



Universidad
Internacional
de Andalucía

TÍTULO

ESTUDIO DE LA LÍNEA DE DISOCIACIÓN DEL HIDRATO DE
NITRÓGENO METAESTABLE TIPO SI

AUTOR

Ignacio Sánchez Hernández

Directores	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2025
Instituciones	Dr. Jesús Algaba Fernández; Miguel Ángel González González
Curso	Universidad Internacional de Andalucía; Universidad de Huelva
©	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2024/25)</i>
©	Ignacio Sánchez Hernández
Fecha documento	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
	2025



Universidad
Internacional
de Andalucía

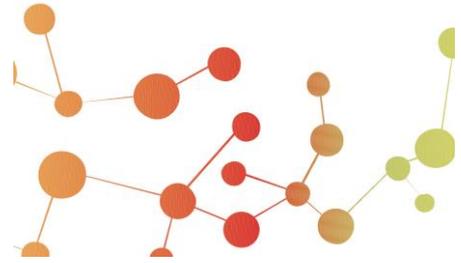


**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



ESTUDIO DE LA LÍNEA DE DISOCIACIÓN DEL HIDRATO DE NITRÓGENO METAESTABLE TIPO sI

Ignacio Sánchez Hernández

Trabajo entregado para la obtención del grado de Master en
Simulación molecular

07 / 2025

Directores:

Jesús Algaba Fernández

Miguel Ángel González González

RESUMEN

Este Trabajo Fin de Máster se ha desarrollado bajo la tutela de los profesores Jesús Algaba Fernández y Miguel Ángel González González en un cluster del Grupo de Investigación de Física de Líquidos Complejos (FILICO) y ha consistido en el estudio mediante simulaciones moleculares de la línea de disociación del hidrato de nitrógeno tipo sI, una fase metaestable relevante en condiciones de alta presión. Se han empleado modelos moleculares avanzados como TIP4P/Ice para el agua y TraPPE-N₂ para el nitrógeno, permitiendo simular con realismo las interacciones intermoleculares del sistema. Las simulaciones se llevaron a cabo en el colectivo isotérmico-isobárico utilizando el paquete de simulación GROMACS y la técnica de coexistencia directa, explorando presiones entre 1500 y 4500 bar y un amplio rango de temperaturas para identificar los puntos de equilibrio trifásico. El análisis del sistema se realizó a través la visualización en VMD del sistema, los perfiles de densidad y de la evolución de la energía potencial, herramientas que permitieron distinguir entre comportamientos de cristalización, fusión y equilibrio. Con base en estos análisis, se construyó la línea de coexistencia trifásica que separa las regiones de estabilidad del hidrato respecto al agua líquida y al nitrógeno gaseoso. La comparación de los resultados obtenidos con datos experimentales de la literatura. La comparación de los resultados obtenidos en este trabajo sobre la línea de disociación del hidrato de nitrógeno tipo sI, con datos experimentales de la línea de disociación del hidrato de nitrógeno tipo sII, muestran que ambas estructuras presentan unas condiciones de estabilidad muy parecidas. La simulación predijo una dependencia creciente de la temperatura de disociación con la presión, coincidente con los resultados experimentales. Este trabajo no solo contribuye a la caracterización de un sistema poco explorado como es el hidrato de nitrógeno sI, sino que también valida la combinación de modelos moleculares para futuras simulaciones en condiciones extremas. La limitación principal del estudio fue el coste computacional elevado, lo que impidió una mayor densidad de puntos en el espacio presión-temperatura. Futuros estudios podrán ampliar la cobertura de condiciones y optimizar los modelos empleados para una predicción más precisa de la estabilidad de este tipo de hidratos.

ABSTRACT

This Master's Thesis has been carried out under the supervision of professors Jesús Algaba Fernández and Miguel Ángel González González on a cluster belonging to the Complex Liquid Physics Research Group (FILICO), and it consists of the molecular simulation study of the dissociation line of the sl-type nitrogen hydrate, a metastable phase relevant under high-pressure conditions. Advanced molecular models such as TIP4P/Ice for water and TraPPE-N₂ for nitrogen were used to realistically represent the intermolecular interactions of the system. Simulations were performed in the NPT ensemble using the GROMACS simulation package and the direct coexistence technique, exploring pressures between 1500 and 4500 bar and a wide range of temperatures to identify the three-phase equilibrium points. The analysis was conducted using VMD visualization, density profiles, and potential energy evolution, tools that allowed the differentiation between crystallization, melting, and equilibrium behaviors. Based on these analyses, the three-phase coexistence line was constructed, separating the stability regions of the hydrate from liquid water and gaseous nitrogen. The comparison between the results obtained in this work for the dissociation line of the sl-type nitrogen hydrate and experimental data reported for the sII-type nitrogen hydrate shows that both structures exhibit very similar stability conditions. The simulations predict an increasing dependence of the dissociation temperature with pressure, in agreement with experimental findings. This study contributes not only to the characterization of a scarcely explored system such as the sl nitrogen hydrate but also validates the combination of molecular models for future simulations under extreme conditions. The main limitation of the study was the high computational cost, which prevented a denser grid of pressure-temperature points. Future studies may extend the range of simulated conditions and improve the accuracy of model predictions for hydrate stability.

ÍNDICE

RESUMEN	3
ABSTRACT	5
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. Hidratos de clatrato.....	9
1.2. Hidratos de nitrógeno.....	12
CAPÍTULO 2. Objetivos.....	15
CAPÍTULO 3. Detalles de la simulación.....	17
3.1 Modelos moleculares	18
3.2 Detalles del programa.....	22
3.2.1 Configuración inicial.....	23
3.2.2 Parámetros del programa.....	25
CAPÍTULO 4. Resultados.....	27
4.1 Técnica de estudio.....	27
4.2 Representación gráfica.....	28
4.3 Perfil de densidad.....	31
4.4 Evolución de la energía potencial.....	36
4.5 Línea de coexistencia trifásica.....	40
CAPÍTULO 5. Conclusiones	45
Referencias.....	47

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Hidratos de clatrato

Los hidratos de clatrato son compuestos cristalinos no estequiométricos formados por una red periódica de moléculas unidas por enlaces de hidrógeno que forman cavidades o jaulas en las que pueden encapsularse pequeñas moléculas en las condiciones termodinámicas adecuadas. Cuando estas estructuras están formadas por agua se denominan comúnmente como hidratos. Estas estructuras actúan como huésped a moléculas tales como el metano (CH_4), el dióxido de carbono (CO_2), el hidrógeno (H_2) o el nitrógeno (N_2). Además de las interacciones dispersivas atractivas y repulsivas, la red también presenta interacciones de enlace de hidrógeno de corto alcance y altamente direccionales, pudiendo formar tres estructuras estables muy estudiadas:

- **sl:** Consiste en una celda unitaria cúbica que contiene 46 moléculas de agua las cuales se encuentran formando un total de 8 cavidades o cajas. Además, estas cajas pueden distribuirse de la siguiente forma: dos pequeñas de tipo 5^{12} y seis grandes de tipo $5^{12}6^2$ (denotadas T y D respectivamente). Esta estructura se forma preferentemente cuando las moléculas huésped son pequeñas, como el metano, etano o dióxido de carbono. Es común en ambientes marinos profundos y depósitos permafrost, donde estas moléculas se encuentran en alta concentración y donde las condiciones de presión y temperatura permiten su estabilización dentro de las cavidades de agua [Sloan & Koh, 2007]. El presente trabajo se centrará en este tipo de estructuras
- **sII:** Esta formación posee una celda unitaria cúbica más grande compuesta por 136 moléculas de agua, que forman 16 cavidades pequeñas del mismo tipo que las que se encuentran en la estructura sl (5^{12}) y 8 cavidades grandes formadas por 12 caras pentagonales y 4 caras hexagonales ($5^{12}6^4$). Esta configuración permite el alojamiento de moléculas más grandes que las de sl, como propano, isobutano o algunos hidrocarburos más pesados. Cuando la molécula es demasiado grande para ser encapsulada por la estructura sl, entonces se forma la sII, pero normalmente solo se llenan las cajas grandes ($5^{12}6^4$), mientras que las pequeñas permanecen vacías. Esto se debe principalmente a que simplemente no caben dentro de las cajas pequeñas. Se forma típicamente en condiciones donde hay mezclas de gases con una fracción significativa de componentes más voluminosos, y es frecuente en procesos industriales de separación de gases [Sloan & Koh, 2007].

- sH: Es la más compleja, presenta simetría hexagonal y contiene 34 moléculas de agua por celda unitaria, organizadas en tres tipos de cavidades: una grande formada por 12 caras pentagonales y 8 hexagonales ($5^{12}6^8$), dos medianas formadas por 3 caras cúbicas, 6 pentagonales y 3 hexagonales ($4^35^66^3$), y tres pequeñas del mismo tipo que las que se encuentran en las estructuras sI y sII (5^{12}). A diferencia de sI y sII, esta estructura requiere habitualmente de un agente estabilizante, como el metano o el hidrógeno, además de una molécula huésped grande como los hidrocarburos pesados (e.g., decano, ciclohexano). Esta estructura se forma en condiciones de alta presión y se ha estudiado principalmente en contextos experimentales y teóricos por su potencial para el almacenamiento de gases energéticos [Ripmeester *et al.*, 1994].

La Figura 1.1 representa los distintos tipos de estructuras que se podrían dar:

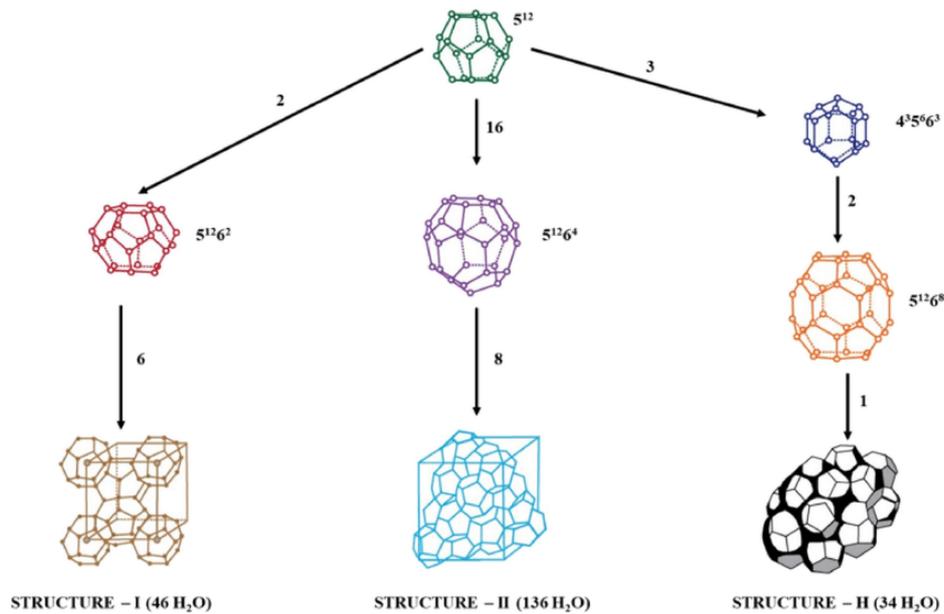


Figura 1.1: Descripción gráfica de las estructuras de hidratos sI, sII y sH respectivamente. Figura tomada de Karaköse, M.; Yücel, Ö., 2024.

Los hidratos de clatrato fueron descubiertos por primera vez en 1810 por Sir Humphry Davy, quien observó la formación de un sólido cristalino al enfriar cloro en presencia de agua. Sin embargo, el interés práctico en estas estructuras no emergió hasta el siglo XX, cuando se observó que obstruían las tuberías de gas natural debido a la formación espontánea de hidratos bajo condiciones de baja temperatura y alta presión [Sloan & Koh, 2007].

En las regiones de permafrost, los hidratos de clatrato se encuentran típicamente a profundidades que varían entre 200 y 900 metros, en capas de sedimentos subyacentes a la zona congelada. Estas formaciones son comunes en áreas como el norte de Siberia, Alaska y Canadá. La estabilidad de estos hidratos depende fuertemente de las temperaturas extremadamente bajas y del confinamiento geológico que ofrece el suelo congelado. En los márgenes continentales sumergidos, los hidratos de gas se forman dentro de lo que se conoce como la Zona de Estabilidad del Hidrato de Gas (GHSZ, por sus siglas en inglés). Esta zona se encuentra a profundidades de entre 300 y 500 metros por debajo del lecho marino, donde las condiciones de presión y temperatura son ideales para la formación de hidratos. Ejemplos bien documentados incluyen el Hydrate Ridge frente a la costa de Oregón y las costas de Japón, India y el Golfo de México. Los depósitos marinos son más extensos y contienen grandes volúmenes de metano, lo que ha despertado el interés por su potencial como recurso energético y su influencia en el cambio climático.

El estudio de los hidratos ha cobrado creciente relevancia en los últimos años debido a su notable capacidad para atrapar y almacenar gases como CH₄, CO₂, H₂ y N₂ en su red cristalina de agua (Ripmeester & Alavi, 2016; Ratcliffe, 2022). Esta propiedad les confiere un potencial significativo como materiales estratégicos en la industria energética, ambiental y del transporte de gases (Brumby *et al.*, 2019; Michalis *et al.*, 2022; Tsimpanogiannis & Economou, 2018; Yi *et al.*, 2019). Por un lado, permiten estudiar fenómenos naturales como el almacenamiento de gas natural en sedimentos oceánicos o en regiones de permafrost, contribuyendo a la comprensión de procesos geológicos y climáticos. Por otro, su uso como vectores de almacenamiento y transporte de gases se perfila como una alternativa sostenible y eficiente frente a tecnologías actuales, con implicaciones positivas tanto económicas como medioambientales. Se espera que la disponibilidad y bajo coste relativo de sus materias primas favorezca el desarrollo de nuevos complejos de almacenamiento, con capacidades comparables o incluso superiores a las infraestructuras convencionales, lo cual podría transformar las cadenas logísticas del sector energético a medio plazo.

Debido a la naturaleza del hidrato podemos encontrar ciertos problemas a la hora de intentar darles una aplicación:

- Cinética lenta de formación: La velocidad de formación de hidratos es baja, lo que limita su aplicación industrial a gran escala.
- Condiciones extremas: Su formación requiere generalmente temperaturas bajas y presiones elevadas, lo que implica costos energéticos significativos en su almacenaje, transporte y manejo.

- Estabilidad y control: Aunque algunos hidratos presentan el fenómeno de auto-preservación (donde una capa de hielo superficial retarda su descomposición al salir de la zona de equilibrio), su estabilidad sigue siendo limitada, lo que dificulta su manipulación en condiciones no controladas.
- Formación indeseada en tuberías: En la industria del gas natural, los hidratos pueden formarse espontáneamente en ductos y causar bloqueos, requiriendo el uso de inhibidores.
- Costos y escalabilidad: La infraestructura necesaria para producir, mantener y utilizar hidratos de forma segura aún no es económicamente competitiva en comparación con tecnologías actuales.

Dado que los experimentos sobre hidratos requieren condiciones controladas de presión y temperatura muy específicas, la simulación molecular se ha convertido en una herramienta clave para su estudio. Permite investigar a nivel atómico la formación de cavidades, estabilidad estructural, mecanismos de encapsulación de gases y transiciones de fase. Softwares especializados en simulación molecular como GROMACS (van der Spoel *et al.*, 2005) permiten simular hidratos en diferentes entornos y evaluar su comportamiento ante variaciones de condiciones externas, lo que facilita el diseño de estrategias para su uso o mitigación [Jacobson *et al.*, 2010].

1.2. Hidratos de nitrógeno

Los hidratos de nitrógeno tienen diversas aplicaciones potenciales. Estudios recientes han demostrado que los hidratos mixtos formados por nitrógeno e hidrógeno pueden servir como sistemas de almacenamiento energético. El nitrógeno actúa como estabilizador de la red de hidrato, permitiendo la incorporación de moléculas de hidrógeno en cavidades pequeñas. Este enfoque podría ofrecer una forma segura y densa de almacenar hidrógeno para aplicaciones energéticas. Además, debido a su capacidad selectiva para alojar moléculas pequeñas, los hidratos de nitrógeno han sido estudiados como medios potenciales para la separación de gases en la industria (Hassanpouryouzband, Yang, Tohidi, Chuvilin, Istomin, Bukhanov, & Cheremisin, 2018). Por ejemplo, podrían emplearse para eliminar nitrógeno de mezclas con metano o para la captura y almacenamiento de CO₂ mediante desplazamiento de gas huésped. También se investigan como posibles agentes para el reemplazo de metano en sedimentos de hidratos, con el objetivo de facilitar la recuperación de gas sin desestabilizar la red de hidratos. Los hidratos de nitrógeno presentan características metaestables que pueden ser útiles para el desarrollo de materiales con liberación controlada de gases. Esto incluye aplicaciones en embalaje alimentario o en entornos industriales donde se requiere

una atmósfera inerte que pueda liberarse de forma gradual. Se ha planteado que la formación y disolución de hidratos de nitrógeno podría aprovecharse en sistemas de refrigeración debido al efecto endotérmico del proceso (Hassanpouryouzband *et al.*, 2018). Aunque esta aplicación se encuentra aún en fase teórica, su investigación continúa en el contexto de tecnologías limpias y sostenibles. Los hidratos de nitrógeno han sido objeto de numerosos estudios por simulación molecular y para entender los mecanismos de nucleación, ocupación de cavidades y comportamiento dinámico bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. Estos estudios son fundamentales para diseñar nuevos materiales y optimizar procesos de almacenamiento y separación de gases [Falenty, Kuhs, & Staykova, 2009].

El tipo más común de hidrato de nitrógeno es el de estructura sII. Su configuración geométrica permite una mayor eficiencia en el alojamiento de moléculas pequeñas como el N_2 , lo que la hace más estable termodinámicamente bajo una amplia gama de condiciones experimentales. Existen numerosos estudios enfocados en la estabilidad de los hidratos sII de nitrógeno. Estos estudios demuestran que debido al tamaño de la molécula de nitrógeno esta tiende a acceder a cavidades de menor tamaño con mayor facilidad. Debido a que el número de cavidades de menor tamaño es mayor en las estructuras sII estas son más comunes que las tipo sI. Además, las cavidades de mayor tamaño de la estructura sII pueden ser también estabilizadas por moléculas de pequeño tamaño como el N_2 o el H_2 debido a la múltiple ocupación de la misma, es decir, existe más de una molécula (2,3 o 4) ocupando estas cavidades de mayor tamaño [Loveday *et al.*, 2001].

Por otra parte, se ha demostrado que también es posible formar hidratos de estructura sI, esta ocurre con menos frecuencia y bajo condiciones experimentales más restrictivas. Existen estudios basados en espectroscopía Raman, simulaciones moleculares y difracción de rayos X han confirmado la existencia de los mismos y algunos estudios han logrado obtenerlos utilizando técnicas de congelación rápida o ambientes altamente controlados en simulaciones moleculares, aunque su estabilidad y condiciones de formación son más restringidas [Mao *et al.*, 2002]. En general, se forman en condiciones de alta presión y baja temperatura, lo que sugiere una preferencia termodinámica por la formación de sII en la mayoría de los entornos experimentales. Sin embargo, también se considera su formación en las etapas iniciales de formación del hidrato de N_2 , es decir, aunque la estructura sII está favorecida termodinámicamente, se considera que la estructura sI está favorecida cinéticamente, actuando como precursor de la estructura sII en las etapas iniciales de formación del hidrato de N_2 .

Las líneas de disociación de los hidratos de clatrato representan los límites termodinámicos de estabilidad entre las fases sólida (hidrato), líquida (agua) y gaseosa (compuesto huésped), bajo condiciones específicas de presión y

temperatura. Estas líneas delimitan la región del diagrama de fases en la que el hidrato es estable y, por tanto, son fundamentales para entender el comportamiento de estos compuestos en entornos tanto naturales como industriales.

Estudios como los de Veluswamy *et al.* (2018) y Sloan & Koh (2008) han demostrado que la predicción precisa de las líneas de disociación permite correlacionar la estabilidad del hidrato con factores estructurales, como el tipo de molécula huésped, la estructura del hidrato (sI, sII o sH) y la presencia de inhibidores o promotores de formación. Asimismo, los métodos computacionales como la dinámica molecular permiten evaluar estas transiciones de fase a escala atómica, contribuyendo a una comprensión más profunda del equilibrio y la cinética de disociación. A lo largo de este trabajo se estudiará la estructura metaestable del hidrato tipo sI del nitrógeno con el fin de encontrar la línea de disociación de tres fases (hidrato sI, agua pura y N₂). Los resultados obtenidos para la línea de disociación del hidrato de N₂ con estructura tipo sI serán comparados con resultados previos, tomados de la literatura, obtenidos para la estructura sII, con el fin de comparar la diferencia de estabilidad entre ambas estructuras.

CAPÍTULO 2. Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster es caracterizar la línea de disociación trifásica del hidrato de nitrógeno tipo sI en estado metaestable, mediante técnicas de simulación molecular. Se busca determinar las condiciones de presión y temperatura que permiten la coexistencia estable de tres fases: hidrato, agua líquida y nitrógeno en fase líquida. Esta línea de disociación define la frontera termodinámica en la que el sistema transita entre la formación y la disolución del hidrato, y representa un parámetro clave para comprender su comportamiento y posibles aplicaciones en contextos industriales o naturales.

Este trabajo parte del interés creciente en el estudio de hidratos de gases como materiales funcionales en almacenamiento energético, transporte de gases o separación de compuestos. El enfoque de simulación molecular adoptado permite observar a escala atómica los mecanismos implicados en la formación o ruptura de la red cristalina del hidrato, algo que sería complejo o inalcanzable mediante técnicas experimentales convencionales.

Para alcanzar el objetivo principal, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Aplicar el método de coexistencia directa para estimar la temperatura de disociación o trifásica (T_3) del hidrato de nitrógeno tipo sI en diferentes condiciones de presión (1500, 2500, 3500 y 4500 bar).
- Evaluar la estabilidad estructural del hidrato a lo largo del tiempo, utilizando para ello diversas herramientas, tales como la visualización de la caja de simulación, la obtención de los perfiles de la densidad del sistema y el análisis del comportamiento de la energía a lo largo de la simulación.
- Analizar la influencia de la presión externa sobre la localización de la T_3 y la cinética de disociación, aportando información útil para la predicción del comportamiento del sistema bajo distintas condiciones termodinámicas.
- Comparar los resultados obtenidos con la línea de disociación del hidrato de nitrógeno cuando este presenta la estructura sII.

A través de este trabajo, se pretende contribuir a la comprensión de los hidratos de nitrógeno tipo sI en régimen metaestable, una fase menos explorada, pero de gran relevancia por su potencial en aplicaciones energéticas y medioambientales dado su implicación en las etapas iniciales de formación del hidrato tipo sII de nitrógeno. La caracterización detallada de su comportamiento bajo distintas condiciones proporciona una base sólida para el desarrollo de modelos predictivos, la optimización de procesos industriales o el diseño de estrategias de captura y almacenamiento de gases.

CAPÍTULO 3. Detalles de la simulación

En la simulación molecular existen dos enfoques principales: la dinámica molecular (MD) y el método de Monte Carlo (MC). Ambos buscan estudiar sistemas a nivel atómico, pero lo hacen mediante estrategias diferentes. La dinámica molecular se basa en la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton, permitiendo seguir la evolución temporal de cada partícula en el sistema. Esto significa que, además de obtener configuraciones del sistema, se accede a información temporal detallada como trayectorias, velocidades, colisiones y mecanismos de transición entre estados. Esto convierte a la MD en una herramienta ideal para estudiar procesos dinámicos como la difusión molecular, el transporte de iones, o la propagación de ondas térmicas.

El presente trabajo se ha desarrollado siguiendo el modelo de dinámica molecular. Existen diversos paquetes de simulación que puede utilizarse para estudiar sistemas por este método. El paquete escogido para ello durante este trabajo ha sido el que se conoce como GROMACS [Van der Spoel *et al.*, 2005].

GROMACS (GRONingen MACHine for Chemical Simulations) es un paquete de simulación molecular de código abierto ampliamente utilizado en el estudio de biomoléculas, polímeros, membranas y sistemas complejos. Es conocido por su alta eficiencia computacional y su capacidad para escalar desde ordenadores personales hasta supercomputadoras. GROMACS permite realizar simulaciones en los colectivos *NVT*, *NPT* o *NVE*, con algoritmos optimizados para dinámica molecular clásica. El sistema se actualiza constantemente implementando mejoras respecto de las versiones anteriores gracias a la optimización del sistema lo que permite aprovechar la misma capacidad computacional para simulaciones más complejas y realistas. La versión proporcionada por la Universidad de Huelva para este estudio ha sido la 2016.5.

La versión 2016.5 de GROMACS representó una actualización importante centrada en mejorar la estabilidad y la eficiencia. Entre sus mejoras se encuentran correcciones para sistemas con geometría triclinica, una gestión más precisa del balance de carga en simulaciones con GPU, y optimizaciones en herramientas de análisis como ``gmx grompp`` (prepara archivos de entrada para la simulación), ``gmx genion`` (añade iones a una solución para neutralizar la carga o ajustar la concentración iónica) y ``gmx check`` (verifica la integridad y consistencia de archivos de simulación). Asimismo, se introdujeron mejoras en la precisión de las restricciones y en el manejo de sistemas complejos con múltiples fases. La versión 2016.5 también incluyó todas las correcciones acumuladas de versiones anteriores, garantizando una base estable para trabajos científicos rigurosos. Debido a estas

características, esta versión sigue siendo utilizada en entornos donde la validación previa de modelos con versiones específicas es esencial [GROMACS Team, 2018].

3.1 Modelos moleculares

El sistema objeto de estudio en este trabajo está compuesto por tres fases distintas: un hidrato de nitrógeno con estructura *sl*, una fase acuosa y una fase pura de N_2 . Para representar de forma precisa el comportamiento del sistema en las condiciones de presión y temperatura seleccionadas, se ha hecho uso de modelos específicos para cada componente (N_2 y agua). En concreto, el modelo TIP4P/Ice se ha utilizado para describir el agua que conforma la red de hidrato y fase acuosa, dada su reconocida capacidad para reproducir propiedades termodinámicas del hielo y, en general, de las formas sólidas del agua, de manera precisa. Por su parte, el nitrógeno molecular ha sido modelado mediante el potencial TraPPE- N_2 , ampliamente validado en estudios previos para simular gases ligeros y su comportamiento en fases densas o confinadas.

Para describir las interacciones entre las especies del sistema, se han empleado potenciales de tipo Lennard-Jones para modelar las fuerzas dispersivas atractivas y repulsivas, así como el potencial de Coulomb para las interacciones electrostáticas entre partícula y centros de interacción. Estos potenciales permiten capturar tanto las contribuciones a corta distancia como las interacciones de largo alcance que definen la estabilidad de las fases bajo estudio, con especial interés en la fase hidrato. La elección de estos modelos y potenciales se fundamenta en su compatibilidad y precisión comprobada en sistemas multicomponente similares [Jorgensen *et al.*, 1983]. Los siguientes apartados profundizarán en los modelos específicos utilizados:

A) Modelo TIP4P/Ice

La molécula de agua ha sido modelizada en este trabajo utilizando el modelo TIP4P/Ice, un modelo ampliamente aceptado para simular hielo y fases sólidas del agua en simulaciones moleculares. Este modelo presenta una estructura muy realista, capaz de reproducir adecuadamente las propiedades termodinámicas del hielo *Ih* (la más común para el hielo en la naturaleza), aunque su uso se ha extendido a la simulación de estructuras más complejas basadas en redes de agua, como los hidratos. Esta elección se justifica principalmente por su capacidad para reproducir con alta fidelidad las propiedades del agua en estado sólido, incluyendo la temperatura de fusión del hielo *Ih* y la línea de disociación de diversos hidratos incluyendo al hidrato de nitrógeno (Algaba, Blazquez, Míguez, Conde, & Blas, 2024; Algaba, Torrejón, & Blas, 2023), y por presentar un equilibrio adecuado entre

realismo físico y eficiencia computacional [Abascal, Sanz, García Fernández y Vega, 2005].

El modelo TIP4P/Ice está constituido por cuatro sitios de interacción: dos cargas positivas localizadas en los átomos de hidrógeno, un sitio de interacción Lennard-Jones en el átomo de oxígeno, y una carga negativa situada en un sitio M, que se localiza a lo largo de la bisectriz del ángulo H–O–H, desplazada ligeramente desde el oxígeno. Esta configuración permite representar el carácter dipolar de la molécula de agua con mayor precisión que modelos más simples, lo cual es esencial para la correcta reproducción de las propiedades estructurales y de fase del hielo. La Figura 3.1.1. muestra una representación del modelo de agua TIP4P/Ice.

A diferencia de modelos como TIP3P o SPC, el TIP4P/Ice se ha diseñado específicamente para maximizar la coincidencia entre las propiedades simuladas y experimentales del hielo, en lugar del agua líquida. Es un modelo rígido y no polarizable, en el que las longitudes de enlace y ángulos entre átomos se mantienen constantes durante la simulación. Entre las propiedades que reproduce con mayor precisión se incluyen el punto de fusión, la densidad del hielo a 0 °C, el calor latente de fusión y el diagrama de fases del agua sólida [Abascal & Vega, 2005]. Además, al tratarse de un modelo rígido permite reducir el coste computacional al no tenerse en cuenta los grados de libertad internos de la molécula de agua.

La elección del modelo TIP4P/Ice en este trabajo se debe a su reconocido rendimiento en simulaciones de sistemas que contienen estructuras sólidas de agua, como los hidratos de clatrato. La formulación precisa del modelo permite estudiar con fiabilidad el comportamiento del agua en condiciones de presión y temperatura que favorecen la formación de hielo e hidratos.

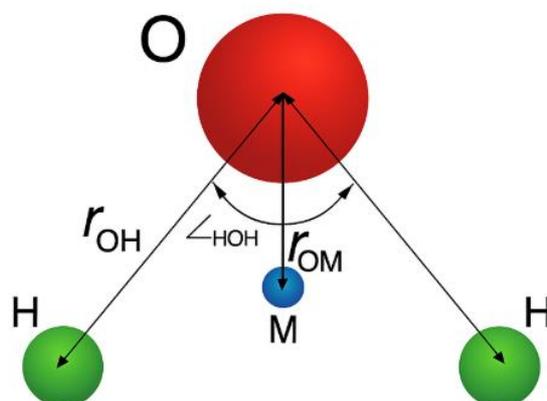


Figura 3.1.1: Esquema del modelo TIP4P/Ice de la molécula de agua donde se muestran todos sus centros de interacción y su geometría.

La Tabla 3.1.1. muestra los parámetros característicos del modelo TIP4P/Ice utilizado para representar la molécula de agua en este trabajo. Este modelo incluye

tres tipos de sitios: el átomo de oxígeno (O), los átomos de hidrógeno (H), y un sitio virtual (M) donde se sitúa la carga negativa para representar con precisión el momento dipolar de la molécula. El único sitio con interacción Lennard-Jones es el oxígeno, mientras que las cargas están distribuidas entre los hidrógenos y el punto M. En este modelo, r_{OH} representa la distancia entre el oxígeno y cada hidrógeno, con un valor de 0.9572 Å; r_{OM} es la distancia entre el oxígeno y el sitio M, de 0.1577 Å; y el ángulo H-O-H ($\angle HOH$) tiene un valor de 104.52° .

Tabla 3.1.1: Parámetros de interacción de no enlace para el modelo TIP4P/Ice.

TIP4P/Ice	ϵ/kB [K]	σ [Å]	q [e]	Masa [g]
O	93.2	3.1668	0.000	15.9994
H	0.0	0.0000	+0.5897	1.0080
M	0.0	0.0000	-1.1794	0.0000

B) Modelo TraPPE-N₂

El nitrógeno molecular ha sido modelizado en este trabajo utilizando el modelo TraPPE-N₂ (Transferable Potentials for Phase Equilibria), una parametrización ampliamente utilizada en simulaciones de equilibrio de fases y propiedades termodinámicas de gases simples. Este modelo fue desarrollado por Potoff y Siepmann en 2001 y está diseñado como una cadena lineal rígida de tres sitios [Potoff & Siepmann, 2001].

La molécula se representa con dos átomos de nitrógeno (N) localizados a una distancia fija de 1.10 Å, cada uno de los cuales actúa como un centro de interacción Lennard-Jones y carga parcial positiva. El tercer sitio, ubicado en el centro de masa de la molécula, contiene una carga negativa sin interacción Lennard-Jones, completando el momento dipolar del sistema. Esta configuración reproduce con fidelidad propiedades termodinámicas clave como el equilibrio líquido-vapor, la densidad de saturación y la energía interna del nitrógeno en fase condensada.

Entre los modelos disponibles para el nitrógeno, TraPPE-N₂ destaca por su capacidad para simular sistemas a presión y temperatura elevadas, por su estabilidad y por su validación frente a datos experimentales. Además, ya ha sido empleado en combinación con el modelo de agua TIP4P/Ice (Abascal *et al.*, 2005) en simulaciones de hidratos de nitrógeno, obteniéndose resultados coherentes con la línea de disociación experimental y las propiedades estructurales del sistema (Algaba *et al.*, 2024).

Gracias a su diseño no polarizable y su eficiencia computacional, el modelo TraPPE-N₂ es especialmente adecuado para estudios a gran escala y simulaciones

de largo tiempo de sistemas que contienen nitrógeno en fases condensadas o confinadas. La Figura 3.1.2 muestra una representación del modelo TraPPE-N₂.

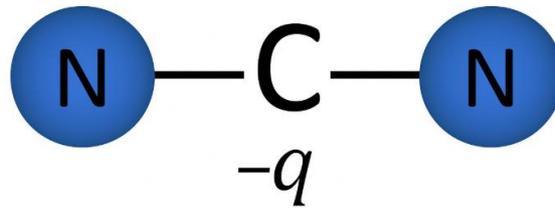


Figura 3.1.2: Esquema del modelo TraPPE-N₂ de la molécula de nitrógeno donde se muestran todos sus centros de interacción y su geometría.

La tabla 3.1.2 recoge los parámetros del modelo TraPPE-N₂ utilizado para representar la molécula de nitrógeno en este trabajo. Este modelo consta de dos átomos de nitrógeno (N) situados a una distancia fija entre ellos y un sitio central de carga (C) en el centro de masa de la molécula:

Tabla 3.1.2: Parámetros de interacción de no enlace para el modelo TraPPE-N₂.

TraPPE-N ₂	ϵ/kB [K]	σ [Å]	q [e]	Masa [g]
N	36.0	3.31	+0.482	14.0067
C	0.0	0.000	-0.964	0.0000

C) Interacciones cruzadas

Las interacciones intermoleculares entre los centros de interacción de dos moléculas distintas se consideran a través del potencial de interacción de Lennard-Jones para describir las fuerzas dispersivas y de repulsión de tipo van der Waals, y del potencial de Coulomb para modelar las interacciones electrostáticas.

Para las interacciones intermoleculares entre los diferentes centros de interacción pertenecientes al mismo tipo de molécula, es decir, las interacciones agua-agua o N₂-N₂, se ha utilizado el potencial general de interacción dado por:

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.1.1)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los sitios de interacción i y j , σ_{ij} es el diámetro efectivo de interacción, y ϵ_{ij} es la profundidad del pozo de energía. Los valores de σ y ϵ para cada tipo de sitio se definen en las secciones correspondientes al modelo TIP4P/Ice (para el agua) y al modelo TraPPE-N₂ (para el nitrógeno). Dado que cada molécula solo presenta un único sitio de interacción Lennard-Jones, no es necesario aplicar reglas de combinado entre las interacciones tipo agua-agua o N₂-N₂.

En las interacciones entre centros de interacción pertenecientes a especies diferentes (interacciones agua-N₂), se han aplicado las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot para las interacciones dispersivas (ecuaciones 3.1.2 y 3.1.3), con una modificación en la ecuación 3.1.3. Estas reglas se expresan como:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (3.1.2)$$

$$\varepsilon_{ij} = \xi_{ij} (\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (3.1.3)$$

Donde ε_{ij} es el parámetro de energía de Lennard-Jones para la interacción entre átomos de O y N, y ξ_{ij} es un factor de corrección introducido para mejorar la precisión. Según Torrejón *et al.* (2024) y Algaba *et al.* (2023), un valor de $\xi = 1.15$ permite obtener una concordancia óptima con las temperaturas de disociación experimentales para los hidratos de nitrógeno. Este enfoque fue adoptado tanto en los estudios mencionados como en el presente trabajo para determinar la línea de disociación del hidrato de nitrógeno en excelente acuerdo con los resultados experimentales reportados previamente en la literatura.

De este modo, se permite calcular interacciones cruzadas entre los sitios tipo O, H y M del agua y los sitios N y C del nitrógeno, asegurando la consistencia termodinámica del sistema mixto.

3.2 Detalles del programa

Como se ha mencionado previamente, para realizar las simulaciones presentadas en este trabajo se ha empleado el programa GROMACS (versión 2016.5), una herramienta de alto rendimiento para simulaciones de dinámica molecular que permite modelar sistemas con miles de moléculas mediante computación paralela sobre CPUs y GPUs (Abraham *et al.*, 2015).

- En primer lugar, el archivo de topología (`.top`) contiene la descripción completa del sistema a nivel molecular. Este archivo incluye la definición de las moléculas presentes, sus parámetros interatómicos (como los ángulos, enlaces, cargas, parámetros de Lennard-Jones), y la información sobre interacciones no enlazadas.
- En segundo lugar, el archivo de coordenadas (`.gro`) define la posición inicial de cada átomo en el sistema, así como la caja de simulación. Este archivo es esencial para establecer la geometría del sistema y se genera comúnmente a partir de estructuras obtenidas por cristalografía o montajes previos.

- Finalmente, el archivo de parámetros de simulación (`.mdp`) especifica las condiciones bajo las cuales se ejecutará la dinámica molecular. Entre sus parámetros clave se incluyen el tipo de integrador, el paso de integración, la duración de la simulación, el tratamiento de las interacciones electrostáticas y de van der Waals, así como el control de temperatura y presión para definir el colectivo termodinámico (por ejemplo, *NVT*, *NPT*, *NVE*).

La correcta preparación y sincronización de estos tres archivos es indispensable para garantizar la integridad del modelo molecular y la validez de los resultados obtenidos. A continuación, aparecen desarrollados en sus correspondientes apartados la información que compone la base de las simulaciones realizadas.

3.2.1 Configuración inicial

La configuración inicial del sistema empleado en este estudio ha sido diseñada con el objetivo de representar la coexistencia de tres fases: un hidrato de nitrógeno tipo sl, una disolución acuosa, y una fase de nitrógeno molecular. La estructura cristalina del hidrato se basa en la celda unidad tipo sl, caracterizada por una simetría cúbica (grupo espacial $Pm\bar{3}n$) y compuesta por 46 moléculas de agua formando ocho cavidades: seis grandes de tipo $5^{12}6^2$ (tipo T) y dos pequeñas de tipo 5^{12} (tipo D). Las cavidades T tienen un radio medio de aproximadamente 4.33 Å, mientras que las cavidades D poseen un radio medio de 3.95 Å. La celda unidad se replicó 3 veces en las tres direcciones del espacio (x , y , z), generando un sistema inicial con 27 celdas unidad y un total de 1242 moléculas de agua y 216 de N_2 conformando la fase de hidrato. El hidrato aparece representado en la Figura 3.2.1.1.

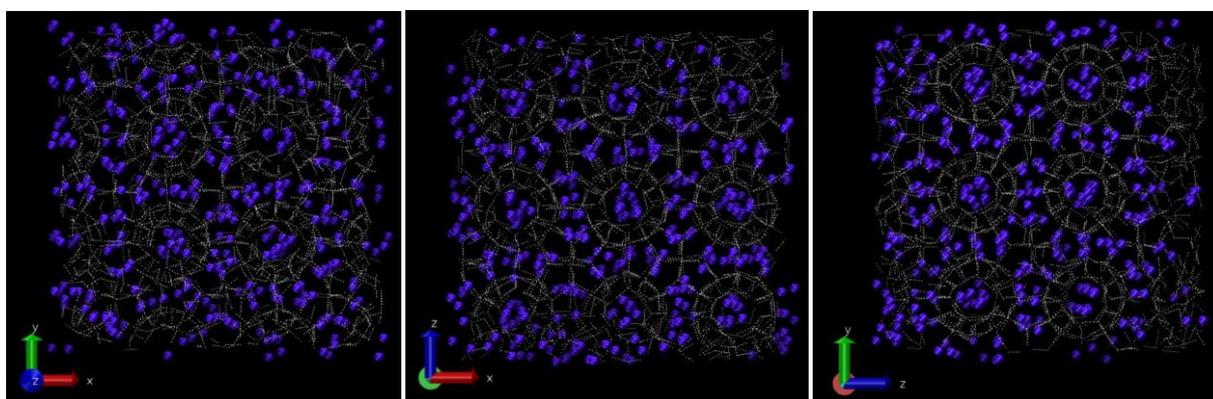
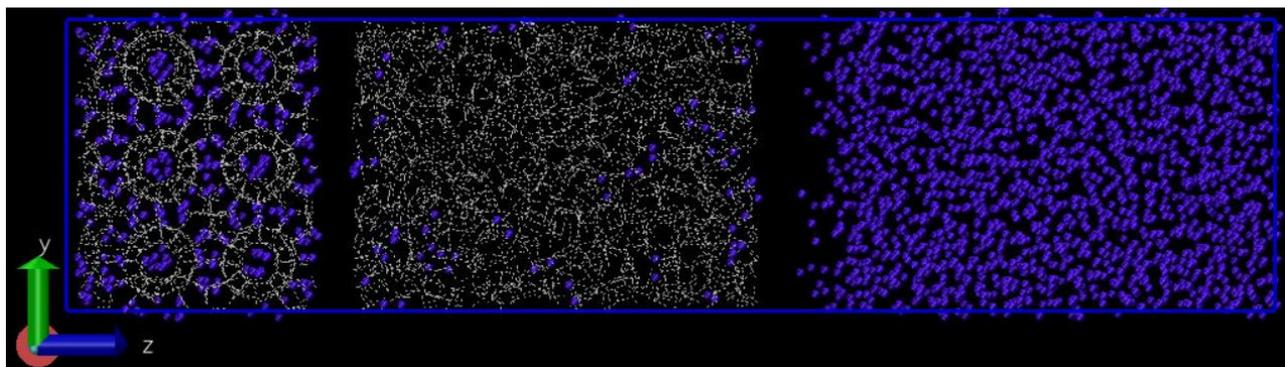


Figura 3.2.1.1: Proyecciones de la configuración inicial del hidrato de N_2 utilizado en nuestras simulaciones (a) x - y , (b) x - z y (c) y - z . Esta configuración está compuesta por 1242 moléculas de agua (representados en enlaces de hidrógeno) y 216 moléculas de N_2 ocupando todas las cavidades (azul).

La ocupación de cavidades del hidrato se realizó con 216 moléculas de nitrógeno, correspondiente a una ocupación completa de las cavidades disponibles en la red (8 cavidades por celda unidad \times 27 celdas). La estructura fue desarrollada conforme al procedimiento descrito por Algaba *et al.* (2024). El posicionamiento de los átomos de hidrógeno en la red de agua del hidrato, que habitualmente presenta desorden protónico, se asumió conforme a un algoritmo de desorden basado en las reglas de Bernal-Fowler para garantizar la neutralidad dipolar.

La caja de simulación se completa con una fase de agua líquida compuesta por 2482 moléculas de agua, en la que se encuentran disueltas ciertas moléculas de nitrógeno, así como una fase pura de nitrógeno con 1000 moléculas distribuidas libremente. Las dimensiones iniciales de la caja son $3.61 \times 3.59 \times 14.82$ nm, lo que permite acomodar adecuadamente las tres fases sin interacciones artificiales indeseadas debidas a las condiciones periódicas. La fase inicial acuosa contiene un pequeño número de moléculas de nitrógeno para aumentar la estabilidad del hidrato al comienzo de la simulación. Esto ocurre porque la forma más rápida de alcanzar la solubilidad de equilibrio en la fase acuosa es que parte del hidrato funda, liberando tanto agua como nitrógeno a esta fase. Para evitar esto, se coloca inicialmente un pequeño número de moléculas de nitrógeno (≈ 50), esto evita que el hidrato funda al inicio de la simulación y ayuda al sistema a alcanzar antes la solubilidad de equilibrio.

La configuración inicial completa contiene la disposición ordenada del hidrato a la izquierda, la fase líquida acuosa en el centro y la líquida del nitrógeno a la derecha como se muestra la Figura 3.2.1.2.



Hidrato sl

H₂O + N₂

N₂

Figura 3.2.1.2: Configuración inicial de la caja de simulación molecular formada por una fase de agua líquida pura rodeada a su izquierda por una fase de hidrato de N₂ y a su derecha por una fase de moléculas de N₂ en estado líquido. Las moléculas de H₂O se representan como puentes de hidrógeno en blanco y las moléculas de N₂ en azul.

3.2.2 Parámetros del programa

Todas las simulaciones de dinámica molecular (MD) fueron llevadas a cabo en el colectivo isotermo-isobárico *NPT* usando GROMACS (versión 2016.5) (Abraham *et al.*, 2015), explorando las isobaras de 1500, 2500, 3500 y 4500 bar, y un rango de temperaturas comprendido entre 290 y 320 K para cada una de las presiones. La elección del colectivo *NPT* se justifica por la necesidad de estudiar el equilibrio y la estabilidad de las fases que coexisten en condiciones de presión y temperatura controladas, tal como ocurre en los sistemas de hidratos en equilibrio con fases fluidas. Este conjunto permite la fluctuación del volumen del sistema, lo cual es crucial cuando se quiere modelar el comportamiento realista de materiales bajo presión externa. Es ideal para estudiar sistemas en equilibrio termodinámico a presión constante, evaluar densidades de equilibrio, estudiar transiciones de fase y caracterizar materiales bajo condiciones ambientales típicas.

La temperatura fue controlada utilizando el termostato de "reescalado de velocidades estocástico" o *v-rescale* (Bussi *et al.*, 2007), con un tiempo de relajación de 2 ps. Por su parte, la presión fue mantenida usando el barostato de Parrinello-Rahman (Parrinello y Rahman, 1981), también con un tiempo de acoplamiento de 2 ps y la compresibilidad a lo largo de los ejes será de $4 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$. En este caso, la presión se controló de forma anisotrópica, permitiendo que la caja de simulación fluctuara de forma independiente en las tres direcciones espaciales (*x*, *y*, *z*). Este enfoque es esencial cuando el sistema contiene una fase sólida, como en el caso del hidrato, ya que evita la introducción de tensiones artificiales en su red cristalina. Ambos métodos son ampliamente utilizados en simulaciones donde se busca reproducir con precisión condiciones experimentales y permitir una relajación física realista del sistema.

Se aplicaron condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones espaciales (*pbcr = xyz*). El paso de integración utilizado fue de 2 fs ($dt = 0.002 \text{ ps}$) y el tiempo de simulación varió desde 7 ns (simulaciones cortas en las cuales el sistema colapsa debido a que el hidrato funde y la caja de simulación es incapaz de mantenerse estable hasta los y 625 ns (momento en el cual se da la cristalización de la fase acuosa, aumentando el tamaño de la fase hidrato).

Las interacciones intermoleculares se calcularon como la suma de dos componentes: las interacciones de van der Waals, modeladas mediante el potencial de Lennard-Jones, y las interacciones electrostáticas. Ambas fueron truncadas a un radio de corte de 1.0 nm. Para corregir las contribuciones despreciadas más allá de este cutoff, se aplicó el método Particle Mesh Ewald (PME), que permite recuperar las interacciones de largo alcance electrostáticas, siendo ampliamente reconocido por su precisión en sistemas periódicos con cargas distribuidas (Essmann *et al.*,

1995). No se aplicaron correcciones de largo alcance para las interacciones dispersivas descritas por el potencial de Lennard-Jones.

CAPÍTULO 4. Resultados

En este capítulo se presentan y analizan en detalle los resultados obtenidos a partir de la configuración inicial y los modelos moleculares descritos previamente. El análisis comienza con la interpretación de las imágenes obtenidas mediante el uso del programa VMD y de los perfiles de densidad del sistema simulado en diferentes instantes de tiempo, los cuales proporcionan información sobre la organización espacial y las fases presentes en el sistema. A continuación, se examina la evolución temporal de la energía potencial durante las simulaciones, lo que permite evaluar la estabilidad y el comportamiento dinámico del sistema. Finalmente, se muestra la predicción de la línea de coexistencia trifásica (hidrato–agua líquida–nitrógeno líquido) obtenida mediante simulación molecular y se compara con los valores experimentales disponibles en la literatura, con el objetivo de validar la metodología empleada.

Para llevar a cabo este análisis, se realizaron un total de 17 simulaciones correspondientes a diferentes combinaciones de presión y temperatura. Estas simulaciones se distribuyeron a lo largo de cuatro presiones diferentes (1500, 2500, 3500 y 4500 bar) y cuatro temperaturas (320, 310, 300, y 290 K). Sin embargo, la simulación correspondiente a 3500 bar y 320 K fue descartada antes de su ejecución, ya que, basándose en los resultados previos, se consideró improbable que el sistema alcanzara condiciones de equilibrio a una temperatura tan elevada. Además, tras la finalización de las simulaciones principales, se llevaron a cabo dos simulaciones adicionales en los puntos (2500 bar, 305 K) y (1500 bar, 295 K) con el objetivo de afinar la localización de la línea de coexistencia trifásica. De todos los puntos estudiados, el único que mostró un equilibrio estable entre el hidrato, el agua líquida y el nitrógeno líquido fue el correspondiente a 2500 bar y 305 K, siendo este resultado discutido en profundidad en secciones posteriores del trabajo.

4.1 Técnica de estudio

La estabilidad de los hidratos ha sido ampliamente estudiada mediante enfoques experimentales, teóricos y de simulación molecular. Entre estos, la simulación molecular destaca por su capacidad para explorar el comportamiento microscópico del sistema, permitiendo no solo caracterizar propiedades termodinámicas y de equilibrio de fases, sino también analizar dinámicas de formación y disociación. Para la determinación de la línea de disociación trifásica (hidrato, agua líquida y fase líquida del compuesto huésped), existen diversas metodologías. Entre las más reconocidas se encuentran el método de coexistencia directa y la técnica de solubilidad. En este trabajo, se ha optado por el método de coexistencia directa, dada su aplicabilidad y eficiencia para el tipo de sistema y objetivos planteados.

El método de coexistencia directa consiste en simular un sistema donde coexisten todas las fases relevantes del equilibrio (en nuestro caso hidrato, agua líquida y una fase pura de N₂) en una única caja de simulación. Durante la simulación, se mantiene constante la presión y se realiza un barrido de temperaturas. El criterio interpretativo es sencillo y directo: si el hidrato crece a una determinada temperatura, se concluye que dicha temperatura está por debajo del punto de disociación ($T < T_3$), mientras que, si el hidrato se funde, la temperatura supera el punto de equilibrio ($T > T_3$). Si se realizara una simulación a exactamente la temperatura de equilibrio ($T = T_3$), entonces el hidrato tendría un 50% de probabilidad de fundir o crecer.

Una ventaja fundamental de este enfoque es su naturaleza visual e intuitiva, ya que permite observar la evolución de las fases a lo largo del tiempo sin requerir cálculos termodinámicos complejos. Este método ha sido validado en numerosos estudios, como los de van den Berg *et al.* (2013) para el hidrato de CH₄ y de Míguez *et al.* (2015) para hidratos de CO₂, donde se evidenció que el parámetro de corte de las interacciones de Van der Waals (rc) tiene una influencia significativa en la predicción de la temperatura de disociación (T_3), especialmente en condiciones de baja presión. Cambios en el cutoff pueden modificar T_3 en un rango de hasta 4 K, subrayando la sensibilidad del sistema a las condiciones de simulación.

En términos computacionales, este método también es atractivo ya que no requiere múltiples simulaciones separadas o ajustes complejos de condiciones termodinámicas. La evaluación de la estabilidad del hidrato se realiza directamente a partir de la evolución estructural del sistema, lo cual es especialmente útil cuando se dispone de tiempos limitados para la simulación. Además, permite analizar simultáneamente aspectos dinámicos como la movilidad de la molécula huésped o la estabilidad interfacial, ampliando así su valor como herramienta de investigación molecular.

Los siguientes apartados explican diferentes formas de analizar los resultados obtenidos mediante el método de la coexistencia directa para obtener la línea de disociación del hidrato de N₂ tipo SI y el apartado terminará explicando la línea que se ha obtenido en este caso.

4.2 Representación gráfica

Visual Molecular Dynamics (VMD) es una herramienta ampliamente utilizada en el análisis visual de simulaciones moleculares, permitiendo la inspección detallada de la evolución estructural de sistemas complejos como los hidratos de gas. Una de sus aplicaciones clave en este estudio ha sido la identificación

cualitativa del punto de coexistencia trifásica (hidrato–fase acuosa–fase N₂), a través de la comparación visual de las configuraciones inicial y final de las trayectorias simuladas (Frenkel & Smit, 2001).

Durante las simulaciones, se genera una grabación de la evolución temporal del sistema. En VMD, al observar el estado inicial del sistema, se visualizan claramente las tres fases diferenciadas: una región sólida de hidrato, una región de agua líquida y una fase líquida de N₂ con moléculas distribuidas libremente. Al final de la simulación, la comparación con el estado inicial permite identificar hacia qué tipo de equilibrio ha evolucionado el sistema:

1. Si la estructura del hidrato se mantiene sin cambios significativos y la organización del sistema es similar a la inicial, se concluye que el sistema ha permanecido en equilibrio y, por tanto, se encuentra en condiciones cercanas al punto de coexistencia trifásica. Desafortunadamente, en estos casos no podemos concluir si la temperatura fijada es superior o inferior a la de equilibrio, solo que se encuentra muy próxima a esta. Sería necesario incrementar el tiempo de simulación para que observar la evolución del sistema.

2. Si se observa un aumento del orden estructural del agua y una expansión del volumen ocupado por el hidrato, acompañado de una incorporación progresiva de la molécula huésped en las cavidades de la fase sólida hidrato, se identifica un proceso de cristalización. Esto indica que la temperatura se encuentra por debajo del punto de equilibrio trifásico.

3. Por el contrario, si la fase sólida se descompone y las moléculas inicialmente estructuradas se dispersan de manera desordenada por el sistema, con una expansión considerable de la caja de simulación, se concluye que el sistema ha fundido. Esto sugiere que la temperatura empleada está por encima de la T_3 .

A continuación, aparecen las figuras que representan cada una de las posibilidades comparándola con el estado inicial (Figura 4.2.1). Este caso se ha realizado la comparación de varias temperaturas a 2500 bar de presión ya que en este punto una de las simulaciones ha alcanzado el equilibrio y se comprueba que, pese al paso del tiempo, ninguna de las tres fases varía.

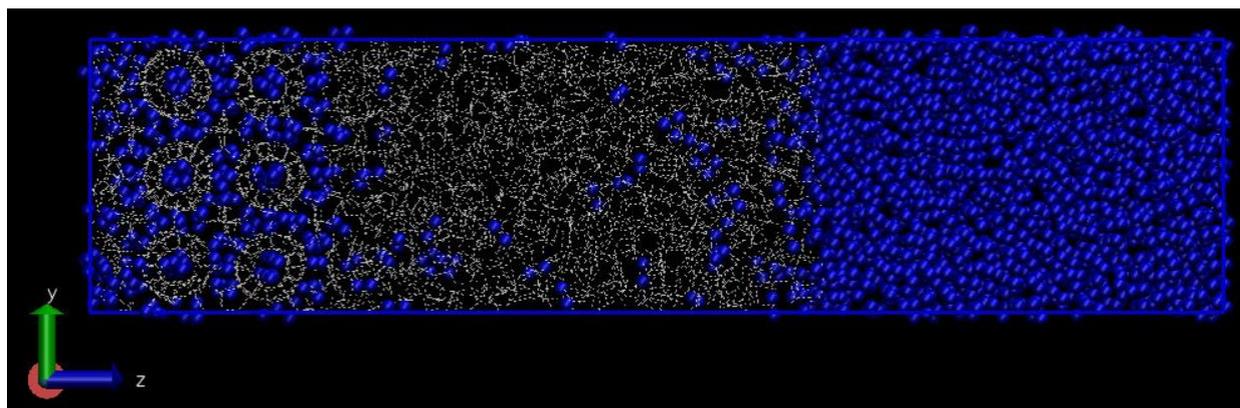


Figura 4.2.1: Configuración inicial de la caja de simulación molecular para todas las simulaciones realizadas. La forman una fase de agua líquida pura rodeada a su izquierda por una fase de hidrato de N_2 y a su derecha por una fase de moléculas de N_2 en estado líquido. Las moléculas de H_2O se representan como puentes de hidrógeno en blanco y las moléculas de N_2 en azul.

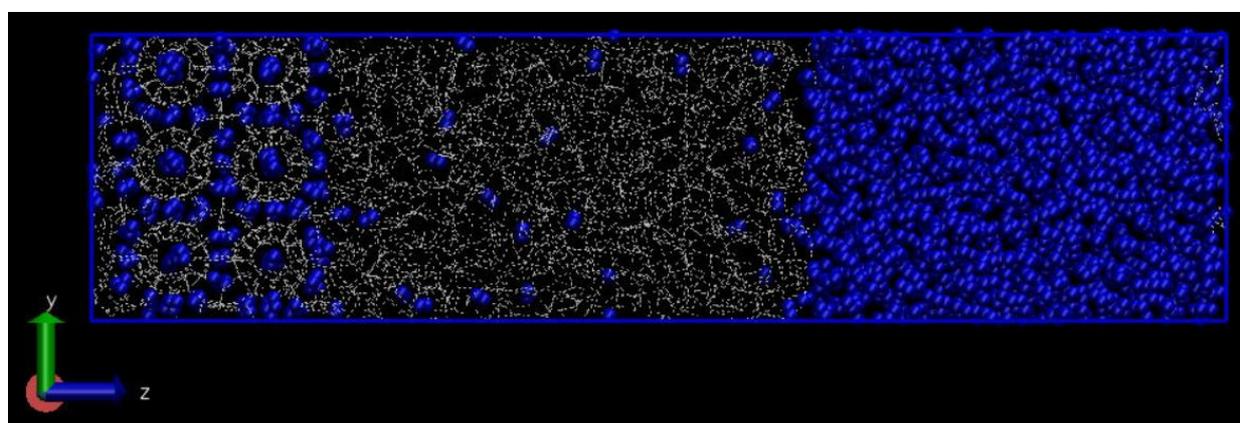


Figura 4.2.2: Configuración final de la caja de simulación molecular para 2500 bar de presión y 305 K donde se demuestra que el sistema se encuentra en equilibrio.

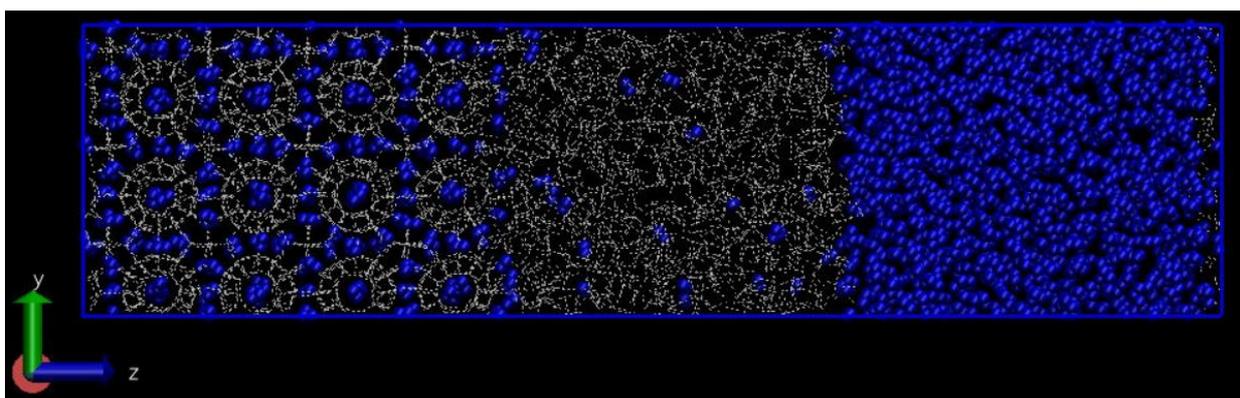


Figura 4.2.3: Configuración final de la caja de simulación molecular para 2500 bar de presión y 290 K donde se demuestra que el sistema cristaliza.

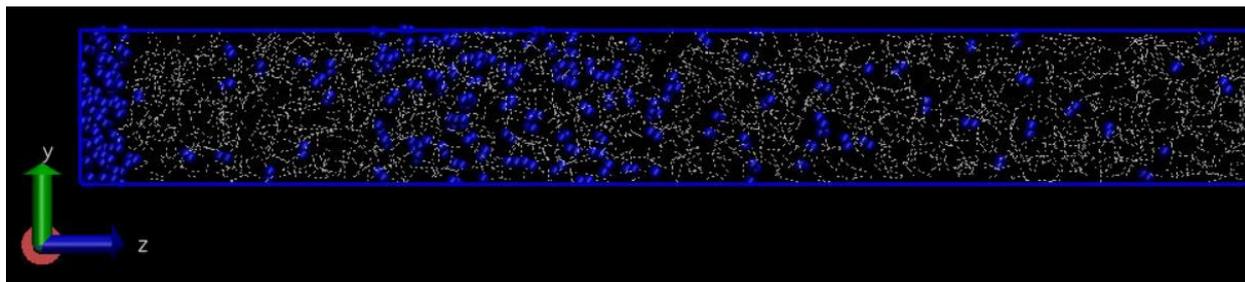


Figura 4.2.4: Configuración final de la caja de simulación molecular para 2500 bar de presión y 310 K donde se demuestra que el sistema funde.

Comparando el estado inicial (Figura 4.2.1) con las demás imágenes podemos determinar que el punto de equilibrio a 2500 bar de presión se encuentra a muy próximo a los 305 K. Esto se comprueba ya que el estado final a 305 K (Figura 4.2.2) es igual al inicial tras 500 ns de simulación. Por otra parte, si la temperatura se encuentra por debajo de los 305 K el sistema cristalizará, algo que queda reflejado muy claramente al simular en la misma presión, pero a 290 K (Figura 4.2.3), donde se comprueba que el hidrato se expande respecto del estado original y comienza a capturar más moléculas de nitrógeno. Por encima de los 305 K el sistema sin duda fundirá, lo que provocará que el hidrato se deforme hasta desaparecer. Esto queda reflejado en la Figura 4.2.4 donde se muestra el final de la simulación a la misma presión y a 310 K. De esta forma, mediante la visualización de la evolución de la fase hidrato mediante VMD es posible determinar si la temperatura fijada es mayor o menor que la temperatura de equilibrio. Un análisis muy similar, pero más riguroso, puede realizarse mediante el uso de los perfiles de la densidad como se explica a continuación.

4.3 Perfil de densidad

En simulaciones de dinámica molecular, el análisis del perfil de densidad constituye una herramienta clave para caracterizar el comportamiento espacial de distintas fases en sistemas multicomponentes. Un perfil de densidad describe cómo varía la densidad local (ρ) de un componente o del sistema completo a lo largo de una dirección determinada de la caja de simulación. En el caso de este trabajo, el análisis del perfil de densidad se ha llevado a cabo en la dirección z, que coincide con la dirección en la que se distribuyen las fases del sistema: el hidrato de nitrógeno, la fase acuosa y la fase de nitrógeno puro.

Para ello, se ha dividido la caja de simulación en 200 segmentos (slabs) de igual grosor, permitiendo un análisis detallado de la variación de densidad a lo largo de esta dimensión. Para un periodo de tiempo determinado de la simulación, se determina el número medio de moléculas en cada slab, y a partir de ahí se calcula la densidad local mediante la siguiente ecuación:

$$\rho(z) = \frac{\langle N(z) \rangle}{V_s} \quad (4.3.1)$$

donde $\langle N(z) \rangle$ es el número promedio de moléculas en un slab centrado en z , y V_s representa el volumen del slab, calculado como el producto del área transversal ($L_x \times L_y$) por el espesor Δz . El espesor Δz se obtiene al dividir la longitud de la caja de simulación a lo largo del eje z (L_z) entre el número de slabs, que en este caso son 200.

Este tipo de análisis permite obtener información crítica para interpretar los procesos de formación y disolución de fases. Por ejemplo, en simulaciones donde se estudia la estabilidad del hidrato, un cambio en la distribución de densidad del agua puede indicar si la red cristalina se mantiene, colapsa o crece. Asimismo, el perfil de densidad del nitrógeno permite evaluar si este entra en las cavidades del hidrato (formación), si sale (disociación), o si permanece distribuido homogéneamente en una región de la caja. Además, comparar los perfiles de densidad en diferentes instantes de la simulación (por ejemplo, en los primeros y últimos 5 ns) permite evaluar si el sistema ha alcanzado un estado de equilibrio o si sigue en evolución dinámica.

El uso del perfil de densidad, tal y como se aplica aquí, está respaldado por numerosas investigaciones previas en dinámica molecular, y su formulación puede encontrarse en manuales y estudios clásicos (Allen & Tildesley, 2017; Frenkel & Smit, 2001). Esta metodología ha demostrado ser eficaz para la caracterización de sistemas con interfaces líquido-líquido, sólido-líquido y líquido-vapor.

A continuación, se representan las gráficas que se han obtenido como resultado de las simulaciones realizadas durante el desarrollo de este trabajo. Las figuras corresponden con las tres posibilidades que pueden darse en el sistema mientras la simulación transcurre: El sistema se encuentra en equilibrio (Figura 4.3.1), el sistema cristaliza (Figura 4.3.2) o el sistema funde (Figura 4.3.3). El objetivo es comprobar las diferencias en cada caso y estudiar como el perfil de densidad permite determinar la línea de disociación. Las figuras se han escogido teniendo en cuenta que cada una representa de la manera más adecuada posibles las situaciones presentadas. Estos perfiles han sido obtenidos promediando los primeros y últimos 5 ns de simulación.

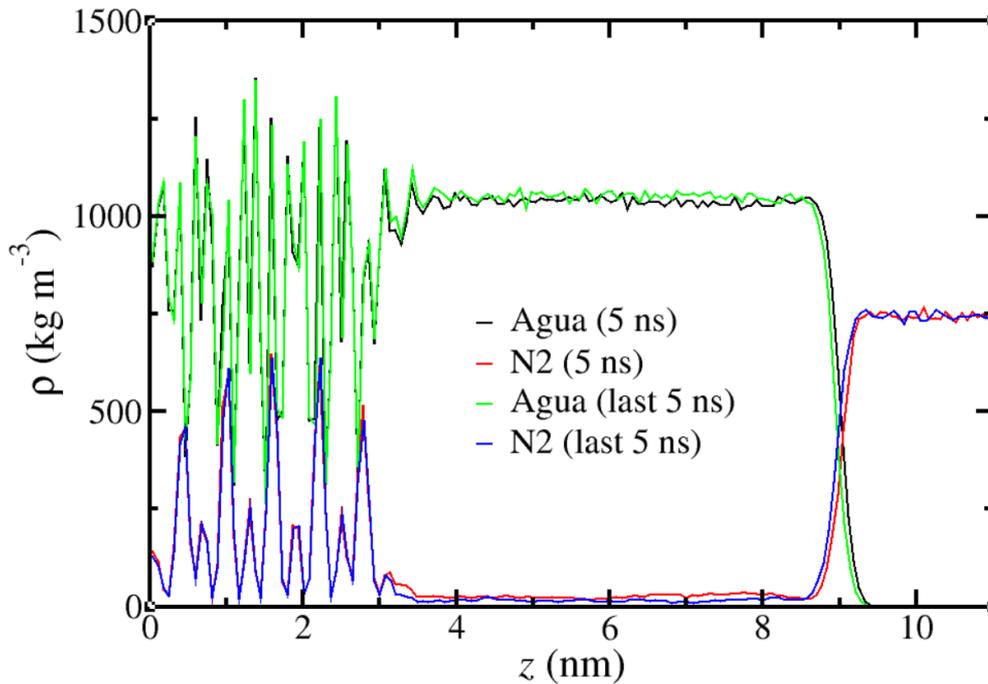


Figura 4.3.1: Perfil de densidad de una simulación en la que coexisten el hidrato de N_2 , una fase de agua pura y nitrógeno líquido a 2500 bar de presión y 305 K.

Observando en detalle la Figura 4.3.1 podemos ver cómo el agua, representada con una línea de color negro (a los 5 ns) y verde (últimos 5 ns), se comporta de forma completamente diferente en las distintas regiones del sistema simulado. En la parte izquierda del perfil, hasta aproximadamente 4 nm, el agua muestra un patrón con picos muy marcados, indicando que las moléculas ocupan posiciones específicas a lo largo de toda la simulación y permanecen prácticamente estáticas. Esto es característico de una fase sólida, y en este caso específico, corresponde al hidrato de nitrógeno de estructura tipo sl.

El nitrógeno (representado en rojo para los primeros 5 ns y azul para los últimos 5 ns) presenta en esta región un comportamiento similar al del agua, aunque con picos menos pronunciados. Esto se debe a que las moléculas de nitrógeno ocupan las cavidades formadas por la estructura cristalina del hidrato, y por tanto también permanecen fijas, contribuyendo a la estabilidad de la fase sólida. Como es esperable, los picos del nitrógeno son más suaves debido a que solo hay una molécula por cavidad.

Entre los 4 y 6 nm los picos de densidad del agua disminuyen significativamente en intensidad, lo cual indica una pérdida del orden cristalino. Esta zona intermedia corresponde a agua líquida donde las moléculas ya no ocupan posiciones fijas. Del mismo modo, la densidad del nitrógeno disminuye marcadamente, indicando que su presencia es prácticamente nula en esta región

debido a la baja solubilidad del N_2 en agua. Esta fase líquida acuosa pura actúa como interfaz entre el hidrato y el nitrógeno.

Finalmente, a partir de los 6.5 nm, se observa una zona dominada por el nitrógeno líquido. En esta región prácticamente no hay agua, lo cual es coherente con su baja solubilidad en N_2 . El nitrógeno alcanza un valor de densidad casi constante cercano a 450 kg/m^3 , lo cual es característico de un líquido comprimido, confirmando que esta región representa la fase fluida rica en nitrógeno.

Este perfil de densidad respalda la coexistencia de tres fases bien diferenciadas: el hidrato de nitrógeno (sólido), fase acuosa y nitrógeno líquido, bajo condiciones de 2500 bar y 305 K. En este caso el sistema se encuentra en equilibrio, lo cual puede comprobarse comparando los valores iniciales del agua y del nitrógeno con los finales correspondientes. En este caso dichos valores son prácticamente iguales demostrando que la simulación no ha variado en su conformación lo más mínimo. Tiempos mayores de simulación serían necesarios para que el sistema evolucione.

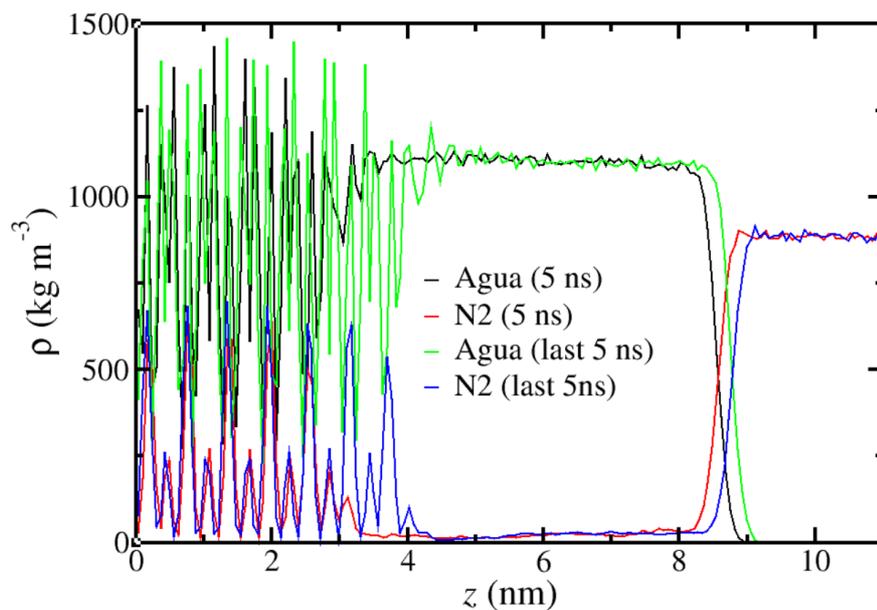


Figura 4.3.2: Perfil de densidad de una simulación en la que coexisten el hidrato de N_2 , una fase de agua pura y nitrógeno líquido a 2500 bar de presión y 290 K.

Comparando el perfil de densidad mostrado en la Figura 4.3.2 con el correspondiente al caso anterior (simulación a 2500 bar y 305 K), se observa una diferencia leve, pero no menos importante, en la evolución del sistema. En la simulación previa, el perfil de densidad del agua se aprecia cambios en la posición de las fases con respecto a la coordenada z , lo que indica que el sistema ha alcanzado un equilibrio termodinámico estable entre el hidrato de N_2 , fase acuosa y el nitrógeno líquido. Esto se debe a que la temperatura simulada debe de estar muy

próxima a la de equilibrio, necesitando tiempos de simulación muy grandes para que finalmente el hidrato funda o cristalice, Por el contrario, en la simulación actual, se detecta un leve desplazamiento hacia la derecha de la región correspondiente al hidrato, lo cual reflejaba un crecimiento del volumen de la fase sólida a lo largo del tiempo, es decir, un proceso de cristalización. Esto se visualiza como un aumento del tamaño de la caja de simulación ya que, como es bien sabido, el agua ocupa más espacio en estado sólido que en líquido.

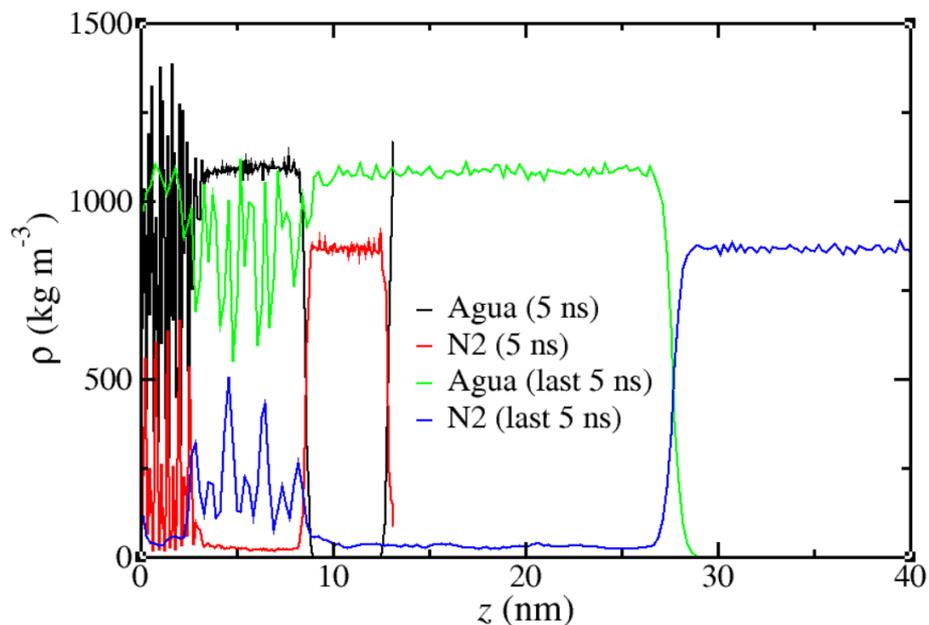


Figura 4.3.3: Perfil de densidad de una simulación en la que coexisten el hidrato de N₂, una fase de agua pura y nitrógeno líquido a 2500 bar de presión y 310 K.

La Figura 4.3.3 muestra un perfil de densidad en el cual, a diferencia de las simulaciones anteriores, el sistema ha experimentado un proceso de fusión. Este fenómeno se evidencia al comparar el comportamiento del agua y del nitrógeno respecto a los perfiles presentados anteriormente. En los primeros 5 ns, el agua presenta una estructura con picos densos y periódicos (línea negra), característicos de una fase sólida ordenada como el hidrato de N₂. Sin embargo, en los últimos 5 ns, dichos picos desaparecen completamente y la densidad del agua se distribuye de forma continua y homogénea en una amplia región espacial, lo que indica que las moléculas han abandonado sus posiciones fijas y se han desordenado, como sucede en una fase líquida.

El cambio más notable respecto a las simulaciones previas es el significativo aumento del tamaño de la caja de simulación en la dirección z, lo cual se refleja directamente en la longitud del eje horizontal. Este fenómeno indica que, al disolverse el hidrato, las moléculas de agua y nitrógeno han incrementado su movilidad y han requerido más espacio para redistribuirse, lo cual genera una inestabilidad en el sistema que puede provocar el colapso de la simulación. En

resumen, la fusión observada en esta simulación es un claro ejemplo de pérdida de la estructura del hidrato bajo condiciones en las que la temperatura supera el umbral de estabilidad del sistema.

4.4 Evolución de la energía potencial

Además del análisis de los perfiles de densidad, el seguimiento de la energía potencial a lo largo de las simulaciones realizadas permite identificar de manera clara la tendencia del sistema ante diferentes condiciones de presión y temperatura. Este análisis es particularmente útil para diferenciar entre los distintos equilibrios termodinámicos posibles en sistemas trifásicos como los considerados en este trabajo.

En general, se observan dos comportamientos bien diferenciados en la evolución temporal de la energía potencial. A temperaturas elevadas la energía potencial del sistema tiende a disminuir en valor absoluto de forma continua hasta que, normalmente, la simulación colapsa. Esta tendencia indica la fusión progresiva del hidrato, lo que da lugar a un estado de equilibrio entre dos fases líquidas: agua líquida y nitrógeno líquido. Este comportamiento se asocia con un aumento del volumen del sistema y la destrucción de los enlaces de hidrógenos que mantienen la estructura sólida del hidrato, lo cual explica porque la energía potencial del sistema se vuelve cada vez más pequeña en valor absoluto, es decir, se vuelve cada vez más positiva.

Por otro lado, a temperaturas más bajas, la energía potencial aumenta en valor absoluto con el tiempo, alcanzando también un valor estable. Esta tendencia refleja la cristalización del sistema, donde el agua líquida se transforma progresivamente en hidrato de nitrógeno, lo cual se manifiesta en un aumento de la densidad local y una reducción de las distancias intermoleculares, incrementando así la energía potencial en valor absoluto debido a la formación de nuevos enlaces de hidrógenos. Este fenómeno ha sido observado de forma consistente en las simulaciones correspondientes a presiones de 4500, 3500, 2500 y 1500 bar y a temperaturas entre 290 y 320 K.

Esta información complementa a la obtenida a partir de los perfiles de densidad, ya que permite no solo confirmar la estabilidad o disolución del hidrato, sino también identificar de forma más precisa el momento en el que el sistema alcanza un estado de equilibrio. A continuación, aparecen las figuras correspondientes a la energía potencial a cada presión y temperatura (Figura 4.4.1: 4500 bar; Figura 4.4.2: 3500 bar; Figura 4.4.3: 2500 bar; Figura 4.4.4: 1500 bar).

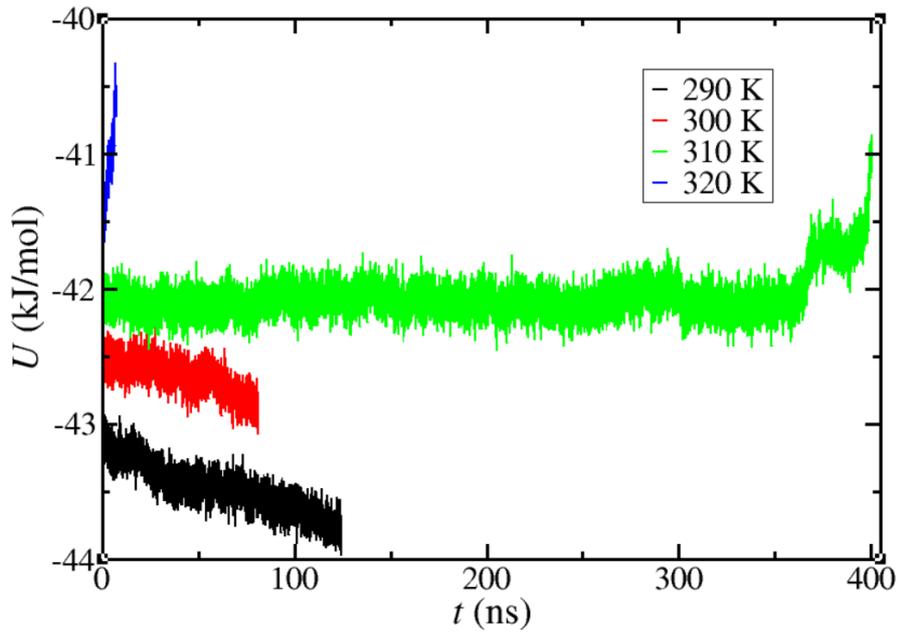


Figura 4.4.1: Evolución de la energía potencial de la configuración inicial a 4500 bar y temperaturas 290, 300, 310 y 320 K. El significado de cada color viene representado en la leyenda.

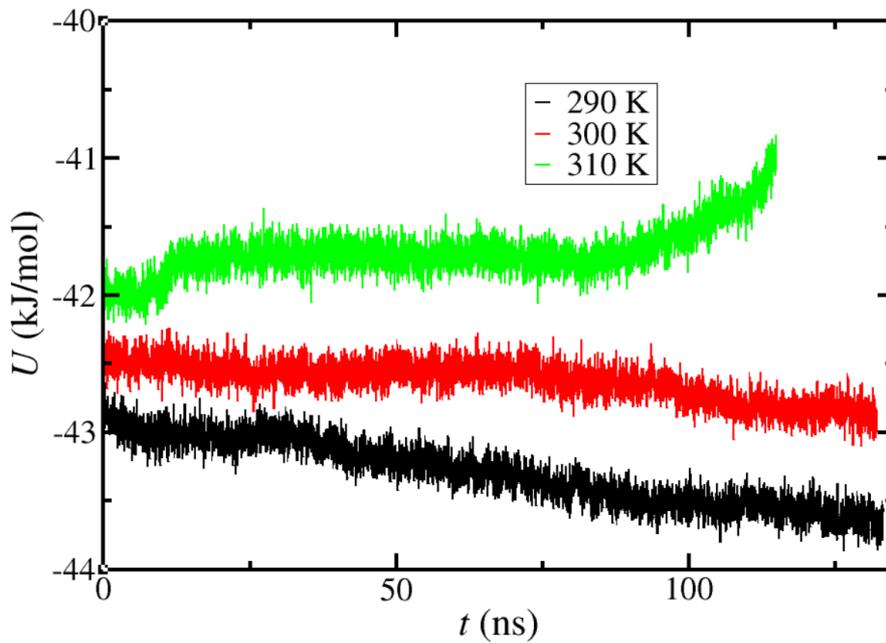


Figura 4.4.2: Evolución de la energía potencial de la configuración inicial a 3500 bar y temperaturas 290, 300 y 310 K. El significado de cada color viene representado en la leyenda.

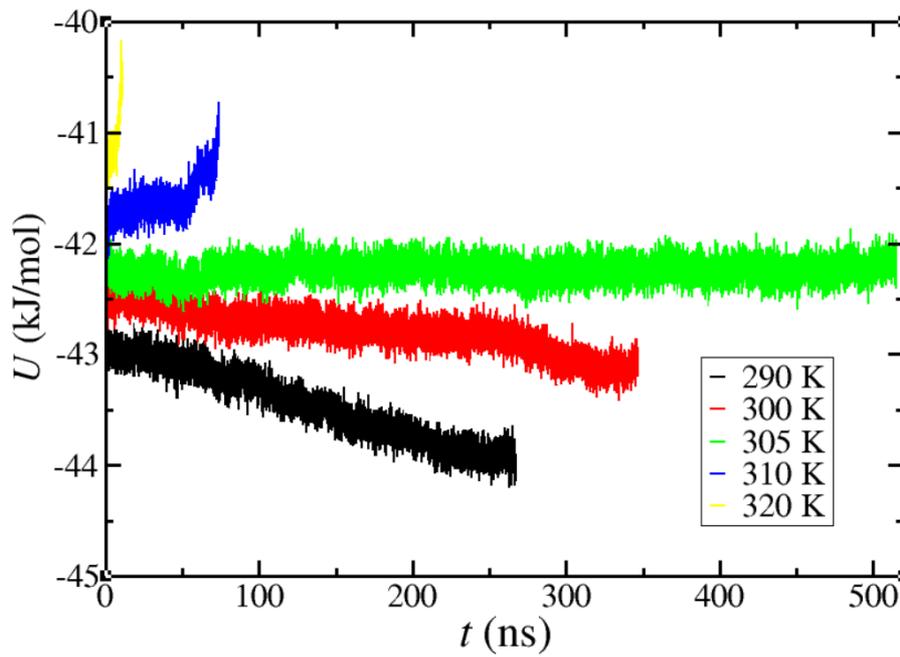


Figura 4.4.3: Evolución de la energía potencial de la configuración inicial a 2500 bar y temperaturas 290, 300, 305, 310 y 320 K. El significado de cada color viene representado en la leyenda.

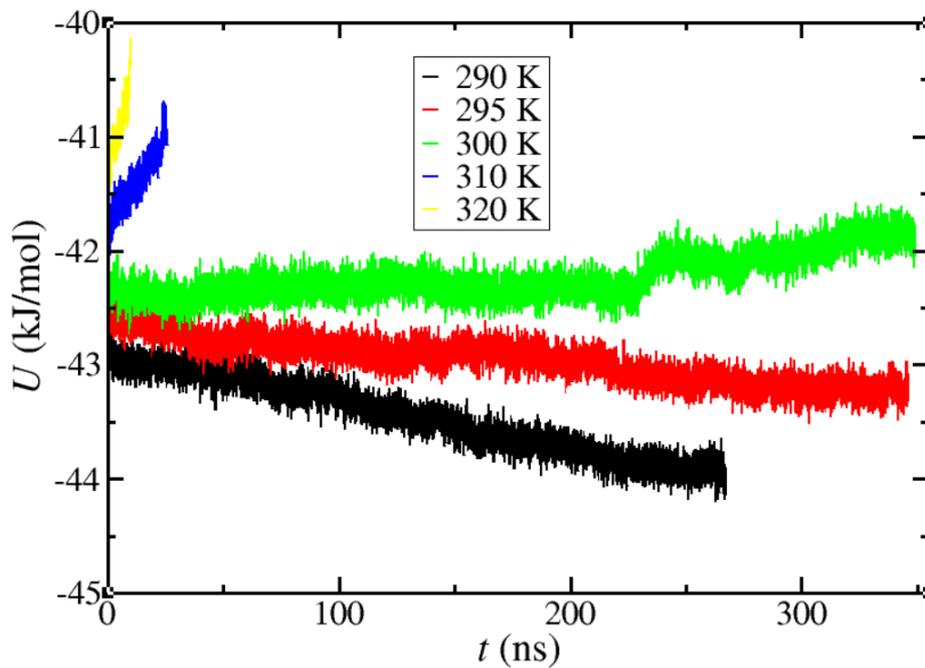


Figura 4.4.4: Evolución de la energía potencial de la configuración inicial a 1500 bar y temperaturas 290, 295, 300, 310 y 320 K. El significado de cada color viene representado en la leyenda.

Las figuras, desde la 4.4.1 hasta la 4.4.4, muestran la evolución de la energía potencial en función del tiempo para las distintas simulaciones realizadas en este trabajo, considerando presiones de 4500, 3500, 2500 y 1500 bar, y un rango de temperaturas entre 290 y 320 K. En todas ellas, se observa que la evolución de la energía potencial permite diferenciar entre los dos equilibrios termodinámicos que pueden establecerse en el sistema: por un lado, el equilibrio entre el hidrato de nitrógeno y el agua líquida (fase sólida-líquida), y por otro, el equilibrio entre agua líquida y nitrógeno en estado líquido (fase líquida-líquida), dependiendo de la temperatura. A altas temperaturas, la energía potencial tiende a incrementarse (en términos de menor valor absoluto), indicando que el sistema ha fundido y que se ha alcanzado un equilibrio líquido-líquido. Por el contrario, a temperaturas bajas, la energía potencial disminuye (en términos de mayor valor absoluto), lo cual es consistente con una mayor organización del sistema y formación de estructuras sólidas, es decir, cristalización del hidrato.

En la Figura 4.4.1 (4500 bar) se observa que a 320 K la energía potencial aumenta bruscamente, lo que indica una disolución inmediata del sistema. A 310 K también se aprecia una tendencia ascendente, aunque más moderada. Por el contrario, a 300 K y especialmente a 290 K, la energía disminuye de forma continua, reflejando la formación progresiva del hidrato y su estabilidad.

La Figura 4.4.2 (3500 bar) muestra un comportamiento similar al caso anterior. A 310 K, la energía potencial crece gradualmente, evidenciando la disolución del hidrato. Mientras tanto, a 300 K la energía decrece gradualmente, lo que implica la cristalización del hidrato de manera lenta. Por último, a 290 K la energía disminuye de forma clara cristalizando rápidamente.

En la Figura 4.4.3 (2500 bar) se evidencia la transición entre fases. A 320 y 310 K el sistema funde, como lo muestra el aumento de energía. A 305 K se observa una estabilidad en la energía potencial, lo que sugiere una condición de equilibrio entre las fases. Como ya se ha mencionado anteriormente, esto se debe a que la temperatura de 305 K debe de estar muy próxima a la temperatura de equilibrio y es necesario más tiempo de simulación para observar la evolución del sistema. A temperaturas más bajas (300 y 290 K), la energía decrece en valor absoluto, lo cual indica formación del hidrato.

Por último, la Figura 4.4.4 (1500 bar) refleja un patrón similar al anterior, aunque sin llegar a detectar el punto de equilibrio. A 320 y 310 K la energía potencial aumenta, representando disolución del hidrato. A 305 K se da un aumento más lento, lo que sugiere que el equilibrio de fases se encuentra cerca, aunque el sistema está fundiendo. En este punto es interesante destacar la lentitud con la que está evolucionando el sistema en comparación con el resto de simulaciones

realizadas. El proceso de fundido de la fase hidrato suele ser rápido, necesitando solo de algunos nanosegundos de simulación para fundir por completo. En este caso, han sido necesarios más de 300 ns, lo que evidencia que esta temperatura está por encima de la de equilibrio, pero se encuentra muy próxima a esta. Entre 300 y 290 K, se aprecia una disminución clara y continua de la energía, lo cual es un indicador inequívoco de la cristalización del sistema.

4.5 Línea de coexistencia trifásica

La línea de coexistencia trifásica representa las condiciones de temperatura y presión en las que coexisten en equilibrio tres fases distintas de una sustancia: en el caso de los hidratos de gas, estas fases suelen ser el hidrato propiamente dicho, una fase acuosa y una fase líquida en la molécula huésped (en este estudio, nitrógeno líquido). Esta línea es fundamental para entender la estabilidad termodinámica de los hidratos, ya que delimita la frontera entre las condiciones en las que el hidrato es estable frente a aquellas en las que se disocia. Determinar con precisión esta línea permite predecir bajo qué condiciones se puede formar o destruir el hidrato, información crucial para aplicaciones industriales y energéticas. En este trabajo, esta línea cobra una vital importancia ya que el objetivo principal es comparar las condiciones de estabilidad del hidrato de N_2 con estructura tipo sI (metaestable pero cinéticamente favorecido) con las condiciones de estabilidad del hidrato de N_2 con estructura tipo sII (favorecido termodinámicamente).

Tal y como se ha comentado anteriormente, tanto el análisis de las imágenes tomadas con VMD y de los perfiles de la densidad como la evolución de la energía potencial permiten identificar los diferentes comportamientos que puede presentar el sistema trifásico inicial (hidrato de N_2 –fase acuosa–nitrógeno líquido) cuando se somete a distintas condiciones de presión y temperatura. Estas herramientas resultan fundamentales para predecir la temperatura de disociación (T_3) a una presión determinada, es decir, la temperatura a la que las tres fases pueden coexistir en equilibrio.

La clave para identificar T_3 radica en observar la evolución de la energía potencial. Cuando el sistema cristaliza, la energía potencial disminuye continuamente en valor absoluto, lo que indica una transición hacia una fase sólida (hidrato). En cambio, cuando el sistema funde, la energía se estabiliza en un valor menos negativo, indicando la descomposición del hidrato y la formación de dos fases fluidas. Entre ambos comportamientos existe un punto intermedio, caracterizado por una energía potencial estable, que indica la coexistencia trifásica. Es importante destacar que esta información podría también obtenerse a partir del análisis con VMD de la evolución de la simulación y de los perfiles de la densidad. Sin embargo, nos centraremos en el análisis de la energía potencial por tratarse de

un método que ya ha sido ampliamente utilizado para estudiar la temperatura de coexistencia trifásica de diversos hidratos.

Tomando como referencia los comentarios realizados sobre las FIGURAS 4.4.1 - 4.4.4 podemos deducir los puntos que determinarán la formación de la línea de coexistencia trifásica. De manera resumida se han tomado los siguientes puntos como las temperaturas de coexistencia trifásica:

- 4500 bar: Se observa cristalización clara si la temperatura es igual o inferior a 300 K, y fusión si es igual o superior a 310 K, obteniéndose por tanto $T_3 \approx 305 \pm 5$ K.
- 3500 bar: Si la temperatura es igual o inferior a 300 K el sistema cristaliza, mientras que si es igual o superior a 310 K se da la fusión. No hay equilibrio claro intermedio, por lo que la T_3 está entre 300 y 310 K, estimándose en $T_3 \approx 305 \pm 5$ K.
- 2500 bar: Si la temperatura es igual o inferior a 300 K el sistema cristaliza y si es igual o superior a 310 K funde; a 305 K la energía se mantiene prácticamente constante, siendo esta la simulación que más tiempo ha aguantado en equilibrio, por tanto, la $T_3 \approx 305 \pm 5$ K.
- 1500 bar: Si la temperatura es igual o inferior a 295 K cristaliza y funde si la temperatura es igual o superior a 300 K. La transición entre comportamientos ocurre entre 295 y 300 K. Por tanto, $T_3 \approx 297.5 \pm 2.5$ K.

Los resultados obtenidos han sido representados en la Figura 4.5.1. donde se muestran juntos con datos experimentales.

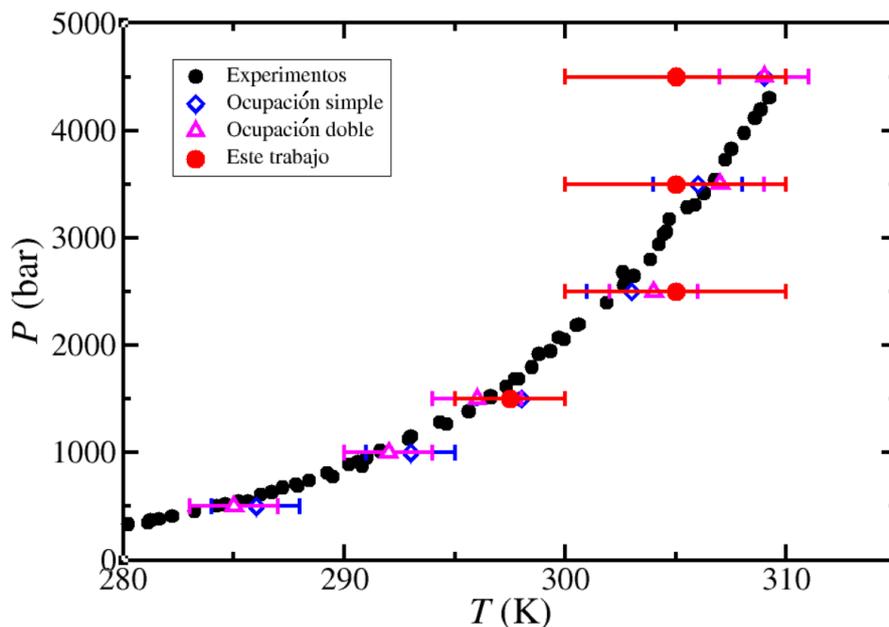


Figura 4.5.1: Comparación de la línea a de coexistencia trifásica o línea de disociación obtenida con simulaciones y datos experimentales de hidratos de N₂ sII. [Jhaveri & Robinson, 1965; Marshall,

Saito, & Kobayashi, 1964; Mohammadi, Tohidi, & Burgass, 2003; Sugahara, Tanaka, Sugahara, & Ohgaki, 2002; van Cleeff & Diepen, 1960].

Además del análisis energético y estructural realizado para determinar la línea de coexistencia trifásica del hidrato de nitrógeno tipo sI, resulta de gran interés comparar los resultados obtenidos mediante simulación con aquellos reportados experimentalmente para el hidrato de nitrógeno tipo sII, que representa la forma estructural más comúnmente observada en condiciones experimentales. Esta comparación, aunque se realice entre dos estructuras diferentes, es clave para validar la metodología adoptada en este trabajo, basada en el uso de los modelos TIP4P/Ice para el agua y TraPPE-N₂ para el nitrógeno. Para ello se utilizará como referencia el artículo de Torrejón *et al.* (2024) y datos experimentales tomados de la literatura. Cabe destacar, que las simulaciones llevadas a cabo por Torrejón y colaboradores fueron realizadas con los mismos modelos moleculares y detalles de simulación que los empleados en este trabajo.

En el artículo científico considerado como referencia, se presentan los valores de temperatura trifásica (T_3) para presiones comprendidas entre 500 y 4500 bar, obtenidos tanto para ocupación simple como doble de las cavidades del hidrato sII. Los resultados muestran una tendencia creciente de T_3 con la presión, con valores que oscilan entre 285 y 309 K. Esta tendencia se encuentra en excelente concordancia con los resultados obtenidos en el presente trabajo, donde, para el hidrato de nitrógeno tipo sI, se han determinado valores de T_3 entre 297.5 y 305 K en el mismo intervalo de presiones. Por ejemplo, a 2500 bar el valor reportado para T_3 es de 303 K (ocupación simple) y 304 K (ocupación doble), muy próximo al valor de 305 K estimado en nuestras simulaciones. Asimismo, a 4500 bar se observa un valor de 309 K en el artículo, en total acuerdo con el valor de 305 K obtenido en este estudio (si consideramos las barras de error). Aunque en algunos puntos las diferencias alcanzan 2–3 K, estas se consideran mínimas teniendo en cuenta que todos los resultados obtenidos por Torrejón y colaboradores, los valores experimentales y los resultados obtenidos en este trabajo son equivalentes dentro de las barras de error. Es decir, aunque el hidrato de N₂ con estructura tipo sI es una fase metaestable, presenta una línea de disociación idéntica a la esperada para la estructura sII, por lo que la diferencia energética entre ambas estructuras debe de ser muy parecida. Además, la estructura tipo sI presenta una celdilla unidad más simple que la sII, esto, sumado a que ambas estructuras presentan prácticamente la misma estabilidad, explicaría porque la estructura tipo sI se forma primero en la fase acuosa, actuando como semilla inicial para la formación de la estructura sII, la cual presenta un mayor grado de complejidad.

Para entender aún mejor la comparación entre los valores simulados en este trabajo y los que se han utilizado como referencia en el artículo científico se presenta

a continuación la tabla 4.5.1, donde se comparan todos los los valores. Tanto en la tabla como en la gráfica aparecen representados los valores de la línea de disociación para el caso en que las cavidades han sido ocupadas por una sola molécula y para el caso en que han sido ocupadas por dos, lo cual no se ha realizado en este trabajo por falta de tiempo.

Cabe destacar que, en el presente trabajo, el tiempo disponible para realizar todas las simulaciones necesarias ha sido insuficiente para reducir las barras de error de los valores de T_3 obtenidos por simulación. No obstante, la comparación muestra que la predicción de la línea de coexistencia trifásica del hidrato de nitrógeno tipo sI se encuentra en excelente concordancia con los valores obtenidos previamente para el hidrato tipo sII, lo que valida la consistencia de los resultados y la idoneidad del enfoque adoptado. Esta coherencia también sugiere que, pese a las diferencias estructurales entre ambas fases, la combinación TIP4P/Ice – TraPPE- N_2 constituye una herramienta eficaz para la simulación de estos sistemas complejos. Futuras investigaciones que incluyan un mayor número de simulaciones y un análisis más fino de la ocupación de cavidades podrían permitir ajustar aún más las predicciones y profundizar en el entendimiento de la estabilidad térmica del hidrato de nitrógeno.

Tabla 4.5.1: Comparación de los puntos de coexistencia trifásica calculados con los correspondientes al artículo científico usado como referencia de Torrejón y colaboradores.

Presión (bar)	T_3 Simulada (K)	T_3 [Torrejón <i>et al.</i>] (K) Ocupación simple	T_3 [Torrejón <i>et al.</i>] (K) Ocupación doble
4500	305±5	309±2	309±2
3500	305±5	306±2	307±2
2500	305±5	303±2	304±2
1500	297.5±2.5	298±2	296±2

CAPÍTULO 5. Conclusiones

En el presente Trabajo Fin de Máster se ha llevado a cabo una caracterización completa de la línea de disociación del hidrato de nitrógeno tipo sI mediante técnicas de simulación molecular. A diferencia de otros estudios centrados en la estructura tipo sII, se ha optado por estudiar el comportamiento termodinámico del hidrato tipo sI, una forma metaestable con cavidades más pequeñas, empleando el modelo TIP4P/Ice para el agua y el modelo TraPPE-N₂ para el nitrógeno. Este enfoque ha permitido predecir, por primera vez mediante simulación molecular directa, la línea de coexistencia trifásica del hidrato de nitrógeno tipo sI en un rango de presiones que va desde 1500 hasta 4500 bar.

Para llevar a cabo este análisis, se han realizado simulaciones en el colectivo *NPT*, explorando un amplio rango de temperaturas para cada presión simulada. Las configuraciones finales se han analizado a través de perfiles de densidad y evolución de la energía potencial, lo que ha permitido diferenciar claramente entre los tres posibles comportamientos del sistema: fusión del hidrato, cristalización de agua en presencia de nitrógeno y coexistencia estable entre agua líquida, hidrato y nitrógeno. Esto ha posibilitado la determinación aproximada de la temperatura de coexistencia trifásica (T_3) para cada presión evaluada.

Los resultados han sido comparados con los obtenidos en estudios experimentales previos para el hidrato de nitrógeno tipo sII. A pesar de las diferencias estructurales entre las fases sI y sII, se ha observado una concordancia cualitativa notable, tanto en la tendencia creciente de T_3 con la presión como en los propios valores de temperatura. En concreto, se ha demostrado que las simulaciones realizadas para la estructura sI predicen valores de temperatura de disociación muy similares a los obtenidos experimentalmente para la estructura sII, con desviaciones que en algunos casos son menores a 5 K. Esta similitud valida completamente la metodología empleada y apoya el uso de modelos moleculares como TIP4P/Ice y TraPPE-N₂ para estudiar la estabilidad de sistemas hidratos de gases.

Cabe destacar que, debido a limitaciones de tiempo y recursos computacionales, no se han podido explorar exhaustivamente todos los puntos del espacio de presiones y temperaturas. Aun así, el punto correspondiente a 2500 bar y 305 K ha mostrado un equilibrio prolongado, convirtiéndose en el caso más representativo de la coexistencia trifásica. Este punto debe de estar muy cercano al valor real de la T_3 ya que, pese al prolongado tiempo de simulación, el sistema no consigue evolucionar, permaneciendo todas las fases estables. Se espera que, con simulaciones adicionales, sea posible refinar aún más la predicción de la línea de

disociación y estudiar otros aspectos relevantes como la influencia de aditivos, la variabilidad estructural y la posible transición entre fases sl y sII.

Este trabajo abre nuevas vías para el estudio de hidratos de gas desde una perspectiva microscópica, y demuestra la viabilidad de utilizar técnicas de simulación molecular para explorar la estabilidad de fases metaestables como el hidrato de nitrógeno tipo sl. En futuras investigaciones, sería interesante extender el análisis a otras estructuras de hidratos de gas, incluir impurezas y validar los resultados mediante simulaciones más largas o metodologías complementarias como la termodinámica de no equilibrio o el análisis espectroscópico computacional.

Referencias

Abascal, J. L. F., & Vega, C. (2005). A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *The Journal of Chemical Physics*, 123*(23), 234505. <https://doi.org/10.1063/1.2121687>

Abascal, J. L. F., Sanz, E., García Fernández, R., & Vega, C. (2005). A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. *The Journal of Chemical Physics*, 122*(23), 234511. <https://doi.org/10.1063/1.1931662>

Abraham, M. J., Murtola, T., Schulz, R., Páll, S., Smith, J. C., Hess, B., & Lindahl, E. (2015). GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, 1–2*, 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>

Algaba, J., Torrejón, M. J., & Blas, F. J. (2023). Dissociation line of the nitrogen hydrate from computer simulation: II. Effect of multiple occupancy. *The Journal of Chemical Physics*, 159*, 224707. <https://doi.org/10.1063/5.0176120>

Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2017). *Computer Simulation of Liquids**. Oxford University Press.

Boswell, R., & Collett, T. S. (2011). Current perspectives on gas hydrate resources. *Energy & Environmental Science*, 4*(4), 1206–1215.

Bussi, G., Donadio, D., & Parrinello, M. (2007). Canonical sampling through velocity rescaling. *Journal of Chemical Physics*, 126*(1), 014101.

Collett, T. S. (2002). Energy resource potential of natural gas hydrates. *AAPG Bulletin*, 86*(11), 1971–1992.

Essmann, U., Perera, L., Berkowitz, M. L., Darden, T., Lee, H., & Pedersen, L. G. (1995). A smooth particle mesh Ewald method. *The Journal of Chemical Physics*, 103(19), 8577–8593. <https://doi.org/10.1063/1.470117>

Falenty, A., Kuhs, W. F., & Genov, G. (2014). Self-preservation phenomenon of gas hydrates. *Journal of Physical Chemistry B*, 118*(33), 9369–9376.

Florusse, L. J., Peters, C. J., Schoonman, J., Hester, K. C., Koh, C. A., Dec, S. F., & Sloan, E. D. (2004). Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate. *Science*, 306*(5695), 469–471.

Frenkel, D., & Smit, B. (2001). **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. Academic Press.

GROMACS Team. (2018). GROMACS 2016.5 Release Notes. <https://manual.gromacs.org/2016.5/release-notes/index.html>

Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1), 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)

Jacobson, L. C., Hujo, W., & Molinero, V. (2010). Thermodynamic stability and growth of guest-free clathrate hydrates: A low-density crystal phase of water. **Journal of the American Chemical Society*, 132*(33), 11806–11811.

Jhaveri, J., & Robinson, D. B. (1965). Hydrates in the methane-nitrogen system. **Canadian Journal of Chemical Engineering*, 43*(2), 75–78.

Karplus, M., & McCammon, J. A. (2002). Molecular dynamics simulations of biomolecules. **Nature Structural Biology*, 9*(9), 646–652.

Kvenvolden, K. A. (1993). Gas hydrates—geological perspective and global change. **Reviews of Geophysics*, 31*(2), 173-187.

Lee, H., Kang, H., & Lee, C. (2005). Experimental verification of methane replacement with carbon dioxide in natural gas hydrates. **Environmental Science & Technology*, 39*(14), 5133–5137.

Marshall, D. R., Saito, S., & Kobayashi, R. (1964). Hydrates at high pressures: Part I. Methane-water, argon-water, and nitrogen-water systems. **AIChE Journal*, 10*(2), 202–205.

Mohammadi, A. H., Tohidi, B., & Burgass, R. W. (2003). Equilibrium data and thermodynamic modeling of nitrogen, oxygen, and air clathrate hydrates. **Journal of Chemical Engineering Data*, 48*(3), 612–616.

Nosé, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **Journal of Chemical Physics*, 81*(1), 511–519.

Parrinello, M., & Rahman, A. (1981). Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. **Journal of Applied Physics*, 52*(12), 7182–7190.

Potoff, J. J., & Siepmann, J. I. (2001). Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. **AIChE Journal*, 47*(7), 1676–1682. <https://doi.org/10.1002/aic.690470719>

Sloan, E. D., & Koh, C. A. (2007). **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. CRC Press.

Sugahara, K., Tanaka, Y., Sugahara, T., & Ohgaki, K. (2002). Thermodynamic stability and structure of nitrogen hydrate crystal. **Journal of Supramolecular Chemistry*, 2*(4), 365–368.

van Cleeff, A., & Diepen, G. A. M. (1960). Gases of nitrogen and oxygen. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 79*(6), 582–586.