

## **Estudio de las relaciones entre parámetros estructurales de sistemas porosos desordenados y la difusividad efectiva mediante Monte Carlo Cinético**

### **Study of the relationships between structural parameters of disordered porous media and effective diffusivity by Kinetic Monte Carlo**

*Alejandro Ramírez<sup>1,2\*</sup>, John Jairo Castañeda<sup>1</sup>, Elizabeth Pabón<sup>1</sup>.*

<sup>1</sup>Grupo Ciencia de Materiales Avanzados, Escuela de Química, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín. Calle 59ª N.º 63-20, Medellín, Colombia.

<sup>2</sup>Grupo Ciencia de los Materiales, Instituto de Química, Universidad de Antioquia. A.A 1226. Medellín, Colombia.

(Recibido el 9 de abril de 2010. Aceptado el 20 de mayo de 2011)

#### **Resumen**

Se realizó un estudio del efecto de la porosidad y el tamaño de poro sobre las propiedades de transporte de hidrógeno en un medio poroso desordenado, utilizando Monte Carlo Cinético. Se corroboró la aleatoriedad de los poros en el medio, inscrito dentro de un retículo cúbico simple, calculando el umbral de percolación a partir del parámetro de orden. En cuanto al transporte de masa, los resultados sugieren que el tamaño del poro, variado entre 1 y 5 nm, sólo afecta a la difusividad efectiva si los valores de porosidad se encuentran cerca al umbral de percolación, y que dicha difusividad es prácticamente independiente de la concentración de las moléculas de H<sub>2</sub>. La simulación permitió caracterizar el comportamiento difusional anómalo en función de la porosidad, siendo este consecuente con el reportado previamente para retículos bidimensionales.

----- *Palabras clave:* Monte Carlo Cinético, difusividad efectiva, medios porosos, umbral de percolación, mecanismos de difusión

#### **Abstract**

The effect of porosity and pore size on transport properties of hydrogen in a disordered porous medium is studied by kinetic Monte Carlo. The

---

\* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 219 65 46, fax: + 57 + 4 + 219 10 49, correo electrónico: alrave8@gmail.com (A. Ramírez)

randomness of the pores in the medium, inscribed inside a simple cubic lattice, was corroborated by calculating the percolation threshold from the order parameter. In regard to mass transport, results suggest that pore size varied between 1 and 5 nm only affects the effective diffusion if porosity values are close to the percolation threshold. Moreover, such diffusivity is mostly independent of  $H_2$  molecules concentration. Simulation allowed to characterize the anomalous diffusional behavior as a function of porosity, and it is consequent to the previously reported results for two-dimensional lattices.

----- *Keywords:* Kinetic Monte Carlo, effective diffusivity, porous media, percolation threshold, diffusion mechanisms

## Introducción

En muchos procesos de interés tecnológico que involucran transporte de gases, como adsorción, separación, almacenamiento, catálisis y electrocatálisis, la difusión de los reactivos y/o productos de reacción ocurre a través de estructuras porosas desordenadas. Un ejemplo son los electrodos en una celda de combustible de hidrogeno. La eficiencia del proceso depende de las características estructurales de la red de canales formada por los poros inter e intra partícula, especialmente la distribución de tamaños de poro, la tortuosidad y la conectividad entre poros. Estos parámetros determinan el mecanismo de transporte, el cual puede ocurrir principalmente mediante difusión: molecular libre, Knudsen, superficial y/o flujo viscoso [1]. Por lo tanto, con el fin de interpretar o predecir el comportamiento de un sólido en una aplicación determinada, es importante establecer los efectos que las propiedades estructurales del material poroso tienen sobre el transporte difusivo, cuantificado frecuentemente en términos de la difusividad efectiva. Una de las tendencias actuales de investigación en este tema es el uso de técnicas computacionales. Algunos autores proponen hallar la difusividad efectiva resolviendo el sistema de ecuaciones que gobiernan el transporte de masa en estado estable en una red porosa modelo. En estos casos los modelos fenomenológicos de Fick y Maxwell-Stefan son los más utilizados [2-4]. Una limitación de esta propuesta es la omisión de las interacciones intermoleculares gas-gas y gas-pared de poro, lo que obliga, entre otras, a despreciar la

difusión superficial originada por las moléculas adsorbidas en las paredes de los poros. En materiales con poros pequeños, este mecanismo de difusión no puede ser ignorado. Las simulaciones Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (DM) permiten tener en cuenta dichas interacciones, por lo que ambas técnicas computacionales han sido utilizadas para estudiar tanto la difusión [5-27] como la adsorción de moléculas en poros modelo [28-30]. En DM, las ecuaciones de movimiento de Newton para cada molécula son integradas numéricamente. La configuración inicial es frecuentemente hallada mediante simulación MC. La DM sigue la evolución natural del sistema con el tiempo y permite evaluar coeficientes de difusión y autodifusión en sistemas pequeños, básicamente en uno o unos pocos poros con geometría conocida [7, 12] y una celda unitaria en el caso de zeolitas [6, 13, 14, 16] o estructuras metal-orgánicas [17, 18]. En el caso de materiales carbonoso, los estudios se han centrado en seguir el comportamiento difusivo en cilindros [19, 20] (representando nanotubos) o el volumen delimitado por dos bloques paralelos semi-infinitos de grafito o poro tipo rendija [8, 21-23]. Su extensión a redes de poros se ve limitada debido a que este método es computacionalmente demandante. El método MC considera el sistema como un ensamble estadístico, donde el movimiento de las moléculas tiene una probabilidad conocida, descrita por una función de frecuencia igualmente conocida. En los métodos MC tradicionales no existen bases físicas para correlacionar los tiempos computacionales y los reales, de manera que los coeficientes de difusión obtenidos son valores relativos al número

de iteraciones en la simulación, o pasos de Monte Carlo. Una alternativa es el uso de Monte Carlo Cinético (MCC), en el cual se ingresan en el programa las velocidades de todos los procesos individuales relevantes [31, 32]. Al igual que las simulaciones de dinámica molecular, MCC sólo ha sido utilizado para el estudio de la difusión en sistemas pequeños, principalmente de especies adsorbidas en una celda unitaria en el caso de zeolitas [24-27].

En este trabajo se presenta un estudio computacional sobre cómo los parámetros estructurales: tamaño de poro y porosidad, de una red de poros aleatorios, pueden afectar las propiedades de transporte de masa del hidrógeno, un gas utilizado en diferentes procesos de interés tecnológico que puede ser representado como esferas rígidas y cuya energía potencial de interacción es bien descrita por un potencial tipo Lennard-Jones. Con este objetivo, medios con diferentes porosidades son generados utilizando un modelo de red de poros y teoría de la percolación. La difusividad efectiva para cada red generada, es hallada mediante la técnica de simulación de Monte Carlo Cinético.

## Metodología

### **Representación de medios porosos desordenados**

La representación computacional del medio poroso es obtenida al seleccionar aleatoriamente una fracción  $\varepsilon$  de los sitios que constituyen un retículo cúbico simple de dimensión lineal  $L$  y convertir cada sitio seleccionado en el centro de masa de un poro cúbico de tamaño  $\ell$ . Se define un *cluster* de poros como dos o más centros de masa ocupando sitios consecutivos en el retículo.

### **Control de clusters de poros y verificación de la aleatoriedad**

Con el fin de tener un control de la distribución espacial de los poros, se implementa un algoritmo de etiquetamiento de los centros de masa que forman los *clusters*, el cual es una extensión tridimensional del propuesto por Ramírez y

colaboradores [33]. A diferencia de la rutina clásica sugerida por Hoshen y Kopelman [34], con esta propuesta los *cluster* son etiquetados en forma consecutiva mediante una sola inspección del retículo. La distribución aleatoria de los poros en la estructura es corroborada obteniendo el umbral de percolación ( $\varepsilon_p$ ) a partir del parámetro de orden ( $P_\infty$ ). El umbral de percolación es la mínima fracción de sitios del retículo que deben ser seleccionados aleatoriamente para obtener un camino continuo que una al menos dos de sus fronteras, también llamado camino percolante.  $P_\infty$  da la probabilidad de que un sitio elegido al azar pertenezca al *cluster* de mayor tamaño [35].

### **Simulación del proceso de difusión**

En sólidos reales, el flujo de un fluido ocurre a través del camino percolante. Por lo tanto el estudio de la difusión en nuestro medio, es llevado a cabo sobre las diferentes configuraciones que este camino adopta cuando se varía la porosidad (fracción de sitios  $\varepsilon$ ) por encima del umbral de percolación. El número de moléculas difundiendo, las cuales se encuentran aleatoriamente distribuidas, se determina mediante la ecuación de estado en función de la presión y la temperatura. El hidrógeno se mueve al interior de los poros mediante pasos elementales de magnitud igual a su diámetro molecular ( $\sigma$ ), tomado como 0,28 nm, y son medidos a partir de su centro de masa. Con el fin de relacionar un paso computacional con el tiempo físico, la técnica de Monte Carlo Cinético (MCC) propone asignar una velocidad a cada proceso elemental. Nosotros asignamos la velocidad molecular promedio calculada a partir de la teoría cinética de los gases. El movimiento aleatorio del hidrógeno origina nuevas configuraciones, las cuales pueden ser aceptadas o rechazadas de acuerdo con la probabilidad,  $P_{\text{movimiento}}$  (un esquema de muestreo de Metrópolis), dada por la ecuación (1):

$$P_{\text{movimiento}} = \left\{ 1, \exp\left(\frac{-\Delta\Phi_i}{k_B T}\right) \right\}, \quad (1)$$

Donde  $\Delta\Phi_i$  es el cambio en la energía potencial originado por el movimiento de la molécula  $i$ ,  $k_B$

es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Aunque en el medio poroso simulado es posible evaluar el efecto que los parámetros estructurales tienen sobre los diferentes mecanismos de difusión, en una primera aproximación sólo se consideran la difusión molecular libre y la Knudsen. En otras palabras, en este trabajo sólo se tendrán en cuenta las interacciones entre moléculas del gas. El efecto de las interacciones gas-pared de poro será presentado en un trabajo posterior. Consecuentemente, la energía potencial  $\Phi_p$ , descrita por la función de potencial Lennard-Jones 12-6 truncada a partir de  $2\sigma$ , es calculada mediante la ecuación:

$$\Phi_i = \sum_{j=1}^{12} \delta_j \phi_{ij} + \sum_{k=1}^6 \delta_k \phi_{ik}, \quad (2)$$

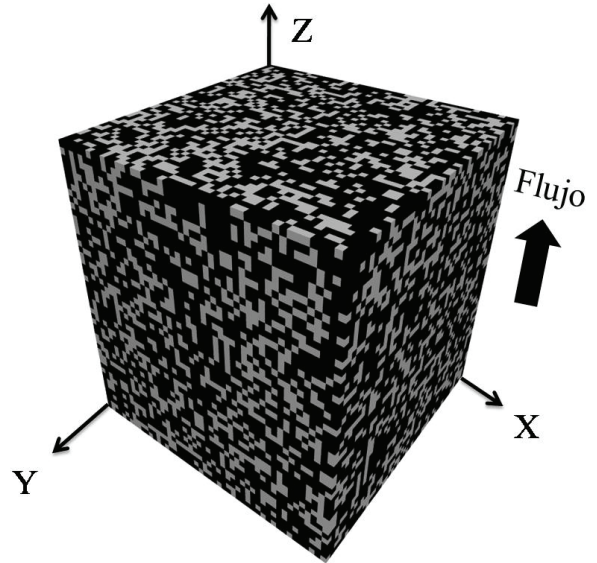
La primera sumatoria corre sobre los doce vecinos  $j$  que se encuentran ubicados a una distancia  $\sqrt{2} \sigma$  de la molécula  $i$ , en el retículo cúbico simple de unidad reticular  $\sigma$ . La segunda sumatoria corre sobre los seis vecinos  $k$  que se encuentran a una distancia de  $2\sigma$ .  $\delta_j$  y  $\delta_k$  son variables Booleanas que indican la presencia (1) o ausencia (0) de moléculas de hidrógeno a estas distancias.  $\phi$  es la función Lennard-Jones con un parámetro  $\epsilon/k_B = 38,7$  (K), siendo  $\epsilon$  la profundidad del pozo de potencial. Las moléculas de hidrógeno pueden experimentar colisiones entre ellas o con la pared de poro, en ambos casos se asume un redireccionamiento aleatorio.

El transporte de masa a través del camino percolante tiene lugar a lo largo de la dirección  $\vec{z}$  y ocurre bajo condiciones de estado estable, esto se logra reemplazando cada molécula que es removida tras alcanzar la cara superior del medio poroso por una nueva en la cara inferior y aplicando condiciones de frontera periódica en las cuatro caras paralelas al flujo, ver figura 1.

La difusividad efectiva  $D_{ef}$  es calculada con base en el desplazamiento cuadrático medio ( $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ ) de las  $N$  moléculas individuales, como fue demostrado por Einstein en su estudio sobre movimiento Browniano [36], de acuerdo con la ecuación (3):

$$D_{ef} = \frac{1}{2dN} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \sum_{i=1}^N (r_i(t + \Delta t) - r_i(t))^2 \quad (3)$$

Donde  $d$  es la dimensionalidad del proceso de difusión estudiado ( $d=3$  en este trabajo),  $r_i$  es el vector posición de la molécula  $i$  en el tiempo  $t$  o  $t + \Delta t$ , ambos relacionados con el número de pasos de Monte Carlo. Los resultados de difusividad reportados son obtenidos como un promedio de dos configuraciones del camino percolante para un mismo valor de porosidad. Todas las simulaciones fueron llevadas a cabo usando un procesador Core 2 Duo con 3 Gb de RAM.

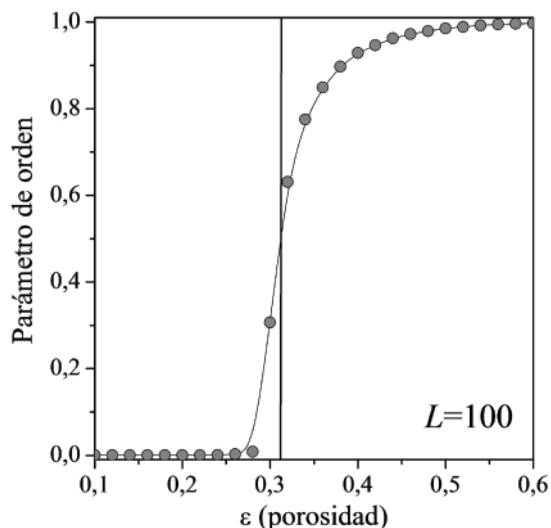


**Figura 1** Medio poroso con dimensión lineal  $L=50$ , tamaño de poro  $l = 1$  nm y porosidad  $\epsilon = 0,6$ . El color blanco sobre la superficie representa la matriz sólida, en negro se tienen los poros

## Resultados y discusión

En la figura 2 se presenta el comportamiento del parámetro de orden en función de la porosidad del medio, para un retículo cúbico simple con dimensión lineal  $L=100$  y una  $\epsilon$  que varía desde 0,1 hasta 0,6 con un incremento constante de 0,02. El valor del umbral de percolación ( $\epsilon_p$ ), leído directamente en el punto donde ocurre la transición de fase geométrica o cambio de concavidad, es de 0,313. Este resultado es cercano al reportado en la literatura para este tipo de retículo (0,3117 [35]), corroborando la

distribución aleatoria de los poros y la validez del algoritmo de etiquetamiento propuesto.

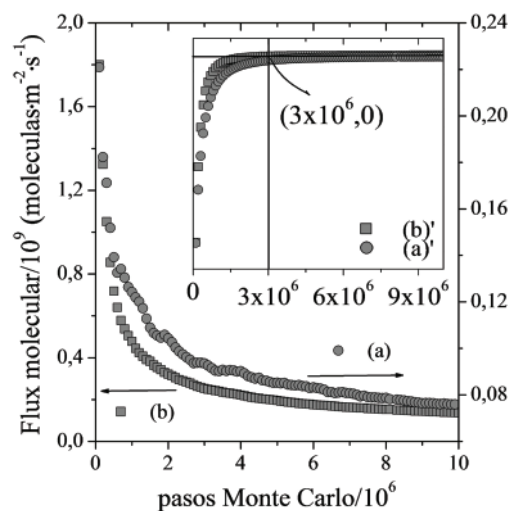


**Figura 2** Parámetro de orden en función de la porosidad, la línea vertical indica el umbral de percolación teórico para un retículo cúbico infinito

El estudio de la difusión fue llevado a cabo manteniendo constantes los siguientes parámetros: dimensión lineal del retículo ( $L=20$ , valor que mantiene los esfuerzos computacionales dentro de límites razonables), temperatura ( $T=298K$ ) y presión del gas ( $P=5$  atm). La porosidad puede ser 0,4, 0,6 o 0,8, mientras que el tamaño del poro varía entre 1-5 nm. Como se observa en la figura 3 para los materiales (a)  $\epsilon=0,4$ ;  $l=1$  nm y (b)  $\epsilon = 0,8$ ;  $l = 5$  nm, aproximadamente  $3 \times 10^6$  pasos de Monte Carlo son necesarios para eliminar la influencia de la distribución inicial de las moléculas y alcanzar un flux bajo estado estable. El mismo comportamiento es observado en los demás materiales. Consecuentemente, los primeros  $3 \times 10^6$  pasos deben ser descartados.

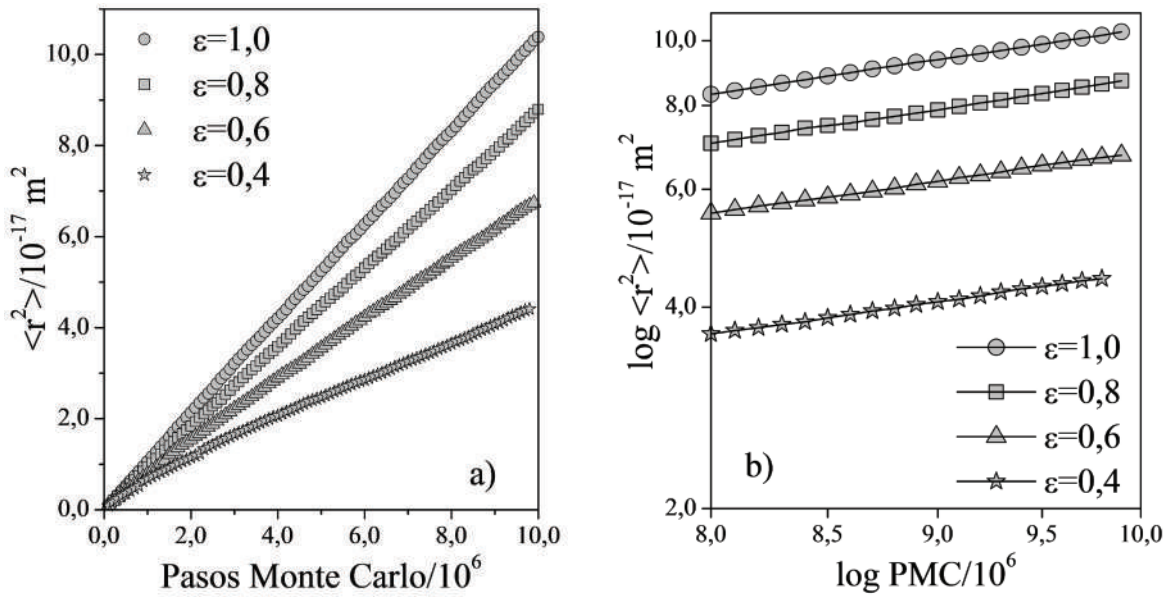
Resultados teóricos y experimentales [37-40] han demostrado que la ecuación (3) sólo se cumple, si el tiempo de observación es lo suficientemente grande como para permitir una distribución de probabilidad Gaussiana, es decir un régimen difusivo que se corresponda con  $\langle \Delta^2(t) \rangle \propto t$ . Dicho tiempo depende de la porosidad del medio, haciéndose infinito en el umbral de percolación

ya que el *cluster* percolante posee una geometría interna fractal [35], y disminuyendo a medida que  $\epsilon$  aumenta por encima de éste [39]. En la figura 4a. se grafica el desplazamiento cuadrático medio como una función del tiempo para los valores de porosidad mencionados anteriormente. En el caso extremo  $\epsilon = 1,0$ , la difusión ocurre en un retículo regular, la ley de difusión se cumple para todo  $t$  y el coeficiente de transporte es máximo ( $D_{\epsilon=1}$ ). A menores porosidades, las moléculas experimentan un mayor grado de confinamiento geométrico, las paredes de poro limitan su desplazamiento y se tiene una disminución progresiva en la difusividad. Para porosidades  $\leq 0,6$ , se observa una ligera curvatura por debajo de  $3 \times 10^6$  pasos de Monte Carlo. El mismo comportamiento ha sido reportado en trabajos previos pero para retículos bidimensionales [39]. Los valores de  $D_{ef}$  son calculados en el rango de observación comprendido entre  $8 - 10 \times 10^6$  pasos de Monte Carlo. Dentro de este rango, el gráfico de  $\log \langle \Delta r^2(t) \rangle$  versus  $\log t$  para cada  $\epsilon$  (figura 4b.) conduce a una línea recta con pendiente unitaria, asegurando un régimen de difusión normal y permitiendo el uso de la ecuación (3).



**Figura 3** Flux de moléculas en la cara superior del medio poroso para los materiales (a) y (b) descritos anteriormente. El recuadro anidado presenta el cambio en el comportamiento del flux con respecto al número de pasos de Monte Carlo





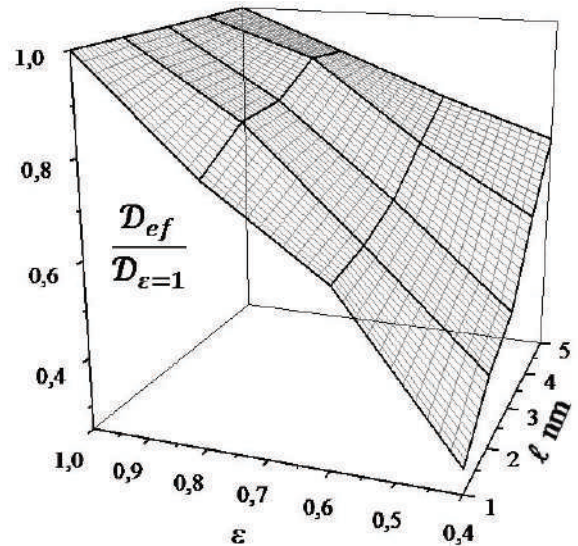
**Figura 4** a) Desplazamiento cuadrático medio versus número de pasos de Monte Carlo para un tamaño de poro  $l=2$  nm. b) Comportamiento lineal en el rango de observación utilizado para el cálculo de  $D_{ef}$

Los efectos que la porosidad y el tamaño de poro tienen sobre el transporte difusivo, cuantificado en términos de la difusividad efectiva normalizada con el coeficiente de transporte máximo, son discutidos a continuación con base en la figura 5.

En general, se observa un aumento en la difusión con el tamaño de poro. Este comportamiento es más significativo cuando se tienen valores de porosidad cercanos a 0,4 y disminuye considerablemente para  $\epsilon > 0,8$ .

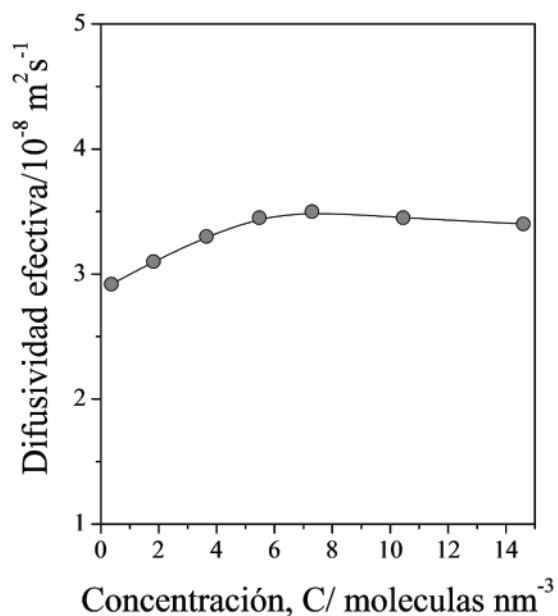
Cuando nos acercamos al umbral de percolación partiendo del límite  $\epsilon = 1,0$ , la longitud promedio de las ramificaciones unidas al camino percolante, conocida como longitud de correlación, aumenta. Estas ramificaciones actúan como una fuerza de fricción sobre las moléculas en movimiento y retrasa su difusión [35]. Si a lo anterior se le suma el confinamiento impuesto por la disminución de  $l$ , se tiene un efecto sinérgico que refleja la fuerte dependencia de  $D_{ef}$  con el tamaño de poro para porosidades cercanas a 0,4. Aquí el mecanismo de difusión que predomina es Knudsen. Para porosidades mayores que 0,8, los obstáculos encontrados por el hidrógeno son pocos. Las

colisiones entre moléculas son más frecuentes que las colisiones con cualquier pared de poro y el mecanismo que predomina es la difusión molecular libre.



**Figura 5** Difusividad efectiva,  $D_{ef}$ , normalizada con el coeficiente de transporte máximo,  $D_{\epsilon=1}$ , como función del tamaño de poro y la porosidad

La  $D_{ef}$  en el material  $\varepsilon=0,4$  con  $l=2$  nm se encuentra entre  $2,9 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s para una concentración (C) de 0,37 moléculas/nm<sup>3</sup> y  $3,4 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s para una concentración de 14,6 moléculas/nm<sup>3</sup> (ver figura 6). La poca dependencia de la difusividad con respecto a la concentración molecular, es atribuida al bajo grado de confinamiento (definido como la relación de tamaño entre molécula y poro) del H<sub>2</sub> en los canales porosos del sólido generado. Un comportamiento similar fue reportado por Krishna y colaboradores [6] para moléculas con diámetros  $\leq 0,28$  nm (H<sub>2</sub>, Ne y He) en zeolitas con canales entre 0,74 nm y 0,36 nm.



**Figura 6** Difusividad efectiva como función de la concentración molecular para el material  $\varepsilon=0,4$   $l=2$  nm

## Conclusiones

El algoritmo implementado para el etiquetamiento mostró ser una rutina adecuada. Esto, porque el umbral de percolación obtenido a partir del parámetro de orden, está en acuerdo con el valor reportado en la literatura para este tipo de retículo. Con los valores de porosidad utilizados se pierde la fractalidad del cluster percolante, por lo que

el tiempo necesario para alcanzar un régimen difusivo que siga un propagador Gaussiano es relativamente corto. Para valores de porosidad por encima del umbral de percolación, la difusividad efectiva aumenta hasta hacerse máxima e independiente del tamaño de poro, predominando el mecanismo de difusión molecular libre. En los sistemas porosos estudiados, la difusividad efectiva del hidrógeno muestra poca dependencia con respecto a la concentración molecular. Esto es debido al poco grado de confinamiento geométrico de las moléculas en los poros. Se demostró que el método Monte Carlo Cinético, además de arrojar valores de difusividad dentro de los rangos esperados para los sólidos generados, puede ser extendido a más de un poro, manteniendo los tiempos computacionales dentro de límites razonables.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por la financiación del proyecto con código de referencia académica 20101007819. Alejandro Ramírez agradece a la Universidad de Antioquia por el tiempo concedido.

## Referencias

1. R. Krishna, J. A. Wesselingh. "The Maxwell-Stefan approach to mass transfer". *Chemical Engineering Science*. Vol. 52. 1997. pp. 861-911.
2. M. Deqiang, L. Zhong-sheng, H. Cheng, D. Ned. "Determination of the effective diffusion coefficient in porous media including Knudsen effects". *Microfluid Nanofluid*. Vol. 4. 2008. pp. 257-260.
3. G. S. Armatas. "Determination of the effects of the pore size distribution and pore connectivity distribution on the pore tortuosity and diffusive transport in model porous networks". *Chemical Engineering Science*. Vol. 61. 2006. pp. 4662-4675.
4. G. M. Laudone, G. P. Matthews, P. A. C. Gane. "Modelling diffusion from simulated porous structures". *Chemical engineering science*. Vol. 63. 2008. pp 1987-1996.
5. Q. Cai, A. Butons, N. A. Seaton, M. J. Biggs. "A pore network model for diffusion in nanoporous carbons: Validation by molecular dynamics simulation".

- Chemical Engineering Science*. Vol. 63. 2008. pp. 3319-3327.
6. R. Krishna, J. M. Van Baten. "Insights into diffusion of gases in zeolites gained from molecular dynamics simulation". *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 109. 2008. pp. 91-108.
  7. R. Krishna, J. M. Van Baten. "An investigation of the characteristics of Maxwell–Stefan diffusivities of binary mixtures in silica nanopores". *Chemical Engineering Science*. Vol. 64. 2009. pp. 870-882.
  8. W. Zhiqiang, L. Zhiping, W. Wenchuan, X. Nanping. "Diffusion of H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> Through Nanoporous Carbon Membranes". *Chinese journal of chemical engineering*. Vol. 16. 2008. pp. 709-714.
  9. Y. G. Seo, G. H. Kum, N. A. Seaton. "Monte Carlo simulation of transport diffusion in nanoporous carbon membranes". *Journal of Membrane Science*. Vol. 195. 2002. pp. 65-73.
  10. S. De, S. Teitel, Y. Shapir, E. H. Chimowitz. "Monte Carlo Simulation of Fickian diffusion in the critical region". *Journal of Chemical Physics*. Vol. 116. 2002. pp. 3012-3017.
  11. J. M. Zalc, S. C. Reyes, E. Iglesias. "Monte Carlo simulations of surface and gas phase diffusion in complex porous structures". *Chemical Engineering Science*. Vol. 58. 2003. pp. 4605-4617.
  12. T. Duren, S. Jakobtorweihen, F. J. Keil, N. A. Seaton. "Grand canonical molecular dynamics simulations of transport diffusion in geometrically heterogeneous pores". *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol. 5. 2003. pp. 369-375.
  13. R. Krishna, J. M. Van Baten, E. García-Pérez, S. Calero. "Diffusion of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in MFI, CHA and DDR zeolites". *Chemical Physics Letters*. Vol. 429. 2006. pp. 219-224.
  14. L. Song, Z. Sun, L. Duan, J. Gui, G. S. McDougall. "Adsorption and diffusion properties of hydrocarbons in zeolites". *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 104. 2007. pp. 115-128.
  15. G. K. Papadopoulos, D. N. Theodorou. "Simulation studies of methane, carbon dioxide, hydrogen and deuterium in ITQ-1 and NaX zeolites". *Molecular Simulation*. Vol. 35. 2009. pp. 79-89.
  16. R. Krishna, J. M. Van Baten. "Influence of segregated adsorption on mixture diffusion in DDR zeolite". *Chemical Physics Letters*. Vol. 446. 2007. pp. 344-349.
  17. A. I. Skoulidas, D. S. Sholl. "Self-Diffusion and Transport Diffusion of Light Gases in Metal-Organic Framework Materials Assessed Using Molecular Dynamics Simulations". *The Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 109. 2005. pp. 15760-15768.
  18. G. Garberoglio, R. Vallauri. "Adsorption and diffusion of hydrogen and methane in 2D covalent organic frameworks". *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 116. 2008. pp. 540-547.
  19. Z. Mao, S. B. Sinnott. "A Computational Study of Molecular Diffusion and Dynamic Flow through Carbon Nanotubes". *The Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 104. 2000. pp. 4618-4624.
  20. D. Cao, J. Wu. "Self-Diffusion of Methane in Single-Walled Carbon Nanotubes at Sub- and Supercritical Conditions". *Langmuir*. Vol. 20. 2004. pp. 3759-3765.
  21. J. M. D. MacElroy, M. J. Boyle. "Nonequilibrium molecular dynamics simulation of a model carbon membrane separation of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixtures". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 74. 1999. pp. 85-97.
  22. O. E. Haas, J. M. Simon, S. Kjelstrup. "Surface Self-Diffusion and Mean Displacement of Hydrogen on Graphite and a PEM Fuel Cell Catalyst Support". *The Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 113. 2009. pp. 20281-20289.
  23. K. I. Yonemori, A. Takitani, S. Furukawa, T. Nitta, H. Takahashi, M. Nakano. "Non-equilibrium molecular dynamics simulation study on permeation phenomena of LJ particles in slit-shaped membranes with periodic belt-like heterogeneous surfaces". *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 257. 2007. pp. 190-194.
  24. D. Paschek, R. Krishna. "Kinetic Monte Carlo simulations of transport diffusivities of binary mixtures in zeolites". *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol. 3. 2001. pp. 3185-3191.
  25. N. Laloué, C. Laroche, H. Jobic, A. Methivier. "Kinetic Monte Carlo study of binary diffusion in silicalite". *Adsorption*. Vol. 13. 2007. pp. 491-500.
  26. B. Smit, R. Krishna. "Molecular simulations in zeolitic process design". *Chemical Engineering Science*. Vol. 58. 2003. pp. 557-568.
  27. D. Paschek, R. Krishna. "Diffusion of Binary Mixtures in Zeolites: Kinetic Monte Carlo versus Molecular Dynamics Simulations". *Langmuir*. Vol. 17. 2000. pp. 247-254.
  28. M. Rahmati, H. Modarress. "Grand canonical Monte Carlo simulation of isotherm for hydrogen adsorption on nanoporous siliceous zeolites at room temperature".



- Applied Surface Science*. Vol. 255. 2009. pp. 4773-4778.
29. M. Georgakis, G. Stavropoulos, G. P. Sakellariopoulos. "Molecular dynamic study of hydrogen adsorption in carbonaceous microporous materials and the effect of oxygen functional groups". *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 32. 2007. pp. 1999-2004.
  30. M. Georgakis, G. Stavropoulos, G. P. Sakellariopoulos. "Predictions for molecular hydrogen adsorption in microporous carbon via molecular dynamics simulations and a suggestion of a hydrogen storage medium". *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 32. 2007. pp. 3465-3470.
  31. A. F. Voter. "Introduction to the kinetic Monte Carlo method". *Theoretical Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos*. [http://www.ipam.ucla.edu/publications/matut/matut\\_5898\\_preprint.pdf](http://www.ipam.ucla.edu/publications/matut/matut_5898_preprint.pdf). Consultada el 25 de junio de 2009.
  32. N. Laloué, C. Laroche, H. Jobic, A. Méthivier. "Kinetic Monte Carlo study of binary diffusion in silicalite". *Adsorption*. Vol. 13. 2007. pp. 491-500.
  33. A. Ramírez, L. Sierra, M. Mesa, R. Johans. "Simulation of nitrogen adsorption-desorption isotherms: hysteresis as an effect of pore connectivity". *Chemical Engineering Science*. Vol. 60. 2005. pp. 4702-4708.
  34. J. Hoshen, R. Kopelman. "Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm". *Physical Review B*. Vol. 14. 1976. pp. 3438-3445.
  35. D. Stauffer. *Introduction to Percolation Theory*. 1ª ed. Ed. London: Taylor & Francis Group. Londres, Inglaterra. 1985. pp. 11-13, 17, 30-31.
  36. A. Einstein. "On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat". *Annalen der Physik*. Vol. 17. 1905. pp. 549-560.
  37. R. Kimmich. "Strange kinetics, porous media, and NMR". *Chemical Physics*. Vol. 284. 2002. pp. 253-285.
  38. A. Klemm, R. Metzler, R. Kimmich. "Diffusion on random-site percolation clusters: Theory and NMR microscopy experiments with model objects". *Physical Review E*. Vol. 65. 2002. pp. 021112-1-021112-11.
  39. M. J. Saxton. "Anomalous Diffusion Due to Obstacles: A Monte Carlo Study". *Biophysical Journal*. Vol. 66. 1994. pp. 394-401.
  40. Y. Li, G. Farrher, R. Kimmich. "Sub- and superdiffusive molecular displacement laws in disordered porous media probed by nuclear magnetic resonance". *Physical Review E*. Vol. 74. 2006. pp. 066309-1-066309-7.