícula fueron los siguientes:

Las simulaciones realizadas con partículas modeladas con base en Radón, Xenón, Kriptón y Argón presentan la característica común de que solo cabe una sola partícula por nivel (piso) de simulación, por lo que el análisis geométrico permite validar su densidad máxima de empaquetamiento. En el caso del Radón, las simulaciones alcanzaron los valores mostrados en la Tabla 5.6, dichos resultados son congruentes con los resultados obtenidos por análisis matemático.

El hecho de que en algunas simulaciones no alcanzará la densidad máxima de empaquetamiento se debe a la aleatoriedad de los movimientos de las partículas lo que provocó, en el peor de los casos, que una sola partícula no entrará completamente. En las Figuras 5.3 se aprecian algunos ejemplos de las estructuras finales en la simulación.

De la misma forma las Tablas 5.7, 5.8 y 5.9 muestran los resultados de las estructuras finales de las partículas de Xenón, Kriptón y Argón, respectivamente, al igual que las figuras 5.4, 5.5, y 5.6

En el caso de estas 3 últimas partículas al ser más pequeñas que el Radón, y aunque también solo puede haber una por cada piso de simulación, se pueden ingresar una mayor cantidad de ellas en los canales de mordenita, y al igual que el Radón pueden ser corroboradas y comparadas con métodos matemáticos donde se aprecian en las tablas y figuras correspondientes mostraron congruencia con estos métodos y de igual manera presentan una variabilidad aceptable en sus densidades máximas de ocupación.

Las simulaciones basadas en partículas de Neón no pueden ser corroboradas con métodos matemáticos idénticos a los utilizados para comparar a las partículas anteriores, el motivo es que al tener dimensiones más pequeñas cambian de “reglas de razón” por lo que ahora caben 2 partículas por cada piso de simulación, sin embargo, puesto que las partículas anteriores fueron congruentes en sus resultados, existe una alta probabilidad de que estas también sean congruentes.

5.3.3. Tiempo de Procesamiento

Si comparamos ambas metodologías en términos del tiempo en el que tardan en ejecutarse, la de 3 etapas es mucho más rápida. La principal diferencia radica en la etapa de configuración inicial, la metodología ordenada requiere una pequeña fracción del tiempo que la metodología pseudoaleatoria, principalmente porque la segunda requiere de muchos intentos para poder generar una partícula, y la primera solo requiere replicar el patrón de ordenamiento por cada piso de simulación establecido.

Posterior a eso, el proceso de agitación, siendo el procedimiento que más tiempo requiere procesamiento de la metodología de 3 etapas permite que su etapa final (deposición) reduzca su tiempo de ejecución, de tal manera que la suma de los tiempos de procesamiento de la etapa de

agitación y la de deposición, son menores que la etapa de inserción aleatoria de partículas de la metodología de 2 etapas.

5.3.4. Resultados Generales

Tomando en cuenta las 2 metodologías de simulación utilizadas en este trabajo, la densidad de empaquetamiento tuvo un gran aumento en sus valores máximos, mínimos y promedios. La principal diferencia en las densidades y en el tiempo de procesamiento se puede observar durante la etapa de configuración inicial de la simulación. Aunque la etapa de asentamiento incrementó el tiempo de procesamiento de la metodología de 3 etapas, la gran diferencia de tiempos entre la etapa final de la metodología 1 en contraste con la suma de tiempos de asentamiento y deposición de la metodología 2 es tan grande que como resultado final se concluye que la metodología de 3 etapas es mucho más eficiente en términos de tiempo y de densidad de empaquetamiento.

Basando los resultados únicamente en la metodología de 2 etapas, de forma individual para cada partícula, se concluye que el hecho de aleatorizar la etapa de configuración inicial tiene gran impacto tanto en la densidad final de empaquetamiento como en los tiempos computacionales. Efecto que a su vez incrementa el tiempo de procesamiento de la etapa final de dicha metodología, sin embargo, esto tiene un efecto inversamente proporcional en la densidad final.

Basando los resultados únicamente en la metodología de 3 etapas, se concluye que, al tener una configuración inicial ordenada, impacta drásticamente en la reducción de tiempos de procesamiento y en el incremento en la densidad de empaquetamiento, a tal grado que los resultados finales de empaquetamiento de la metodología 1 son similares a los resultados de empaquetamiento de solo la primera etapa de la metodología 2, solo que esta última solo requiere de una fracción del tiempo para finalizar.

En términos de la densidad de empaquetamiento se concluye que los resultados son congruentes con los basados en técnicas matemáticas, con diferencias aceptables, las cuales se concluye que se deben a los procesos aleatorios en las etapas de asentamiento y de deposición.

Estas diferencias pueden reducirse si se aumenta el número de validaciones aplicadas al movimiento de las partículas, pero esto incrementaría el tiempo computacional de estas etapas. Las figuras 5.6 y 5.8 muestran las comparativas más significativas (límites inferiores y superiores) en términos de la densidad de empaquetamiento y tiempo de procesamiento respectivamente.

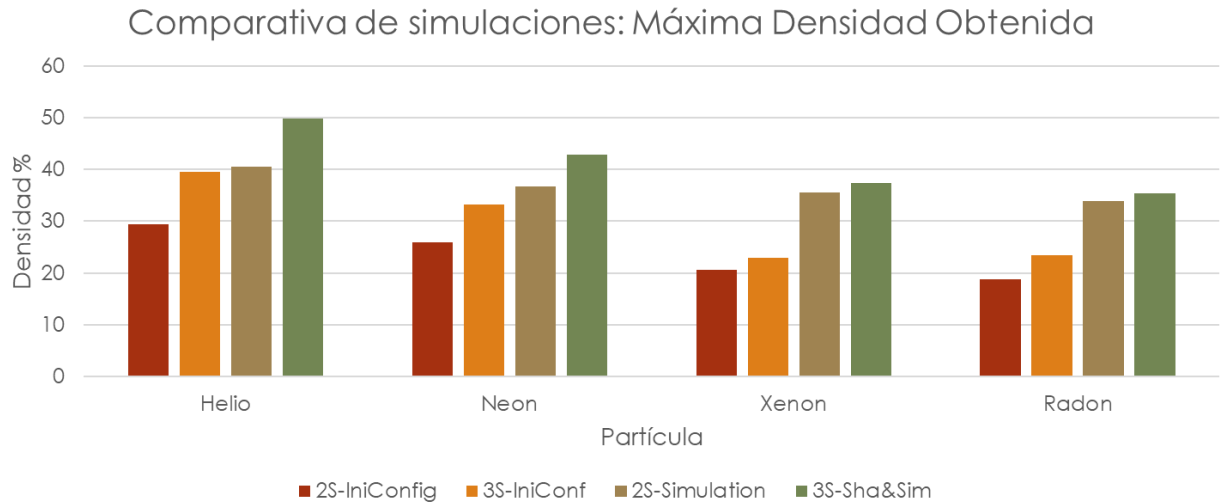


Figura 5.7. Comparativa de simulaciones basadas en la densidad de empaquetamiento, tomando en cuenta las etapas de simulación de ambas metodologías

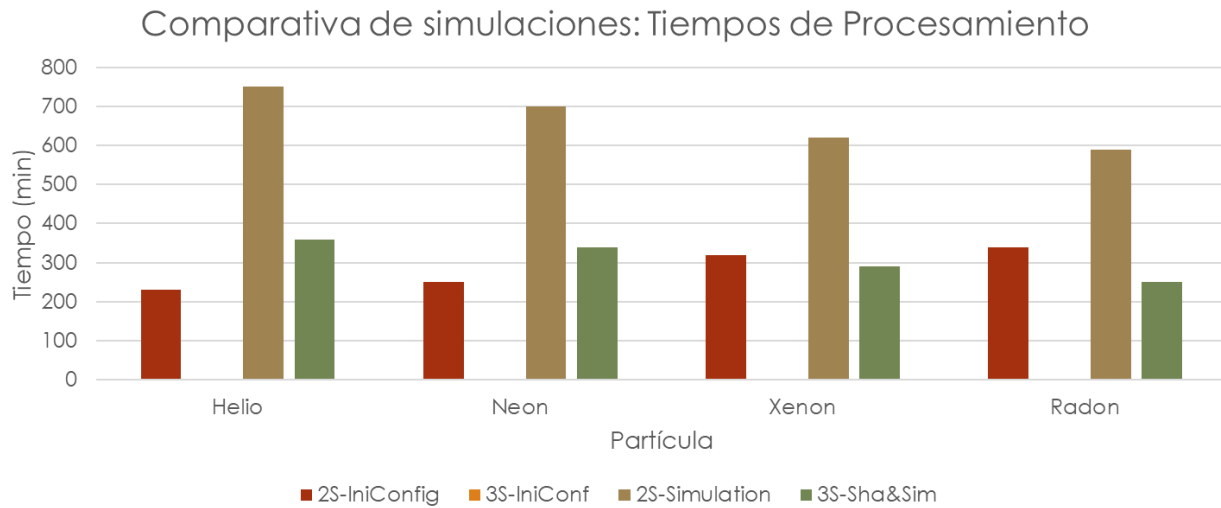


Figura 5.8 Comparativa de simulaciones basadas en el tiempo de procesado computacional, tomando en cuenta las etapas de simulación de ambas metodologías

6. CONCLUSIONES

Esta investigación detalla todos los elementos del desarrollo de una simulación de empaquetamiento de esferas monoatómicas en materiales porosos, tomando en cuenta la selección del método de simulación y el proceso de abstracción en el modelado de las partículas y del contenedor, a través de la utilización de herramientas matemáticas, geométricas y computacionales.

En la tesis se describen y analizan los diferentes métodos de empaquetamiento de esferas en diversos medios, para posteriormente seleccionar el más adecuado para resolver el problema.

También se analizan los diversos métodos de simulación, ya sea matemáticos o computacionales, sus virtudes y deficiencias.

De la misma forma, se genera una clasificación de los métodos Monte Carlo, dividiéndolos por familias, describiendo su funcionamiento y aplicación de forma práctica.

Se analizan los materiales nanoporosos (zeolitas) sus definiciones y aplicaciones, y los enfoques computacionales con los que son estudiados.

Dentro de la tesis se describe detalladamente el proceso de modelación tanto de las partículas a simular, como del canal principal de mordenita representada a través de un contenedor cilíndrico elíptico.

Se describe todo el proceso de simulación, la forma en la que se generan las configuraciones iniciales tomando en cuenta el tamaño de la partícula a simular, las ecuaciones matemáticas con las que se crean partículas nuevas y con las que se mueven, las restricciones al movimiento de cada partícula, y la validación del llenado del contenedor.

Para finalizar, se realiza una comparativa entre los resultados de las simulaciones de las diversas partículas, comparando sus tiempos de procesamiento en sus diversas etapas, así como el volumen de ocupación dentro del contenedor y el llenado realizado con otros métodos ya sean computacionales o geométricos.

El hecho de que no hayamos encontrado simulaciones similares en nuestro análisis constante de la literatura, limita las comparaciones de la simulación con otros métodos, sin

embargo, la relación entre los diámetros de las partículas más grandes y el contenedor, permite que los resultados en términos del volumen ocupado puedan ser comparados con métodos geométricos, los cuales aseguran encontrar el mayor volumen posible, y derivado de estas validaciones se considera que los resultados de las partículas más pequeñas, también son válidos

7. PRODUCTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Artículo (en proceso)

- García Curiel, E. R., Ungson Almeida, Y., Burtseva, L., Flores Ríos, B. L., Petranovskii, V., Valdez Salas, B. “*Simulation of dense filling of idealized channels of mordenite zeolite with monatomic molecules*”

Derechos de Autor

- Burtseva, L., Flores Ríos, B. L., García Curiel, E. R., González Navarro F. F., López Morteo, G. A., Petranovskii, V., Ungson Almeida, Y., Valdez Salas, B., “Deposición de partículas de gases inertes como esferas rígidas en canales principales de Mordenita modelados como cilindros elípticos”, Programa de computación, 14 de marzo del 2019, 03-2019-030410264800-01
- Burtseva, L., Flores Ríos, B. L., García Curiel, E. R., López Morteo, G. A., Petranovskii, V., Ungson Almeida, Y., Valdez Salas, B., "Análisis de Esferas Rígidas en Cilindros regulares utilizando método Metrópolis Monte Carlo", Programa de computación, Enviado en noviembre del 2018, Corregido en marzo del 2019, 03-2018-121416503800-01

Divulgación en Congresos Nacionales

- García, E. R., Ungson, Y., Burtseva L., Valdez, B., Petranovskii, V. “Packing gas particles as hard spheres in a Mordenite nanopore using Monte Carlo Simulation”. Exposición de Poster. V Symposium of Nanoscience and Nanomaterials. Centro de Nanociencias y Nanotecnología. UNAM. Ensenada, Baja California. 2019.
- García, E. R., Ungson, Y., Burtseva L., Valdez, B., Petranovskii, V. “Particle Deposition Simulation on a Mordenite Framework Using Metropolis Monte Carlo Approach”. Exposición de Poster. IV Simposio de Nanociencias y Nanomateriales. Centro de Nanociencias y Nanotecnología. UNAM. Ensenada, Baja California. 2018.

- García, E. R., Ungson, Y., Burtseva L., Valdez, B., Petranovskii, V. “Evaluación de estructuras formadas por esferas rígidas utilizando funciones de Correlación en simulaciones Metropolis Monte Carlo”. Exposición de Poster. III Simposio de Nanociencias y Nanomateriales. Centro de Nanociencias y Nanotecnología. UNAM. Ensenada, Baja California. 2017
- García Curiel, E. R., Ungson, Y., Burtseva L., Valdez, B., González, F. “Métodos de simulación Monte Carlo y su empleo en Ingeniería de Materiales”. Exposición de Poster. II Simposio de Nanociencias y Nanomateriales. Centro de Nanociencias y Nanotecnología. UNAM. Ensenada, Baja California. 2016.

8. TRABAJO FUTURO

Tomando en cuenta las limitaciones tanto del subtipo del método, como de la familia de métodos MC en general, las posibles mejoras y extensiones de la simulación se pueden dividir en 3: realizar una simulación mayormente apegada a la realidad mediante la utilización de otros métodos de la familia MC, un cambio del paradigma de programación de un modelo “en serie” a uno en “paralelo” y, por último, ampliar la simulación de solo un canal principal a un esquema multicanal.

Dentro del primer punto de mejora, el método de Metrópolis está sujeto a producir datos estáticos solamente y solo se pueden simular la interacción de partículas monoatómicas, sin embargo, la mayoría de las sustancias que interactúan con los materiales porosos están formadas por partículas poliatómicas. Este hecho complica enormemente la simulación puesto que hay que tomar en cuenta la forma en la que las partículas están unidas (cadenas, por ejemplo), la manera en la que se mueven (ángulo de movimiento, rotación, traslación, etc), los tipos de interacción con otras partículas (Soft Sphere, electromagnetismo, etc), lo cual aumentaría la cantidad de validaciones y/o restricciones de la simulación.

El segundo punto de mejora, el cambio de un código en serie a uno en paralelo es un reto tal vez aun mayor puesto que aumentaría la complejidad de la programación, pero que generaría una enorme reducción en el tiempo de procesamiento computacional puesto que los movimientos de las partículas pudieran procesarse independientemente unas de otras. Además, tomando en cuenta que actualmente el procesamiento se realiza en la “Unidad de procesamiento central” (CPU, por sus siglas en inglés) de la computadora, el hecho de paralelizar la simulación nos permitiría aprovechar otras tecnologías, como el procesar la información en la “Unidad de procesamiento gráfico” (GPU, por sus siglas en inglés) la cual realiza una mayor cantidad de cálculos por segundo que la CPU y posee un mayor número de núcleos de procesamiento; otra tecnología que podría utilizarse al cambiar el paradigma de programación sería el poder procesar la simulación utilizando el “computo en la nube”(Cloud Computing), que nos permitiría utilizar equipo especializado de procesamiento computacional, donde el único inconveniente sería la renta del tiempo de los servicios, los cuales tienden a ser económicamente costosos.

El tercer punto provocaría un aumento enorme en el procesamiento computacional, puesto que dependiendo del lugar en donde se encuentre la partícula, cambiarían las restricciones del movimiento de la misma, lo que generaría una gran cantidad de movimientos rechazados en las validaciones. Lo anterior provocado por la forma en la que se conectan los canales y las diferencias en las medidas de los mismos.

En caso de querer realizar todas las mejoras, el camino lógico sería el siguiente: primero paralelizar la programación de la simulación actual y procesar la información en el GPU, posteriormente ampliar a un esquema multicanal, esto no pudiera ser realizado antes de la paralelización puesto que la CPU no tendría la capacidad de procesamiento requerido, en tercer lugar se debe cambiar el método de simulación a uno que maneje partículas poliatómicas, y solo hasta realizar las pruebas y optimizaciones pertinentes, se proseguiría con la contratación de procesamiento en la nube, lo anterior reduciría los errores y la utilización de recursos para la simulación.

9. REFERENCIAS

- Alberti, A.; Davoli, P.; Vezzalini, G. The crystal structure refinement of a natural mordenite. *Zeitschrift Für Kristallographie. Crystalline Materials* **1986**, *175(1-4)*, 249-256. doi:10.1524/zkri.1986.175.14.249
- 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.
- 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.
- Anderson, R.; Schweitzer, B.; Wu, T.; Carreon, M.A.; Gómez-Gualdrón, D.A. Molecular Simulation Insights on Xe/Kr Separation in a Set of Nanoporous Crystalline Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 582-592. doi: 10.1021/acsami.7b14791
- 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.
- Auer, S.; Frenkel, D. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids. *Nature* **2001**, *409(6823)*, 1020 – 1023.
- Aurenhammer, F. Voronoi diagrams-A survey of a fundamental geometric data structure. *ACM Computing Surveys* **1991**, *23(3)*, 345-405.
- Baerlocher, Ch.; McCusker, L. B. Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Accessed September 21, 2018.
- Bagi, K. Discussion of the paper “Tensorial form definitions of discrete mechanical quantities for granular assemblies” [M. Satake, *Int. J. Solids and Structures* 2004, *41(21)*, pp. 5775–5791] *International Journal of Solids and Structures* **2006**, *43*, 2840–2844.
- Banaszak, B. J.; Faller, Roland.; de Pablo J. J. Simulation of the effects of chain architecture on the sorption of ethylene in polyethylene. *J. Chem. Phys.* **120**, 11304 (2004)

Bates, S.P.; van Well, W.J.M.; van Santen, R.A.; Smit, B. Location and Conformation of n-Alkanes in Zeolites: An Analysis of Configurational-Bias Monte Carlo Calculations. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17573-17581. doi: S0022-3654(96)01386-X

Bennet, Ch.H. Serially Deposited Amorphous Aggregates of Hard Spheres. *Journal of Applied Physics* **1972**, *43*, 2727-2734.

Bernal, J.D. A geometrical approach to the structure of liquids. *Nature*, **1959**, *183*, 14-143.

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. (Beliakov and Lim (2007))

Bhatia, S. Zeolite Catalysis: Principles and Applications, CRC Press, Boca Raton, FL 1989. <https://www.crcpress.com/Zeo-lite-Catalysts-Principles-and-Applications/Bhatia/p/book/9780849356285>. Consultado 04.02.2019.

Binder, K.; Heerman, D.W. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*. 5th edition, Springer Heidelberg Dordrecht London New York. **2010** e-ISBN 978-3-642-03163-2, 215 p.

Bird, G.A. *Molecular Gas Dynamics*. Oxford: Clarendon Press, **1976**, 238 p. ISBN 0198561202.

Birgin, E. G.; Sobral, F. N. C. Minimizing the object dimensions in circle and sphere packing problems, *Computers & Operations Research* **2008**, *35*, 2357–2375, DOI:10.1016/j.cor.2006.11.002.

Blake, A.; Isard, M. Active Contours. The Application of Techniques from Graphics, Vision, Control Theory and Statistics to Visual Tracking of Shapes in Motion 1998, New York: Springer, **1998**. Available at: http://www.vavlab.ee.boun.edu.tr/courses/574/material/books/blake_Active_Contours.pdf

Blasioli, S.; Martucci, A.; Paul, G., Gigli, L.; Cossi, M.; Johnston, C. T.; Marchese, L.; Braschi, I. Removal of sulfamethoxazole sulfonamide antibiotic from water by high silica zeolites: A study of the involved host–guest interactions by a combined structural, spectroscopic, and computational approach, *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, *419*, 148–159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.039>

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.

Bogomolov, V.N.; Yu. A. Kumzerov, V.P. Petranovskii and A.V. Fokin, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1990**, *35*, 119.

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.

Boyd, P.G.; Lee, Y.; Smit, B. Computational development of the nanoporous materials genome, *Nature Reviews Materials* **2017**, *2*, Article No. 17037.

Brostow, W. Voronoi polyhedra and Delaunay simplexes in the structural analysis of molecular-dynamics-simulated materials, *Physical Review B* **1998**, *57*(21), 13448-13458.

Bučko, T.; Hafner, J. The role of spatial constraints and entropy in the adsorption and transformation of hydrocarbons catalyzed by zeolites. *Journal of Catalysis* **2015**, *329*, 32–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.015>.

Bunker, A.; Dunweg, B. Parallel excluded volume tempering for polymer melts. *Physical Review E*, **2000**, *63*, 016701, 10 p. DOI: 10.1103/PhysRevE.63.016701

Burtseva, L.; Pestryakov, A.; Petranovskii, V. Monosized Sphere Packing Approach in the Nanoporous Structure Modeling. In: Proc. 7th Int. *Forum on Strategic Technology IFOST2012*, Russia, Tomsk, **2012**, 372-377. ISBN: 978-1-4673-1770-2.

Burtseva, L.; Pestryakov, A.; Romero, R.; Valdez B.; Petranovskii, V. Some Aspects of Computer Approaches for Simulation of Bimodal Sphere Packing in Material Engineering. *Adv. Mat. Res.* **2014**, *1040*, 585-591.

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.

Cabral V.F; Tavares, F. W.; Castier, M. () Monte Carlo Simulation of Adsorption Using 2-D Models of Heterogeneous Solids. *AIChE Journal* **2003**, *49*(3), 753-763.

Cappé, O. Recursive computation of smoothed functionals of hidden Markovian processes using a particle approximation. *Monte Carlo Methods Appl.*, **2001**, *7*(1–2) 81–92.

Cappé, O.; Moulines, E.; Rydén, T. Sequential Monte Carlo Methods. In: *Inference in Hidden Markov Models*, Springer Series in Statistics. Ch.7, **2005**, 209-250. Springer, New York, NY.

Cappé, O.; Godsill, S. J.; Moulines, E. An Overview of Existing Methods and Recent Advances in Sequential Monte Carlo. *Proceedings of the IEEE*. **2007**, *95*(5), 899-924.

Carr, R.T.; Neurock, M.; Iglesia, E. Catalytic consequences of acid strength in the conversion of methanol to dimethyl ether, *Journal of Catalysis* **2011**, *278*, 78–93. doi:10.1016/j.jcat.2010.11.017

Castier, M.; Delgado Cuéllar, O.;Tavares, F. W. Monte Carlo simulation of particle segregation. *Powder Technology* **1998**, *97*, 200-207.

Cejka, J.; Corma, A.; Zones, S. (Eds.) Zeolites and Catalysis: Synthesis Reactions and Applications, **2010** John Wiley & Sons, 918 pp. ISBN: 978-3-527-32514-6.

Cejka, J.; Centi, G.; Perez-Pariente, J.; Roth, W. J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems, *Catalysis Today* **2012**, *179*, 2-15.

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.

Chan S. K.; Ng, K. M. Geometrical Characteristics of the Pore Space in a Random Packing of Equal Spheres, *Powder Technology* **1988**, *54*(2), 147-155. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(88\)80072-X](https://doi.org/10.1016/0032-5910(88)80072-X)

Chen, D.Z.; X. Hu, Y. Huang, Yi. Li and J. Hu, Proc. of the 7th Annual ACM Symp. *Comput. Geometry* (SCG), Medford, MA, USA, **2001**, 212.

Chen, J.; Zhao, X.; Li, Zh. An algorithm for the generation of Voronoi diagrams on the sphere based on QTM, *Photogrammetric Engineering & Remote Sensing* **2003**, *69*(1), 79–89.

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.

Colella, C.; Gualtieri, A. F. Cronstedt's zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *105*, 213–221. doi:10.1016/j.micromeso.2007.04.056

Coluzza Ivan & Daan Frenkel. Virtual-move parallel tempering. *ChemPhysChem*. Vol 6. Wiley-Vch Verlag. 2005

Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions, *Chem. Rev.* **1995**, *95*(3), 559–614. DOI: 10.1021/cr00035a006

Dana Tectosilicate Classification, Zeolite group, accessed September 21, 2018, http://webmineral.com/dana/dana.php?class=77#.W6KFqi_mFBw accessed September 21, 2018

Database of Zeolite Structures, accessed September 21, 2018, http://america.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php, accessed September 21, 2018

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 Klerk, A. Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio, *AIChE Journal* **2003**, *49*, 2022–2029.

de Klerk, A. Zeolites as Catalysts for Fuels Refining after Indirect Liquefaction Processes, *Molecules*, **2018**, *23*, Article No. 115, 1-17. doi:10.3390/molecules23010115. Del Moral, 1996

Degnan, T.F. The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries, *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 32–46. doi:10.1016/S0021-9517(02)00105-7

Demuth, T.; Hafner, J.; Benco, L.; Toulhoat, H. Structural and Acidic properties of Mordenites. An ab Initio Density-Functional Study. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(19), 4593-4607.

Derouane, E.G. Shape selectivity in catalysis by zeolites: The nest effect, *Journal of Catalysis* **1986**, *100*(2), 541–544. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90127-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90127-2)

Ding, D.; Sun, P.; Jin, Q.; Li, B.; Wang, J. Studies of mordenite by the Monte Carlo method. *Zeolites* **1994**, *14*, 65-73.

Dixon, A. G. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **1988**, *66*(5), 705-708. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450660501>

Doucet, A.; de Freitas, N.; Gordon, N. An Introduction to Sequential Monte Carlo Methods. In: Doucet A., de Freitas N., Gordon N. (eds) *Sequential Monte Carlo Methods in Practice. Statistics for Engineering and Information Science*. Springer, New York, NY, **2001**, ISBN 978-1-4419-2887-0

Doxastakis, M.; Mavrantzas, V.G.; Theodorou, D.N. Atomistic Monte Carlo simulation of cis-1,4 polyisoprene melts. II. Parallel tempering end-bridging Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(24), 11352-11361.

Dubbeldam, D.; Calero, S.; Ellis, D. E.; Snurr, R. Q. RASPA: Molecular Simulation Software for Adsorption and Diffusion in Flexible Nanoporous Materials. *Mol. Simul.*, **2016**, *42*, 81–101.

Dubov, P.L.; Korolkov, D.V.; Petranovskii V.P. *Clusters and matrix isolated cluster superstructures*. St. Petersburg, Ed. House of St. Petersburg State University, **1995**, 192 pp. ISBN: 5288010382

Earl, D.J.; Deem, M. W. Parallel tempering: Theory, applications, and new perspectives *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3910 – 3916. doi: 10.1039/b509983h. Edwards et al., 1996

Efron, B. & Tibshirani, R. J. An introduction to the bootstrap. Chapman and Hall/CRC. 1993

Falcioni, M.; Deem, M.W. A Biased Monte Carlo Scheme for zeolite structure solution. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1754, 28 p. <https://doi.org/10.1063/1.477812>

Zh. Fan, Yu. Wu, X. Zhao, and Yu. Lu, Simulation of polycrystalline structure with Voronoi diagram in Laguerre geometry based on random closed packing of spheres, *Computational Materials Science*, V. 29 (2004), 301-308.

Favre-Nicolin, V.; Cerny, R. FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography* **2002**, *35*, 734-743.

First, E.L., Gounaris, Ch.E., Wei, J. and Floudas, Ch.A. Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 17339–17358. doi: 10.1039/c1cp21731c)

Foster, M.D.; Rivin, I.; Treacy, M.M.J.; Delgado Friedrichs, O. A geometric solution to the largest-free-sphere problem in zeolite frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *90*, 32–38. doi:10.1016/j.micromeso.2005.08.025.

French, S.A.; Coates, R.; Lewis, D.W.; Catlow, C.R.A. Probing the structure of complex solids using a distributed computing approach-Applications in zeolite science. *Journal of Solid State Chemistry* **2011**, *184*, 1484–1491. doi:10.1016/j.jssc.2011.04.010 .

Frenkel, D. Computer simulation of hard-core models for liquid crystals. *Computer Physics Communications*. **1987**, *44*, 243-253

Frenkel, D.; Smit, B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. 2nd Edition. Academic Press, A Division of Harcourt, **1996**, e-ISBN: 9780080519982. 664 p.

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, 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.
- García AE. & Sanbonmatsu KY. Exploring the energy landscape of a beta hairpin in explicit solvent. *Proteins* 2001 Feb 15;42(3):345-54.
- García AE. & Sanbonmatsu KY. Structure of Met-enkephalin in explicit aqueous solution using replica exchange molecular dynamics. *Proteins*. 2002 Feb 1;46(2):225-34.
- 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.
- Geman, S.; Geman, D. Stochastic Relaxation, Gibbs Distributions, and the Bayesian Restoration of Images. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, PAMI-6(6), **1984**, 721-741.
- German, R.M. Particle Packing Characteristics. NJ: Metal Powder Industries Federation, Princeton, **1989**.
- Ghasemi, Z.; Sourinejad, I.; Kazemian, H.; Rohani, S. Application of zeolites in aquaculture industry: a review, *Reviews in Aquaculture* **2018**, *10*, 75-95.
- Gilks, W. R.; Wild, P. Adaptive rejection sampling for Gibbs sampling. *Appl. Statist.*, **1992**, *41*, 337-348.
- Gilks, W. R.; Best, N. G.; Tan, K. K. C. () Adaptive Rejection Metropolis Sampling within Gibbs Sampling. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)* **1995**, *44*(4), 455-472.
- 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.
- Goldbach, A.; Saboungi, M.-L. () Selenium/Zelite y Nanocomposites. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38* (9), 705-712. doi: 10.1021/ar040282y
- Gordon, N.J.; Salmond, D.J.; Smith, A.F.M. Novel approach to nonlinear/non-Gaussian Bayesian state estimation. *IEE Proceedings-F* **1993**, *140*(2).

- Gounder, R.; Jones, A.J.; Carr, R.T.; Iglesia, E. Solvation and acid strength effects on catalysis by faujasite zeolites. *J. Catal.* **2012**, 286, 214–223.
- Gupta, A.; Chempath, S.; Sanborn, M.J.; Clark, L.A.; Snurr, R. Q. Object-oriented Programming Paradigms for Molecular Modeling. *Molecular Simulation* **2003**, 29(1), 29–46. doi: 10.1080/0892702031000065719.
- Haldoupis, E.; Nair, S.; Sholl, D. S. Pore size analysis of >250000 hypothetical zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011,13, 5053-5060
- Hales, Th.C. A proof of the Kepler conjecture. *Annals of Mathematics.* **2005**, 162, 1065-1185. DOI: 10.4007/annals.2005.162.1065
- Hansmann, 1997
- Haranczyk, M.; Sethian, J.A. Navigating molecular worms inside chemical labyrinths. *PNAS* **2009**, 106(51), 21472–21477. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0910016106
- Haranczyk, M.; Sethian, J.A. 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.
- Huertas-Miranda, J.A.; Quiñones-Fontalvo, L.; Martinez-Inñesta, M.M. *Molecular Simulation Studies for the Synthesis of Ni Zeolite Cancrinite*, NSTI-Nanotech, V. 3, **2009**, www.nsti.org, ISBN 978-1-4398-1784-1
- Imai, H.; Iri, M.; Murota, K. Voronoi Diagram in the Laguerre Geometry and Its Applications, *SIAM Journal on Computing* **1985**, 4, 93-105.
- Ishikawa, I.; Sugita, Y.; Nishikawa, T.; Okamoto, Y. Ab initio replica-exchange Monte Carlo method for cluster studies. *Chemical Physics Letters* **2001**, 333, 199-206.
- 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.
- Johansen, A.M.; Evers, L. *Monte Carlo Methods*, Lecture Notes, University of Bristol, **2008**, 326 p.

Jones, A.J.; Ostrouchov, 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.

Katzgraber, H .G.; Pázmándi, F.; Pike, C.R.; Liu, Kai; Scalettar, R.T.; Verosub, K. L.; Zimányi; G.T. Reversal-Field Memory in the Hysteresis of Spin Glasses. *Physical Review Letters* **2002**, *89*(25), 4 p.

Khan, M.N.; Auerbach, S.M.; Monson, P.A. Lattice Monte Carlo Simulations in Search of Zeolite Analogues: Effects of Structure Directing Agents. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 28046–28054. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b09450

Kihara, D.; Lu, H.; Kolinski, A.; Skolnick, J. TOUCHSTONE: An *ab initio* protein structure D. prediction method that uses threading-based tertiary restraints. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2001, *98*, 10125. DOI: [10.1073/pnas.181328398](https://doi.org/10.1073/pnas.181328398). Available online at <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC56926/>

Kilburg, D.; Gallicchio, E. Recent Advances in Computational Models for the Study of Protein–Peptide Interactions. *Advances in Protein Chemistry and Structural Biology* **2016**, *105*, 27-57. doi: 10.1016/bs.apcsb.2016.06.002.

Kim, A.S.; Chen, H. () Diffusive tortuosity factor of solid and soft cake layers: A random walk simulation approach. *Journal of Membrane Science* **2006**, *279*, 129–139. doi:10.1016/j.memsci.2005.11.042

Kitagawa, G. Monte Carlo Filter and Smoother for Non-Gaussian Nonlinear State Space Models. *Journal of Computational and Graphical Statistics* **1996**, *5*(1), 1-25. <http://www.jstor.org/stable/1390750> .

Kuchta, B.; Firlej, L.; Maurin, G. Modeling of adsorption in nanopores. *J Mol Model* **2005**, *11*, 293–300. doi: 10.1007/s00894-005-0266-5.

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.

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.

Lawler, K.V.; Sharma, A.; Alagappan, B.; Forster, P.M. Assessing zeolite frameworks for noble gas separations through a joint experimental and computational approach. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *222*, 104-112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.005>

Lewandoski, K.; Knychala, P.; Banaszak, M. Parallel-Tempering Monte-Carlo Simulation with Feedback-Optimized Algorithm Applied to a Coil-to-Globule Transition of a Lattice Homopolymer. *Computational Methods in Science and Technology*. 2014.

Meng Li, Yuanzhi Chen*, Na Ji, Deqian Zeng, Dong-Liang Peng. Preparation of monodisperse Ni nanoparticles and their assembly into 3D nanoparticle superlattices

Li, Y.; Cao, H.; Yu, J. () Toward a New Era of Designed Synthesis of Nanoporous Zeolitic Materials, *ACS NANO* **2018**, *12*, 4096-4104.

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, Y.; Yu, J. New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 7268–7316. doi: dx.doi.org/10.1021/cr500010r

Lin, Ch.-Y.; Hu, Ch.-K.; Hanssmann, U.H.E. Parallel Tempering Simulations of HP-36. *Proteins* **2003**, *52(3)*, 436-445. DOI: 10.1002/prot.10351

Lin, C.C.H.; Dambrowitz, K.A.; Kuznicki, S.M. Evolving applications of zeolite molecular sieves, *Canadian Journal of Chemical Engineering* **2012**, *90*, 207-216.

Liu, J.S. The Collapsed Gibbs Sampler in Bayesian Computations with Applications to a Gene Regulation Problem, *Journal of the American Statistical Association* **1994**, *89(427)*, 958-966. DOI: 10.1080/01621459.1994.10476829.

Liu, J.S.; Chen, R. Sequential Monte Carlo Methods for Dynamic Systems. *Journal of the American Statistical Association* **1998**, *93*(443), 1032-1044.

Liu, J.S. Monte Carlo Strategies in Scientific Computing. Springer. **2001**, 338 p.

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.

Luengo, Martino, 2012 D. Luengo, L. Martino, Almost rejectionless sampling from Nakagami-m distributions ($m \geq 1$), IET Electronics Letters 48 (24) (2012) 1559–1561. Cambiar to Luca Martino y David Luengo A fast universal self-tuned sampler within Gibbs sampling

Macedonia, M.D.; Moore, D.D.; Maginn, E.J.; Olken, M.M. () Adsorption Studies of Methane, Ethane, and Argon in the Zeolite Mordenite: Molecular Simulations and Experiments. *Langmuir* **2000**, *16*, 3823-3834. 10.1021/la9912500Mackay, 1990

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.

Magnico, P. Hydrodynamic and transport properties of packed beds in small tube-to-sphere diameter ratio: pore scale simulation using an Eulerian and a Lagrangian approach, *Chemical Engineering Science* **2003**, *58*, 5005–5024.

Maibaum, L.; Schmidt, M.; Löwen, H. Colloids confined to a flexible container. *Physical Review E*, **2000**, *63*, 051401, 9 P.

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.

Marinari E and Parisi G. Simulated tempering: a new montecarlo scheme. *Europhys. Lett.* **19** 451 1992

Martin, R.L.; Willems, T.F.; Lin, L.C.; Kim, J.; Swisher, J.A.; Smit, B.; Haranczyk, M. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3595–3597.

- Martino, L.; Míguez Arenas, J. Generalized Rejection Sampling Schemes and Applications in Signal Processing. *Signal Processing* **2010**, *90(11)*, 2981–2995. doi: 10.1016/j.sigpro.2010.04.025.
- Martino, Read y Luengo, 2015 Quizas Martino, L.; Yang, H.; Luengo, D.; Kannianen, J.; Corander, J. A Fast Universal Self-Tuned Sampler Within Gibbs Sampling. *Digital Signal Processing*. **2015**, *47*, 68-83. DOI: 10.1016/j.dsp.2015.04.005
- Maurin, G.; Senet, P.; Devautour, S.; Henn, F.; Giuntini, J.C. Modelling of the cation motions in complex system: case of Na-mordenites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2002**, *307–310*, 1050–1054.
- Maurin, G.; Bell, R. G.; Devautour, S.; Henn, F.; Giuntini, J.C. Modeling the Effect of Hydration in Zeolite Na+-Mordenite. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3739-3745. doi: 10.1021/jp034151a.
- McGeary, R. K. Mechanical packing of spherical particles, *Journal of the American Ceramic Society* **1961**, *44*, 513-522.
- McGreevy, R.L.; Pusztal, L. Reverse Monte Carlo simulation: A new technique for the determination of disordered structures. *Molecular Simulation* **1988**, *1*, 359-367.
- McGreevy, R.L. Reverse Monte Carlo modelling. *J. Phys: Condensed Matter*, **2001**, *13*, R877–R913.
- 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.
- Meunier, F.C.; Verboekend, D.; Gilson, J.-P.; Groen, J.C.; Pérez-Ramírez, J. Influence of crystal size and probe molecule on diffusion in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by desilication. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *148*, 115–121
- Metropolis Nicholas & S. Ulam (1949) The Monte Carlo Method, *Journal of the American Statistical Association*, *44*:247, 335-341, DOI: 10.1080/01621459.1949.10483310

- 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.Montanero y Santos, 1995
- 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.Mueller, 1997
- 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. Numerically packing spheres in cylinders, *Powder Technology* **2005**, *159*, 105–110.
- Mueller, G.E. Radial porosity in packed beds of spheres. *Powder Technology* **2010**, *203*, 626-633. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.07.007.
- Mueller, G.E. A simple method for determining sphere packed bed radial porosity, *Powder Technology* **2012**, *229*, 90-96.
- Mumpton F. A. Natural zeolites. In *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, ed. F. A. Mumpton, Vol. 4, pp. 1-17. Mineralogical Society of America Short Course Notes. 1977
- Musiani, F.; Giorgetti, A. Protein Aggregation and Molecular Crowding: Perspectives From Multiscale Simulations, **2017**, 51-77. DOI: 10.1016/bs.ircmb.2016.08.009. Available online at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28109331>
- Nedea, S.V.; Frijns, A.J.H.; van Steenhoven, A.A.; Jansen, A.P.J.; Markvoort, A.J.; Hilbers, P.A.J. Density distribution for a dense hard-sphere gas in micro/nano-channels: Analytical and simulation results. *Journal of Computational Physics* **2006**, *219*, 532–552.
- Nicholas, J.B.; Trouw, F.R.; Mertz, J.B.; Iton, L.E.; Hopfinger, A.J. Molecular Dynamics Simulation of Propane and Methane in Silicalite. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4149-4163.
- Nolan G.T.; Kavanagh, P.E. The size distribution of interstices in random packings of spheres. *Powder Technol.* **1994**, *78*, 231-238.

Ockwig, N.W.; Cygan, R.C.; Hartl, M.A.; Daemen, L.L.; Nenoff, T.M. Incoherent Inelastic Neutron Scattering Studies of Nanoconfined Water in Clinoptilolite and Heulandite Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2008a**, *112*, 13629–13634. doi: 10.1021/jp803770v

Ockwig, N. W.; Cygan, R. T.; Nenoff, T. M.; Daemen, L. L.; Hartl, M. A.; Criscenti, L. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008b, *10*, 800.

Ogawa, T.; Iyoki, K.; Fukushima, T.; Kajikawa, Y. Landscape of Research Areas for Zeolites and Metal-Organic Frameworks Using Computational Classification Based on Citation Networks, *Materials* **2017**, *10*, Article No. 1428.

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.

J. Olsson and T. Rydén, B. Asymptotic properties of the bootstrap particle filter maximum likelihood estimator for state space models, Lund Univ., Tech. Rep. LUTFMS-5052-2005, 2005.

Onoda G.Y.; Liniger, E.G. Random Loose Packings of Uniform Spheres and the Dilatancy Onset. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*(2), 2727-2730.

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.

Park J. & Shibutani Y. Weighted Voronoi tessellation technique for internal structure of metallic glasses. *Intermetallics*. Vol 15(2). 2007

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.

Polyansky A.A.; Zubac, R.; Zagrovic, B. Estimation of conformational entropy in protein-ligand interactions: a computational perspective. *Computational Drug discovery and design*. Springer, New York. 2012

Pophale, R.; Cheeseman, P.A.; Deem, M.W. A database of new zeolite-like materials. *PCCP* **2011**, *13*, 12407–12412. doi 10.1039/C0CP02255A

Pottmann, H.; Jiang, C.; Höbinger, M.; Wang, J.; Bompas, P.; Wallner, J. Cell packing structures, *Computer-Aided Design* **2015**, *68*, 70–83.

Radin, Ch. Random close packing of granular matter. *J. Stat. Phys.* **2008**, *131*, 567–573. DOI: 10.1007/s10955-008-9523-1.

Ramamurthy, V.; Eaton, D. F.; Caspar, J. V. Photochemical and photophysical studies of organic molecules included within zeolites. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 299-307.

Rankin, R.A. The closest packing of spherical caps in n-dimensions, *Proc. Glasgow Math. Assoc.* **1955**, *2*, 139-144.

Raychaudhuri, S. Introduction to Monte Carlo simulation. *Proceedings of the 2008 Winter Simulation Conference* **2008**, 91-100.

Rice, O.K. On the Statistical Mechanics of Liquids, and the Gas of Hard Elastic Spheres. *J. Chem. Phys.* **1944**, *12*, 1-18. <https://doi.org/10.1063/1.1723874>

Riefler, N.; M. Heiland, A. Waske, N. Rübiger, S. Odenbach and U. Fritsching, *Chem. Eng. J.* **2011**, *174*, 93.

Ristic, B.; Arulampalam, M.; and Gordon, A. Beyond Kalman Filters: Particle Filters for Target Tracking. Norwood, MA: Artech House, 2004.

Ritter, C.; Tanner, M.A. Facilitating the Gibbs Sampler: The Gibbs Stopper and the Griddy-Gibbs Sampler. *Journal of the American Statistical Association* **1992**, *87(419)*, 861-868.

Rocke, F. A. The Cylindrically Ordered Packing of Equal Spheres *Powder Technol.* **1971**, *4*, 180-186

Roettger, M. P.; Bakhtina, M.; Kumar, S.; Tsai, M.; Comprehensive Natural Products II Chemistry and Biology. Vol 8 Elsevier: Oxford, 2010.

Rogers, C. A., The Packing of Equal Spheres. Proceedings of the London Mathematical Society, s3-8: 609-620. doi:10.1112/plms/s3-8.4.609. 1958

Roik, O. S.; Samsonnikov, O. V.; Kazimirov, V. P.; Sokolskii, V. E.; Galushko, S. M. Medium-range order in Al-based liquid binary alloys. *Journal of Molecular Liquids* **2010**, *151*, 42–49.

Roik, O. S.; Galushko, S. M.; Samsonnikov, O. V.; Kazimirov, V. P.; Sokolskii, V. E. Structure of liquid Al–Cu–Co alloys near the quasicrystal-forming range. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357*, 1147–1152.

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.

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).

Sachtler, W. M. H. Metal clusters in zeolites: an intriguing class of catalysts. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 383-387.

Sato, A. Introduction to Practice of Molecular Simulation: Molecular Dynamics, Monte Carlo, Brownian Dynamics, Lattice Boltzmann, *Dissipative Particle Dynamics*. **2011**, 322 p., Elsevier. ISBN: 978-0-12-385148-2

Schug, A.; Herges, T.; Wenzel, W. All-atom folding of the three-helix HIV accessory protein with an adaptive parallel tempering method. *Proteins* **2004**, *57*(4), 792–798.

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.

Scott, G.D. Packing of Spheres: Packing of Equal Spheres. *Nature* 1960, *188*, 908-909.

Scott, G.D.; Kilgour, D.M. The density of random close packing of spheres. *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* **1969**, *2*(6), 863-866. doi: 10.1088/0022-3727/2/6/311

Sergeev, N.A.; Paczwa, M.; Olszewski, M.; Panich, A.M. ^{23}Na and ^{27}Al NMR Study of Structure and Dynamics in Mordenite. *Appl Magn Reson* **2017**, *48*, 115–124. doi:10.1007/s00723-016-0847-8.

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.

Silaghi, M.-Ch.; Chizallet, C.; Sauer, J.; Raybaud, P. Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement. *Journal of Catalysis* **2016**, *339*, 242–255. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.021> Simon et al. (2015)

Simon, C.M.; Mercado, R.; Schnell, S.K.; Smit, B.; Haranczyk, M. What Are the Best Materials to Separate a Xenon/Krypton Mixture? *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4459–4475. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01475

Smirnov, K.S.; Thibault-Starzyk, F. Confinement of Acetonitrile Molecules in Mordenite. A Computer Modeling Study *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8595-8601.

Smit, B.; Krishna, B. Monte Carlo simulations in zeolites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2001**, *5*, 455–461.

Smit, B.; Maesen, Th. L. M. Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4125–4184. doi: 10.1021/cr8002642

Smith, B.; den Ouden, C. J. J. Monte Carlo Simulations on the Relation between the Structure and Properties of Zeolites: The Adsorption of Small Hydrocarbons *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 7169-7171.

Song, B.; Lo, A.-Y.; Wang, J. Theoretical study of olefin protonation reactions confined inside mordenite zeolite by energy decomposition analysis. *Molecular Catalysis* **2017**, *437*, 47–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2017.05.001>

Soto, J.L.; Myers, S.L. Monte Carlo studies of adsorption in molecular sieves. *Molecular Physics* **1981**, *42*, 4, 971-983. doi: 10.1080/00268978100100761

Spedding P.L.; Spencer, R.M. Simulation of packing density and liquid flow in fixed beds. *Comput. Chem. Eng.* **1995**, *19*, 43.

Sugihara, K. Laguerre Voronoi diagram on the sphere. *Journal for Geometry and Graphics* **2002**, *6*, 69-81.

Stanek V.; Eckert, V. A study of the area porosity profiles in a bed of equal-diameter spheres confined by a plane. *Chem. Eng. Sci.* **1979**, *34*, 933-940.

Stavropoulos P.; Titterington, D. M. Improved particle filters and smoothing, In *Sequential Monte Carlo Methods in Practice*, A. Doucet, N. De Freitas, and N. Gordon, Eds. New York: Springer, 2001.

Stoyan Yu. G.; Yaskov, G.N. Packing identical spheres into a cylinder. *Int. Trans. Oper. Res.* **2010**, *17*, 51. DOI: 10.1111/j.1475-3995.2009.00733.x

Swendsen, R.H.; Wang, J.-S. Replica Monte Carlo Simulation of Spin-Glasses. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57(21)*, 2607-2609.

Tabacchi, G. Supramolecular Organization in Confined Nanospaces, *Chemphyschem* **2018**, *19*, 1249-1297.

Tan, Yu.; Yang, D.; Sheng, Yo. Discrete element method (DEM) modeling of fracture and damage in the machining process of polycrystalline SiC. *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 1029-1037.

Terasaki, O.; Yamazaki, K.; Thomas, J.M.; Ohsuna, T.; Watanabe, D.; Sanders, J.V.; Barry, J.C. The incorporation of selenium into the channels of mordenite: An electron microscopic study. *Journal of Solid State Chemistry* **1988**, *77(1)*, 72-83, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90092-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90092-8).

Theuerkauf, J.; Witt, P.; Schwesig, D. Analysis of particle porosity distribution in fixed beds using the discrete element method. *Powder Technology* **2006**, *165*, 92-99.

Tingate, G.A. Some geometrical properties of packings of equal spheres in cylindrical vessels. *Nuclear Engineering and Design* **1973**, *24*, 153-179.

Torrie, G.M.; Valleau, J.P. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free energy estimation: umbrella sampling. *J. Comput. Phys.* **1977**, *23*, 187-199.

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.

Ulmanu, M., & Anger, I. Physical and chemical properties. In V. J. Inglezakis, & A. A. Zorpas (Eds.), *Hanbook of natural zeolites* (pp. 70e102). Dubai, U.A.E: Bentham Science Publishers. 2012.

Umbanhowar, P.; Goldman, D.I. Granular impact and the critical packing state. *Physical Review E* **2010**, *82*. 010301_1-010301_4. DOI:010301:1-010301:4.

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. Van Antwerpen et al., 2010

Van Tassel et al (1993)

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.

Veach, E.; Guibas, L.J. Optimally Combining Sampling Techniques for Monte Carlo Rendering. In: *Proceeding SIGGRAPH '95 Proceedings of the 22nd annual conference on Computer graphics and interactive techniques*. NY, USA. 1995, ISBN: 0-89791-701-4. doi:10.1145/218380.218498

Sumeetpal S Singh, Vladislav B Tadić, Arnaud Doucet; A policy gradient method for semi-Markov decision processes with application to call admission control. *European Journal of Operational Research*. Vol 178. 2007

Vogt, E. T. C.; Whiting, G. T.; Dutta Chowdhury, A.; Weckhuysen, B. M. Zeolites and Zeotypes for Oil and Gas Conversion. Ch. 2. In: F. C. Jentoft (Ed.), *Advances in Catalysis*, Academic Press. **2015**, *58*, 143-314.

Walker, D. M.; Pérez-Barbería, F. J.; Marion, Gleen. Stochastic modelling of ecological processes using hybrid gibbs samplers. *Ecological modeling* 198. Elsevier. 2006

Wang, Q.; Wen., S.; Hao., F.; Huang, Z.; Peng, S. Rare Gas Adsorption to Silver-Exchanged Zeolites. *Advances in Condensed Matter Physics, Hindawi*, **2015**, Article ID 342525, 6 pp. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/342525>

Wensrich, C.M. Boundary structure in dense random packing of monosize spherical particles. *Powder Technol.* **2012**, *219*, 118-127. doi: 10.1016/j.powtec.2011.12.026

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, 19 p. 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.

Xu, J.; Hu, R.; Chen, X.; Hu, D. Impact protection behavior of a mordenite zeolite system. *The European Physical Journal Special Topics* **2016**, *225*, 363–373. doi: 10.1140/epjst/e2016-02630-y.

Yan, Q.; de Pablo, J.J. Hyperparallel tempering Monte Carlo simulation of polymeric systems. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*(3), 1276-1282. <https://doi.org/10.1063/1.481905>

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.

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

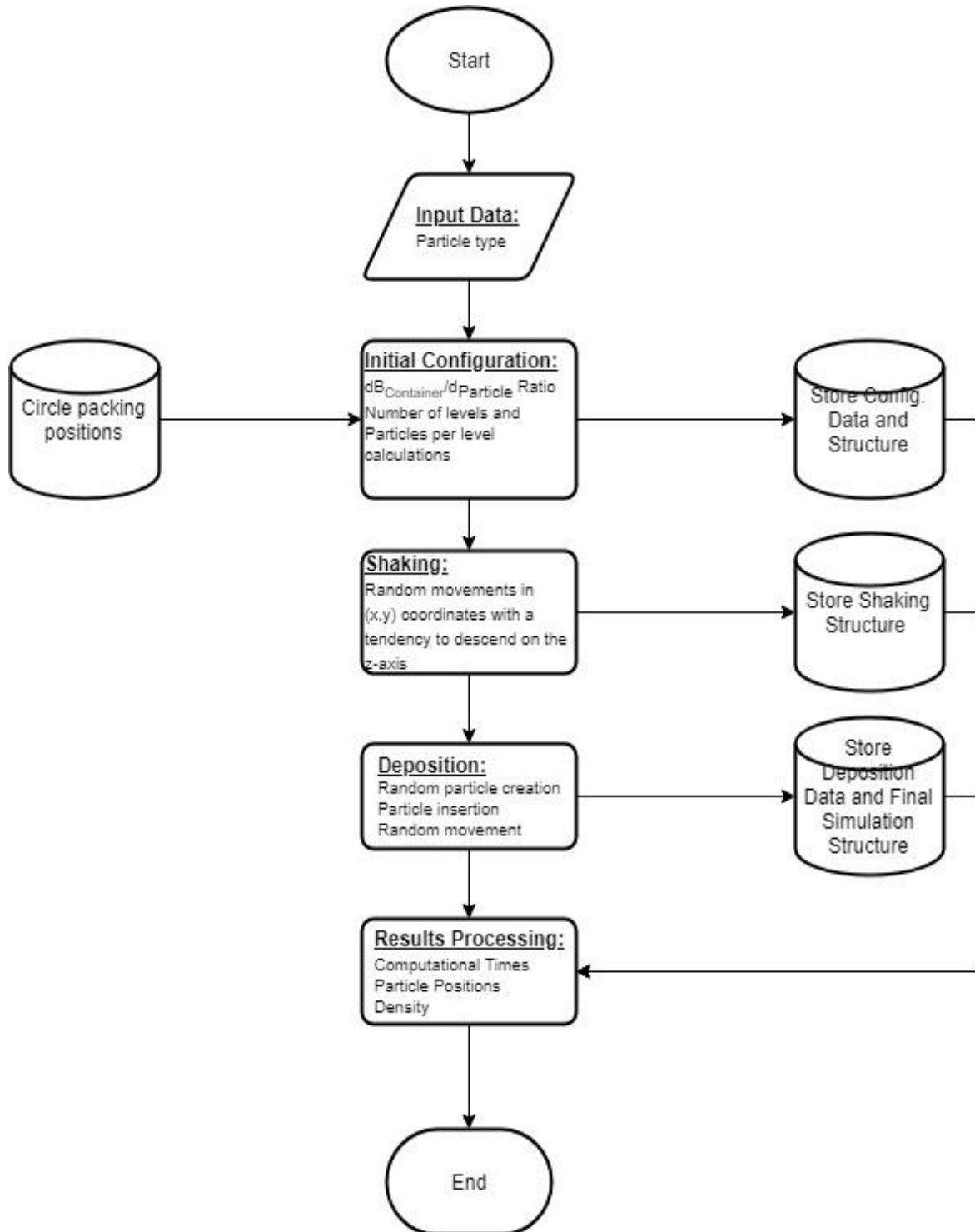
ZEOMICS: Zeolites and Microporous Structures Characterization (2011) <http://helios.princeton.edu/zeomics/> Revisado el 15 de febrero, 2019.

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.

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

10. ANEXOS

10.1. Diagrama General de Simulación



10.2. Main.m

```
%% Menu y preparación de datos
% Config Partícula
dP=0;% diámetro de la partícula seleccionada
opc=0;% Variable de selección del menú
opc2=1;% Variable de selección del menú

while opc ~= 7 && opc2 ~=2
disp("*****");
disp("Menú de Opciones");
disp("*****");
disp("1.- Helio");
disp("2.- Neón");
disp("3.- Argón");
disp("4.- Kriptón");
disp("5.- Xenón");
disp("6.- Radón");
disp("7.- Salir del programa");
disp("*****");
disp("Seleccionar la opción deseada");
opc=input('Selección= ');

switch opc
case 1
disp("*****");
disp("Se seleccionó Helio");
disp("Diámetro de la partícula = 2.6 A");
dP=2.6;
opc2=2;
```

case 2

```
disp("*****");  
disp("Se seleccionó Neón");  
disp("Diámetro de la partícula = 2.75 A");  
dP=2.75;  
opc2=2;
```

case 3

```
disp("*****");  
disp("Se seleccionó Argón");  
disp("Diámetro de la partícula = 3.4 A");  
dP=3.4;  
opc2=2;
```

case 4

```
disp("*****");  
disp("Se seleccionó Kriptón");  
disp("Diámetro de la partícula = 3.6 A");  
d=3.6;  
opc2=2;
```

case 5

```
disp("*****");  
disp("Se seleccionó Xenón");  
disp("Diámetro de la partícula = 3.96 A");  
dP=3.96;  
opc2=2;
```

case 6

```
disp("*****");  
disp("Se seleccionó Radón");  
disp("Diámetro de la partícula = 4.4 A");  
dP=4.4;  
opc2=2;
```

```

case 7
disp("*****");
disp("Terminando el programa");
break;
otherwise
    disp("*****");
    disp("Esa opción no se encuentra en el menú.");
    disp("*****");
    disp("Desea continuar con la simulación?");
    disp("1= Si, 2= No");
    opc2=input('Selección= ');
end
end

if dP~=0
    disp("Procesando...");
    [resultado]=A_Simulation(dP);
End

```

10.3. A_Simulation

```
function [ resultados ] = A_Simulation( dP )
%SIMULATION Summary of this function goes here
% Detailed explanation goes here
dA=6.5;
dB=7.0;
H=700;
%% Generar Configuración Inicial
%Se solicitan las medidas de las partículas y del contenedor, y se
%generan posiciones iniciales de esferas tomando en cuenta la relación
%de sus diámetros
disp("Iniciando Configuración...\n");
posE1=B_Ini_Conf(dP);
%% Deposition/desequilibrio de la Configuración Inicial
%Mueve aleatoriamente las partículas de la configuración inicial con el
%objetivo de descomponer dicha configuración con X movimientos
%aleatorios del sistema simulado
disp("Iniciando Deposition Inicial...");
posE2=C_DepositionE1(posE1,dP,dA,dB,H);
%% Generación de Resultados
%Regresa las posiciones de todas las partículas dentro del contenedor
disp("Limpiando Memoria...")
clear ans dA dB dP h H numPart opc opc2 p1 pos rA rB x;
disp("Procesando Resultados...");
resultados=posE2;
disp("Resultado Final Guardado en la variable en memoria");
end
```

10.4. B_Ini_Config

```
function [ pos] = B_Ini_Conf( dP )
% Valores Iniciales del Canal
dA=6.5;
dB=7.0;
H=700;
rA=dA/dP;
rB=dB/dP;
if rA<2 && rB<2
    numPart=floor(H/dP);
    pos=zeros(numPart,3);
    pos(1,3)=dP/2;
    for x=2:numPart
        pos(x,3)=pos(x-1,3)+dP;
    end
else
    numPart= floor(H/dP);
    pos=zeros(numPart*2,3);
    pos(1,1)=(dB/2)-(dP/2);
    pos(1,3)=dP/2;
    pos(2,1)=(dB/2*-1)+(dP/2);
    pos(2,3)=dP/2;
    for x=3:2:numPart*2
        pos(x,1)=(dB/2)-(dP/2);
        pos(x,3)=pos(x-1,3)+dP;
        pos(x+1,1)=(dB/2*-1)+(dP/2);
        pos(x+1,3)=pos(x-2,3)+dP;
    end
end
```

```
end  
disp("Configuracion Procesada....");  
end
```

10.5. C_DepositionE1

```
function [ newP ] = C_DepositionE1( oldP,dP,dA,dB,h )
%Calculo de las nuevas posiciones de forma pseudoaleatoria
[m n]=size(oldP);
r=dP/2;
newP=zeros(m,n);
over=0;
if dA<dB
    maxD=(dA-r)/10;
else
    maxD=(dB-r)/10;
end
MaxD=(-r)/10;
disp(" ");
disp("Determina la cantidad de movimientos para romper la formación inicial");
disp("Se recomienda cantidades mayores a 10,000, para optimos resultados");
disp("Se recomiendan cantidades menores a 1000, para rapidez");
movMax=input('Movimientos= ');
for w=1:movMax
    for x=1:m
        aceptado=0;
        while(aceptado==0)
            newP(x,1)=oldP(x,1)+(2*(rand-0.5))*maxD;
            newP(x,2)=oldP(x,2)+(2*(rand-0.5))*maxD;

            if(oldP(x,3)==r)
                newP(x,3)=r;
            else
                newP(x,3)=oldP(x,3)+(2*(rand-1.0))*maxD;
            end
        end
    end
end
```

```
if D_Overlapping(newP,oldP,x,r,h,dA,dB)==1
    aceptado=1;
else
    over=over+1;
end
if over==50
    newP(x,:)=oldP(x,:);
    aceptado=1;
    over=0;
end
if aceptado==1
    break;
end
end
end
end
end
```

10.6. D_Overlapping

```
function [ results ] = D_Overlapping( newP, oldP, x, r, h, dA, dB )
%% Función Overllaping
%Esta función evalua el movimiento registrado, con base en la proximidad entre
% las partículas, la pared y las tapas del contenedor.

results=1;
[m n]=size(newP);
evalPoint=newP(x,:);
if x>1
    for cont=1:x-1
        if ((sum((evalPoint-newP(cont,:)).^2)).^0.5)<(2*r)
            results=0;
        end
    end
    for cont=x+1:m
        if ((sum((evalPoint-oldP(cont,:)).^2)).^0.5)<(2*r)
            results=0;
        end
    end
else
    for cont=x+1:m
        if ((sum((evalPoint-oldP(cont,:)).^2)).^0.5)<(2*r)
            results=0;
        end
    end
end
if results==1
```

```
center=[0,0,(newP(1,3))];
dist=(sum((center-newP).^2).^0.5);
if(dist>=(dA-r))
    if (dist>=(dB-r))
        results=0;
    end
end
end
if results==1
    if((newP(1,3)-r)<0)
        results=0;
    end
    if((newP(1,3)+r)>h)
        results=0;
    end
end
end
end
```