



## TÍTULO

**PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE HIDRATOS DE GAS  
UTILIZANDO SIMULACIÓN MOLECULAR**

## AUTOR

**Esteban Acuña Yeomans**

**Esta edición electrónica ha sido realizada en 2020**

**Directores** José Manuel Míguez Díaz ; Paula Gómez Álvarez

**Instituciones** Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva

**Curso** *Máster Universitario en Simulación Molecular (2018/19)*

© Esteban Acuña Yeomans

© De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía

**Fecha**  
**documento** 2019



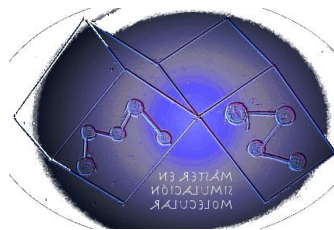
## Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas

Usted es libre de:

- Copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra.

Bajo las condiciones siguientes:

- **Reconocimiento.** Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciadore (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
- **No comercial.** No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
- **Sin obras derivadas.** No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.
- *Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los términos de la licencia de esta obra.*
- *Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor.*
- *Nada en esta licencia menoscaba o restringe los derechos morales del autor.*



---

# Predicción del Comportamiento de Hidratos de gas utilizando Simulación Molecular

---

Alumno:

Esteban Acuña Yeomans

Trabajo entregado para la obtención del grado de Máster en  
SIMULACIÓN MOLECULAR

Directores:

Jose Manuel Míguez Díaz  
Paula Gómez Álvarez

12/2019



# **ÍNDICE**

Resumen.....	1
Abstract.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3 - 6
2. OBJETIVOS.....	7
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA SIMULACIÓN MOLECULAR	
3.1 Introducción.....	8
3.2 Interacciones entre partículas. Campos de fuerzas.....	9 - 12
3.2.1 Interacciones intramoleculares.....	9 - 10
3.2.2 Interacciones intermoleculares.....	10 - 12
3.3 Condiciones de frontera periódicas. Truncamiento del potencial y correcciones de largo alcance.....	12 - 14
3.4 Dinámica Molecular.....	15 - 16
3.4.1 Condiciones iniciales.....	15
3.4.2 Evaluación de las fuerzas intermoleculares.....	16
4. METODOLOGÍA	
4.1 Energía interfacial cristal-fluido. Método del Mold Integration (MI).....	17 - 22
4.2 Modelos moleculares.....	23 - 26
4.3 Detalles de Simulación.....	26 - 31
4.3.1 Configuración inicial.....	26 - 30
4.3.2 Parámetros del programa de Dinámica Molecular GROMACS .....	31
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1 Determinación del radio de corte óptimo ( $r_w^o$ ).....	32 - 41
5.2 Integración Termodinámica.....	42 - 49
5.3 Energía libre interfacial ( $\gamma_{hw}$ ).....	50 - 51
6. CONCLUSIONES.....	52-53
7. REFERENCIAS.....	54 - 55

## RESUMEN

La energía libre interfacial entre un sólido y un fluido ( $\gamma_{cf}$ ) es un parámetro muy relevante en fenómenos como la nucleación o el crecimiento de cristales. Sin embargo, no existen apenas datos reales para esta propiedad para interfases sólido-fluido debido a la gran dificultad que implica medir esta propiedad desde el punto de vista experimental. Así, habitualmente se emplea la técnica de simulación molecular para estudiar esta interfase cristal-fluido donde existen un par de técnicas propuestas recientemente, como el método del Mold Integration (MI), cuya eficacia ya ha sido probada en la interfase hielo-agua. En este Trabajo Fin de Máster se ha aplicado esta novedosa técnica MI para el cálculo de la energía interfacial del hidrato  $\text{CO}_2$  – agua a 400bar y 287 K. La estructura sólida que presentan los hidratos de  $\text{CO}_2$  bajo estas condiciones termodinámicas, conocida como SI, está por formada no sólo por moléculas de agua, a diferencia del hielo, sino también por moléculas de  $\text{CO}_2$  que ocupan las cavidades generadas en esta red cristalina. El agua fue modelizada con el modelo TIP4P/Ice y el  $\text{CO}_2$  por el modelo TraPPE en las simulaciones llevadas a cabo para la realización de este trabajo. La combinación de estos modelos se había mostrado como la más eficaz para describir el equilibrio termodinámico de la coexistencia trifásica de hidrato  $\text{CO}_2$  –  $\text{H}_2\text{O}$  líquido –  $\text{CO}_2$  líquido a las mismas condiciones termodinámicas, tal y como se mostró en un trabajo previo desarrollado por el mismo grupo de investigación (FILICO). El resultado de tensión interfacial ( $\gamma_{hw}$ ) obtenido fue de  $26.5 \pm 0.3 \text{ mJ/m}^2$  muy cercano a los valores experimentales encontrados en bibliografía  $30 \pm 1 \text{ mJ/m}^2$ . A nuestro conocimiento, es la primera vez que se calcula la tensión interfacial de un hidrato mediante simulación molecular lo que pone de manifiesto la dificultad que entraña este trabajo y la eficacia de la técnica Mold Integration para el cálculo de la tensión interfacial sólido-fluido.

**Palabras clave:** Tensión interfacial, Mold Integration, Hidratos  $\text{CO}_2$ , TIP4P/Ice, TraPPE.

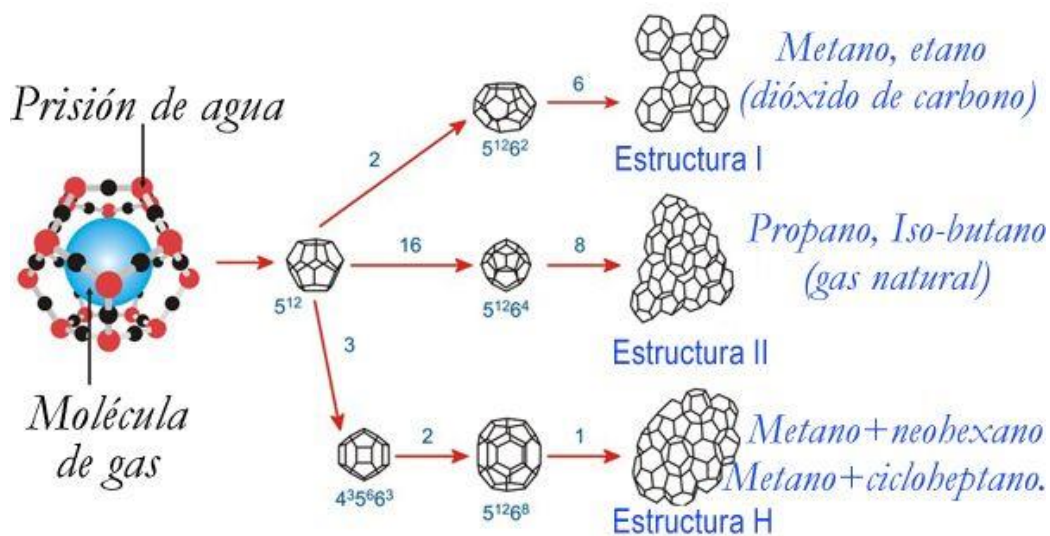
## ABSTRACT

The interfacial free energy between a solid and a fluid ( $\gamma_{cf}$ ) is a highly relevant parameter in phenomena such as crystal nucleation or growth. However, there is a general lack of experimental data of this property for solid-fluid interfaces due to the difficulty inherent in the measuring process. Therefore, molecular simulations have been widely used to study them and a number of techniques have been proposed, such as the Mold Integration method (MI) whose effectiveness has been validated for the ice-water interface. In this end of Master's work, the MI method was used for the calculation of the of the CO<sub>2</sub> hydrate – water interfacial free energy at 400bar and 287K. The solid structure CO<sub>2</sub> hydrates present under these thermodynamic conditions, known as SI, is formed not just by the water molecules but also by the CO<sub>2</sub> molecules occupying the cavities presented in the crystal lattice. During the realization of this work the water was modeled using TIP4P/Ice and the CO<sub>2</sub> was modeled using TraPPE. The combination of these two models has proved effective in describing the thermodynamic equilibrium of the CO<sub>2</sub> hydrate – liquid H<sub>2</sub>O – liquid CO<sub>2</sub> three-phase coexistence under the same conditions, as shown in a previous work by the same research group (FILICO). The value obtained for the surface tension ( $\gamma_{hw}$ ) was  $26.5 \pm 0.3$  mJ/m<sup>2</sup>, which is close to the experimental measurement found in the literature, that is,  $30 \pm 1$  mJ/m<sup>2</sup>. To our knowledge this marks the first time the interfacial tension of a hydrate is calculated using molecular simulations, which evidences both the difficulty inherent in the present work and the effectiveness of the Mold Integration technique in determining solid-fluid interfacial tensions.

**Keywords:** Interfacial tension, Mold integration, CO<sub>2</sub> Hydrates, TIP4P/Ice, TraPPE.

# 1. INTRODUCCIÓN

Los hidratos de gas son compuestos de inclusión cristalina que resultan del enlazado mediante enlaces de hidrógeno de moléculas de agua que encierran moléculas huéspedes relativamente pequeñas como hidrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, metano u otros hidrocarburos de bajo peso molecular. Usualmente éstos se forman y permanecen estables a temperaturas bajas, bastante menores a las ambientales, y a presiones altas, desde unos cuantos a cientos de bares, dependiendo de la molécula huésped.<sup>1</sup> Históricamente, el estudio de los hidratos de gas se ha desarrollado a lo largo de distintas fases, cada una de las cuales se identifica por importantes descubrimientos que motivaron posteriormente los distintos enfoques de los esfuerzos de investigación.



**Figura 1.1.** Tipos de estructuras cristalinas que forman los hidratos de gas en función del tamaño de las moléculas de gas que pueden albergar en su interior. En este trabajo se considera la estructura SI ya que es la red que forman moléculas de H<sub>2</sub>O cuando la molécula invitada es el CO<sub>2</sub>.

Desde su descubrimiento en 1810 hasta principios del siglo XX los hidratos de gas no se consideraron mucho más que una curiosidad científica y los trabajos realizados fueron casi exclusivamente de naturaleza taxonómica. El interés práctico en los hidratos de gas empezó a partir de 1930 cuando se identificó que éstos creaban bloqueos en tuberías de transporte de petróleo y gas natural, aún a temperaturas mayores que el punto de fusión del agua. Las altas presiones necesarias para el transporte por medio de tuberías en combinación con las bajas temperaturas a las que se encontraban expuestas crearon un ambiente ideal para la formación de hidratos, lo cual causó severos problemas como derrames y explosiones. En consecuencia, la importancia de entender los hidratos de



gas fue reconocida por el sector industrial, lo cual dio inicio al estudio moderno de los mismos. Los esfuerzos de la época se enfocaron en determinar las condiciones bajo las cuales éstos se forman, así como maneras de prevenirlo (inhibidores termodinámicos).<sup>2</sup>



**Figura 1.2.** Ejemplo del taponamiento de una tubería por la formación de hidratos de gas.

La siguiente fase comenzó en los años 60 del siglo pasado con el descubrimiento de depósitos inmensos de hidratos de metano en el permafrost y posteriormente en sedimentos oceánicos abisales.<sup>2-5</sup> De acuerdo con la United States Geological Survey (USGS) la cantidad de carbono contenido en hidratos de gas es aproximadamente el doble de la que se encuentra en todos los combustibles fósiles del planeta.<sup>6,7</sup> Los depósitos de hidratos no solo representan una fuente de energía alternativa que aún está por explotarse, sino también un potencial desastre geo-ambiental. Estudios recientes<sup>3</sup> han encontrado que ciertos depósitos de hidratos, principalmente aquéllos ubicados en el permafrost, son susceptibles a los cambios de temperatura producidos por el calentamiento global, lo cual ha resultado en la disociación de los hidratos y la subsecuente emisión de metano hacia el sistema océano-atmósfera, aumentando de esta forma la concentración de gases de efecto invernadero. El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático de las Naciones Unidas (IPCC) estimó en el 2007 que la disociación de hidratos de gas es la causa de ~2% del metano atmosférico, sin embargo, se carece de evidencia concluyente debido a que no se ha desarrollado una técnica para distinguir entre emisiones de metano debidas a la disociación de hidratos del resto de emisiones de metano.<sup>3,8</sup>



**Figura 1.3.** Reservas de gas natural en forma de hidratos de gas descubiertas en el mundo hasta día de hoy. El volumen de gas natural almacenado en estos depósitos duplica el encontrado en los yacimientos convencionales según las estimaciones más optimistas.

Las anteriores perspectivas exponen las principales razones por las cuales los esfuerzos de investigación en el área de hidratos han ido en aumento durante las últimas dos décadas. El objetivo de su estudio en la actualidad no sólo radica en elucidar los mecanismos fundamentales que hacen que su presencia afecte el medio ambiente sino también en determinar las posibles aplicaciones industriales de los mismos. Dentro de este contexto, la Simulación Molecular (SM)<sup>9,10</sup> ha sido utilizada de forma intensiva, específicamente en el estudio de los fenómenos de nucleación, metaestabilidad y crecimiento de hidratos.<sup>11</sup> La razón de esto es que las simulaciones moleculares facilitan el estudio de fenómenos a nivel atómico que no son observables desde el punto de vista experimental, debido a las escalas temporales (nanosegundos) y espaciales (nanómetros) involucradas. La simulación de fenómenos dinámicos, cuyos principios y mecanismos no se entienden completamente todavía, ha avanzado en paralelo con el aumento en habilidad computacional. Ejemplo de lo anterior es la muy reciente publicación<sup>12</sup> de la primera simulación directa de nucleación espontánea y crecimiento de hidrato de metano. En el campo de los hidratos, la SM ha adquirido un papel crucial, especialmente como herramienta de exploración en fenómenos de frontera.

La mayoría de los trabajos publicados hasta la fecha, que conciernen el análisis de propiedades termofísicas y de equilibrio de fases de hidratos, se han enfocado en hidratos de metano.<sup>13,14</sup> Sin embargo, se ha desarrollado un reciente interés en explorar la viabilidad práctica de reemplazar el metano por dióxido de carbono en los depósitos de hidratos existentes. Un primer paso en la exploración del secuestro y captura de dióxido de carbono consiste en explorar las propiedades interfaciales para este tipo de hidratos. Con dicho fin, a lo largo de la realización del Trabajo de Fin de Master (TFM),

se ha empleado la simulación molecular (SM) en combinación con el método de *Mold Integration* (MI)<sup>15</sup> y el conocimiento de las condiciones de coexistencia del sistema hidrato CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O líquida – CO<sub>2</sub> líquido para la predicción de la energía libre interfacial agua – hidrato de CO<sub>2</sub>.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo de investigación es la determinación, mediante simulación molecular, de la energía libre interfacial ( $\gamma_{hw}$ ) existente entre el agua líquida y el hidrato de dióxido de carbono. En particular, este trabajo supone una extensión del método Mold Integration para el estudio de la tensión interfacial en una fase sólida compuesta por dos sustancias que además son altamente inmiscibles entre sí, como son el agua y el dióxido de carbono a 400 bar y 287 K. Las estimaciones obtenidas son comparadas con datos experimentales encontrados en la bibliografía.

Así, los objetivos específicos de este trabajo fin de máster son:

- ❖ Primeramente, determinar bajo qué condiciones, valores del radio de pozos del molde ( $r_w$ ) de la estructura SI, se forma la interfase agua – hidrato de CO<sub>2</sub> a 400 bar y 287 K.
- ❖ Determinar el radio de pozo óptimo ( $r_w^o$ ) para interfase agua – hidrato de CO<sub>2</sub> a 400 bar y 287 K.
- ❖ Cálculo de la energía interfacial agua – hidrato de CO<sub>2</sub> para diferentes valores de radio del molde ( $r_w$ ) superiores al radio de pozo óptimo ( $r_w^o$ ).
- ❖ Cálculo del valor verdadero de la energía interfacial agua – hidrato de CO<sub>2</sub>.
- ❖ Verificar la validez del método de Mold Integración para la determinación de la energía interfacial solido-líquido en sistemas más complejos que hielo en contacto con agua, como es el sistema objeto de estudio agua – hidrato CO<sub>2</sub>.
- ❖ Comparar la predicción de la tensión interfacial agua – hidrato de CO<sub>2</sub> obtenida por simulación molecular con datos experimentales existentes en la bibliografía.

## 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA SIMULACIÓN MOLECULAR

### 3.1. Introducción

En la actualidad las técnicas de simulación molecular juegan un papel importante en la búsqueda del entendimiento y predicción de propiedades, estructura y función de los sistemas moleculares. Una de las aportaciones importantes de la SM<sup>9,10</sup>, reside en la posibilidad de aportar a los esquemas teóricos, resultados prácticamente exactos con los cuales establecer un escenario comparativo. Ésta permite dar sustento o limitar el alcance de las aproximaciones involucradas. Por otra parte, las simulaciones moleculares permiten dar veracidad a los modelos utilizados para describir resultados experimentales, toda vez que el cálculo de propiedades de los materiales mediante simulaciones es ajeno a las metodologías experimentales específicas, usadas durante la realización de los experimentos. Aportaciones como ésta han llevado a considerar la simulación molecular como una herramienta de investigación científica, adicional a la teoría y experimento, que por sí misma también es capaz de predecir y explicar fenómenos de relevancia en un gran número de campos de estudio.

La idea básica de cualquier método de simulación molecular es la siguiente: se construye una descripción microscópica del sistema que se quiere investigar, la cual es posteriormente propagada basada en reglas determinísticas o probabilísticas para generar una *secuencia o trayectoria de microestados* que describe su evolución a lo largo de la simulación. Propiedades relevantes pueden ser calculadas para cada configuración de la simulación y posteriormente promediadas sobre la trayectoria entera para obtener propiedades macroscópicas haciendo uso de los principios de la Mecánica Estadística. Dependiendo de cómo se exploran los microestados del sistema, los métodos de simulación molecular se dividen en dos categorías principales: Dinámica Molecular (DM) y Monte Carlo (MC). El método de DM es determinista y consiste en resolver las ecuaciones de movimiento de las partículas para generar la trayectoria dinámica del sistema. Las simulaciones de DM pueden ser utilizadas para investigar las propiedades estructurales, dinámicas y termodinámicas del sistema. En los métodos MC se utilizan reglas probabilísticas para transitar a una nueva configuración a partir de la configuración actual, generando una secuencia de estados que no responde pues a la dinámica del sistema, a su evolución temporal. En consecuencia, la simulación de MC puede utilizarse para calcular también propiedades termodinámicas y estructurales del sistema, pero no dinámicas, como coeficientes de difusión.

Para el desarrollo de este TFM se ha utilizado la técnica de Dinámica Molecular y a continuación se detallan sus aspectos más relevantes.

### 3.2. Interacciones entre partículas. Campos de Fuerza

Para realizar cualquier cálculo científico se debe construir primero un modelo que de alguna forma se aproxime a la realidad. En el contexto de la simulación molecular clásica de Dinámica Molecular o Monte Carlo, el modelo molecular o campo de fuerza describe la relación entre la energía del sistema con las coordenadas de las partículas que lo conforman. Éste consiste en la forma funcional de la energía potencial interatómica  $U = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  y un conjunto de parámetros involucrados en dicha función. Estos parámetros típicamente son obtenidos mediante técnicas *ab initio* o cálculos mecánico-cuánticos semi-empíricos o por el ajuste a datos experimentales. Idealmente el campo de fuerzas debe ser suficientemente simple para ser evaluado rápidamente, pero suficientemente detallado como para reproducir las propiedades de interés del sistema estudiado.

La energía potencial total de un sistema descrito mediante un campo de fuerzas clásico es la suma de las interacciones intramoleculares o enlazadas (bonded) e intermoleculares o no-enlazadas (non-bonded):

$$U^{\text{Total}} = U^{\text{Bonded}} + U^{\text{Non-bonded}} \quad (3.1)$$

#### 3.2.1. Interacciones intramoleculares

Las interacciones intramoleculares consideran la interacción entre dos ( $U^{\text{bond}}$ ), tres ( $U^{\text{bend}}$ ) y cuatro ( $U^{\text{torsion}}$ ) átomos consecutivos que forman parte de una molécula:

$$U^{\text{Bonded}} = U^{\text{bond}} + U^{\text{bend}} + U^{\text{torsion}} \quad (3.2)$$

- ❖ Los enlaces de átomos vecinos se pueden modelar manteniéndolos a una distancia de enlace fija (modelo rígido). Sin embargo, para moléculas flexibles, la energía asociada a la variación de la distancia de enlace como consecuencia de la vibración de los átomos enlazados  $U^{\text{bond}}$  se define generalmente mediante un potencial armónico dado por:

$$U^{\text{bond}} = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_{eq})^2 \quad (3.3)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia interatómica y  $k_{ij}$  y  $r_{eq}$  los parámetros del potencial: la constante de enlace o tensión y la distancia de equilibrio entre los átomos, respectivamente.

- ❖ El ángulo entre tres átomos consecutivos  $i, j, k$  se puede modelar como ángulo de curvatura fijo (modelo rígido). Para las moléculas flexibles, la energía asociada a la variación del ángulo de enlace descrito por los tres átomos  $U^{bend}$  se define generalmente mediante un potencial armónico:

$$U^{bend} = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ij} - \theta_{eq})^2 \quad (3.4)$$

donde  $\theta_{ijk}$  es el ángulo, y  $k_{ijk}$  y  $\theta_{eq}$  los parámetros del potencial: la constante angular y el ángulo de equilibrio entre los átomos, respectivamente.

- ❖ Dada una cadena de cuatro átomos consecutivos  $i, j, k, l$ , podemos describir dos planos que contienen los átomos  $\{i, j, k\}$  y  $\{j, k, l\}$ , respectivamente. Pues bien, el ángulo formado por dichos planos es el ángulo de torsión o diedro  $\phi_{ijkl}$ . La contribución de la energía potencial de torsión  $U^{torsion}$  es la asociada a la variación del ángulo diedro descrito por cuatro átomos consecutivos. Esta energía, que es más débil que la de enlace y angular, puede describirse mediante varias formas funcionales.

Como se expone más adelante, las moléculas estudiadas en este TFM se han considerado como rígidas, por lo que la contribución intramolecular a la energía potencial es nula.

### 3.1.2. Interacciones intermoleculares

La energía intermolecular de  $N$  partículas que interactúan entre sí puede evaluarse como:

$$U = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots, \quad (3.5)$$

donde el primer término representa el efecto de un campo externo y el resto representan las interacciones entre partículas; es decir,  $u_2$  es el potencial entre pares de partículas,  $u_3$  entre tripletes de partículas, etc. Las interacciones a pares son las más importantes e incluir interacciones entre tres o más cuerpos supone un importante incremento del tiempo de cómputo. Así, típicamente, se asume que la energía potencial del sistema está limitada a interacciones a pares introduciendo de manera efectiva la interacción de tres o más cuerpos. De esta forma, suponiendo que no hay campo externo, la expresión (3.5) resulta:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} u_{ij} \quad (3.6)$$

Por otro lado, se debe suponer alguna forma de potencial intermolecular entre pares de partículas. Los potenciales más populares son los denominados potenciales de *interacción sitio-sitio*, los cuales consideran las moléculas compuestas por un conjunto

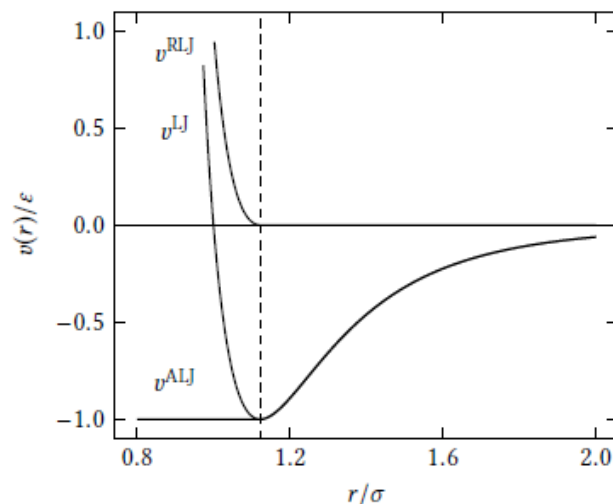
de sitios de interacción con una cierta distribución espacial. Cada sitio se caracteriza por un grupo de parámetros que definen la naturaleza del mismo. Así, se aproxima la energía potencial entre pares de partículas como suma de las interacciones sitio-sitio:

$$u_{ij} = \sum_a \sum_b v_{ab}(r_{ab}), \quad (3.7)$$

donde  $a$  y  $b$  son los índices que recorren los sitios de interacción y  $v_{ab}$  es la función potencial de interacción entre sitios de dos moléculas distintas separados por una distancia  $r_{ab}$ . Los sitios de interacción pueden coincidir o no espacialmente con los átomos. En este aspecto, cabe distinguir entre modelos de *átomos unidos* (en los que un sitio de interacción suele representar un grupo químico) y de *todos los átomos* (en los que cada átomo es un sitio de interacción). Por otro lado, las funciones  $v_{ab}$  han de ser lo suficientemente simples para que sean matemáticamente tratables, pero sin dejar de capturar las características esenciales de las fuerzas de interacción. Uno de los potenciales continuos más usados es el de Lennard-Jones, que consta de una parte atractiva y otra repulsiva de acuerdo con la siguiente expresión:

$$v_{LJ}(r_{ab}) = 4\epsilon_{ab} \left[ \left( \frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right] \quad (3.8)$$

donde  $\epsilon_{ab}$  y  $\sigma_{ab}$  representan los parámetros que caracterizan la interacción Lennard-Jones. Como muestra la Figura 3.1, al disminuir la distancia intermolecular la energía potencial disminuye hasta un valor mínimo, descrito por el parámetro  $\epsilon$ . A distancias menores, la función crece abruptamente, pasando de valores negativos a positivos. La distancia en la que el potencial entre partículas es cero se conoce como  $\sigma$ , y es una medida del diámetro de la molécula.



**Figura 3.1.**<sup>10</sup> Potencial de Lennard-Jones y sus componentes atractivo y repulsivo.



Para moléculas polares debe incorporarse la energía potencial electrostática para completar la descripción del sistema, que se evalúa utilizando la ley de Coulomb. Los potenciales intermoleculares más populares para este caso son aquéllos que utilizan como función potencial de interacción entre sitios una combinación del potencial de Lennard- Jones y el Coulombiano:

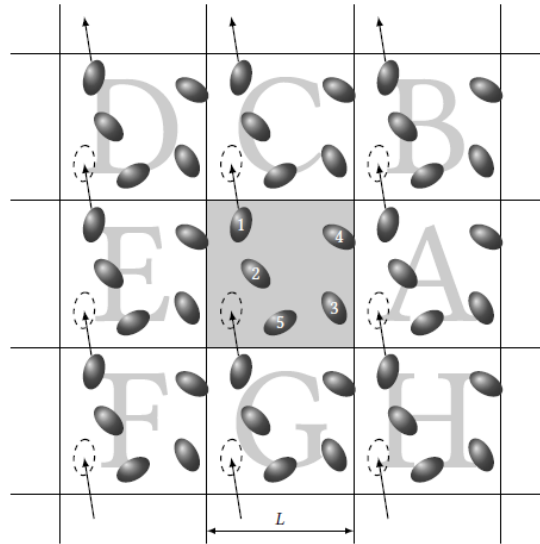
$$v_{ab}(r_{ab}) = 4\epsilon_{ab} \left[ \left( \frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_a q_b}{r_{ab}} \quad (3.9)$$

donde  $q$  representa la carga parcial de cada sitio de interacción.

### 3.3. Condiciones de frontera periódicas. Truncamiento del potencial y correcciones de largo alcance.

Las simulaciones son realizadas típicamente con unos pocos cientos de moléculas. Un valor de  $N$  muy elevado sería más realista, pero muy costoso a nivel computacional. Así, el pequeño tamaño de la muestra implica que una considerable fracción de las moléculas pueda encontrarse en la superficie de la caja de simulación más que en el interior. Esto no es deseable, ya que las fuerzas que experimentan las moléculas en la superficie de un fluido/cristal son diferentes que las fuerzas en el seno del mismo. Esto puede solucionarse con las *condiciones de contorno periódicas*<sup>9,10,16</sup>, que consisten en lo siguiente:

Se supone una red infinita que replica la caja de simulación sobre todo el espacio. Es decir, el sistema modelo se ve rodeado de infinitas réplicas de sí mismo en todas direcciones, de modo que cada 'celda réplica' contiene  $N$  moléculas en idéntica configuración a la del sistema modelo. Los cambios que ocurren en una caja se reproducen en las imágenes como se observa en la Figura 3.2. Las posiciones de las moléculas en los cubos adyacentes se pueden calcular a partir de las coordenadas de las moléculas del sistema modelo, añadiendo múltiplos de  $\pm L$  (suponiendo caja cúbica de lado  $L$ ) según sea necesario.

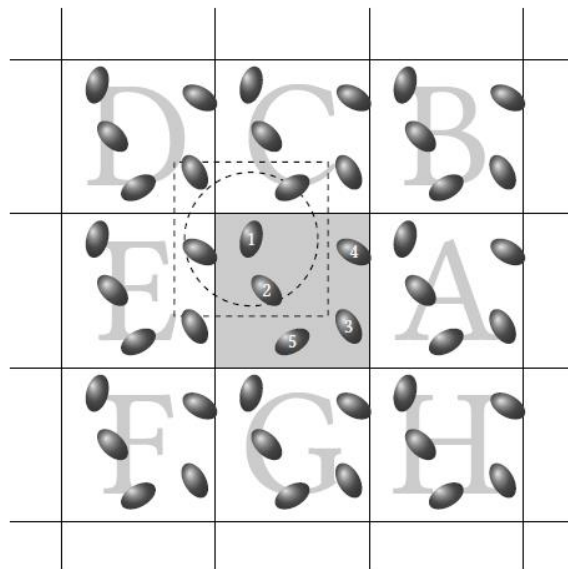


**Figura 3.2.**<sup>10</sup> Condiciones de contorno periódicas.

De esta forma, la caja central no tiene fronteras y los efectos de superficie son eliminados. Sin embargo, el uso de condiciones de frontera periódicas soluciona este problema, pero implica otros importantes:

- ❖ Por un lado, introduce una periodicidad artificial en el sistema que puede afectar a los resultados. Este efecto disminuye a medida que aumenta el número de moléculas. En este sentido, es conveniente seleccionar un valor de  $N$  suficientemente alto para que estos efectos sean pequeños y la simulación sea abordable.
- ❖ Por otro lado, la energía de una molécula en la caja original, se obtiene evaluando la energía potencial de interacción con las moléculas de su cubo, y con las que aparecen en cubos adyacentes. Así, para ese número 'alto' de moléculas  $N$ , el cálculo de las interacciones por pares implica no sólo la suma de los  $N-1$  términos, sino también la imposible tarea de incluir las interacciones con las infinitas imágenes periódicas. Este problema se evita con métodos como la *convención de mínima imagen* o el *método de radio de corte*.<sup>9,10,16</sup> Ambos consisten en el truncamiento del potencial experimentado por cada molécula, teniendo en cuenta que éste se debe principalmente a las interacciones con los vecinos más próximos. En la *convención de mínima imagen*, cada molécula interactúa únicamente con las moléculas contenidas en un cubo del tamaño del cubo modelo centrado en ella, como se observa en la Figura 3.3, de modo que interactúa con  $N-1$  moléculas. En el *método del radio de corte*, cada molécula interactúa sólo con aquéllas que se encuentran contenidas en una esfera centrada en ella de

radio  $r_c$ , radio de corte, cuyo valor suele tomarse como  $L/2$  o menor, en consistencia con el método de mínima imagen.



**Figura 3.3.**<sup>10</sup> Truncamiento del potencial. Métodos de mínima imagen (cuadrado punteado) y radio de corte (círculo punteado).

Efectivamente, el potencial experimentado por cada molécula se debe principalmente a las interacciones con las moléculas más próximas, pero no es rigurosamente cero para distancias mayores, ya que la interacción dispersiva de Lennard-Jones y la interacción coulombiana son de medio y largo alcance, respectivamente. Así, el truncamiento introduce un error en el cálculo de la energía potencial, fundamentalmente para la interacción coulombiana. En consecuencia, es necesario incorporar correcciones de largo alcance que representen el efecto de las moléculas más alejadas. Existen métodos específicos para el cálculo de las correcciones de largo alcance; los más usados para computar las contribuciones de largo alcance de origen electrostático son las *sumas de Ewald*, el *método de campo de reacción*, y *Particle Mesh Ewald*.<sup>9,10</sup> Así mismo, también suelen añadirse correcciones de largo alcance para el potencial de Lennard-Jones.<sup>9,10</sup>

### 3.4. Dinámica Molecular

La simulación de Dinámica Molecular clásica es una técnica utilizada para producir la trayectoria dinámica de un sistema compuesto por  $N$  partículas mediante la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton (o de formulaciones equivalentes de mecánica clásica). Primeramente, para llevar a cabo una simulación de DM es necesario establecer un conjunto de condiciones iniciales (posiciones y velocidades de cada partícula), seleccionar un campo de fuerzas adecuado, y definir las condiciones de frontera a emplearse.<sup>16</sup> Posteriormente, se resuelven las ecuaciones de movimiento para cada partícula  $i$  del sistema:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.10)$$

donde  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  es la energía potencial considerada (sección 3.1), que depende de las coordenadas de las  $N$  partículas, y  $\mathbf{f}_i$  denota la fuerza que experimenta la partícula  $i$ , de masa  $m_i$ , en presencia del resto de partículas. Se trata pues de un sistema de  $N$  ecuaciones diferenciales no lineales de segundo orden, que habrá de resolverse numéricamente paso a paso haciendo uso de un algoritmo de integración apropiado.

#### 3.4.1. Condiciones iniciales

Es necesario conocer las posiciones y velocidades iniciales de cada partícula en el sistema. Para el caso de un cristal, las posiciones típicamente pueden ser obtenidas de tablas cristalográficas y posteriormente se construye una supercelda de simulación a partir de la combinación de varias celdillas unidad. Para un sistema desordenado, las posiciones pueden ser generadas de manera aleatoria. Para líquidos, es más habitual partir de una red del sistema que de una configuración aleatoria, por problemas energéticos debido a posibles superposiciones. Durante el curso de la simulación, la estructura de red desaparecerá, para ser reemplazada por una estructura líquida típica. La velocidad de cada partícula es atribuida de manera aleatoria a partir de una distribución de Maxwell-Boltzmann centrada en el valor deseado de temperatura, y posteriormente son ajustadas con el fin de minimizar el momento lineal y angular del sistema total.

### 3.4.2. Evaluación de las fuerzas intermoleculares

La determinación de la fuerza sobre cada partícula  $f_i$  es el cálculo de mayor consumo computacional en la simulación de DM. Como se expuso en la sección 3.1, se definen las interacciones entre pares de partículas  $u_{ij}$  como suma de interacciones sitio-sito definidas mediante una función potencial. La fuerza ejercida sobre una partícula  $i$  por otra  $j$ ,  $f_{ij}$ , se obtiene derivando  $u_{ij}$  respecto a la distancia intermolecular (campo de fuerzas centrales), de modo que la fuerza que experimenta cada partícula  $f_i$  viene dada por:

$$f_i = \sum_{j \neq i} f_{ij} \quad (3.11)$$

O bien como se expresa en (3.10). Por tanto, teniendo en cuenta la tercera ley de Newton (ley de acción y reacción):

$$f_{ij} = -f_{ji} \quad (3.12)$$

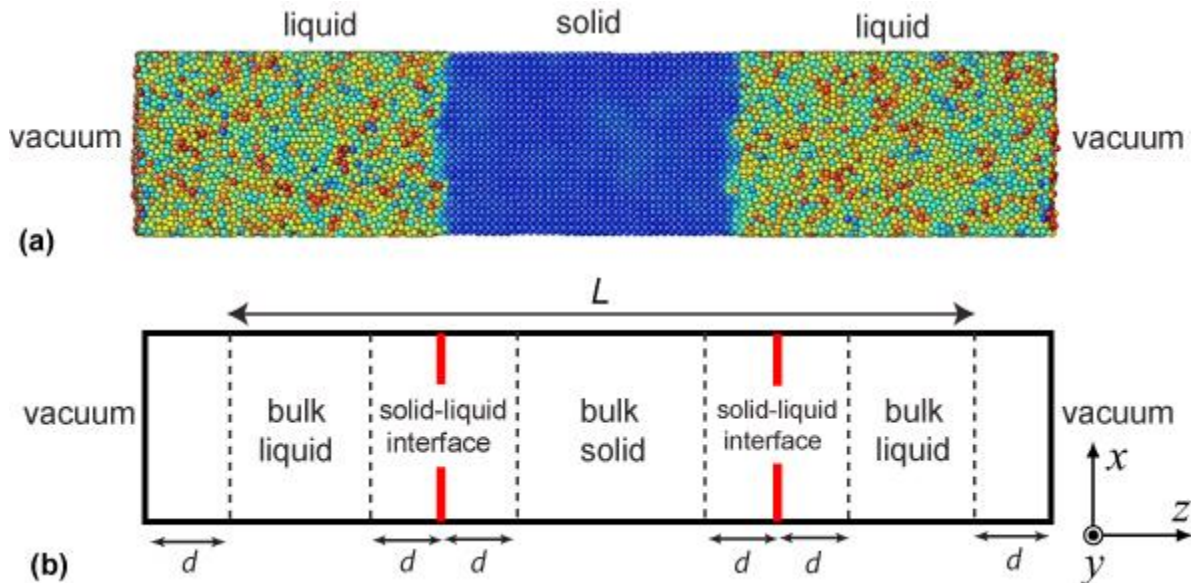
El cálculo de la fuerza para  $N$  partículas del sistema requeriría  $N \cdot (N-1)/2$  términos, en cada uno de los cuales se calculan el potencial y las tres componentes de la fuerza, lo cual no es factible. Un método estándar para la solución de las  $N$  ecuaciones diferenciales del movimiento (3.10) es el método de diferencias finitas. La idea general es la siguiente: dadas las posiciones y velocidades moleculares, y otra información dinámica en un instante de tiempo  $t$ , podamos obtener esas magnitudes en un momento posterior  $t+\delta t$ , donde  $\delta t$  es el paso de tiempo. Ya que el cálculo de la fuerza es la operación más costosa, es deseable que el algoritmo utilizado para la resolución de las ecuaciones de Newton para el sistema de partículas dado requiera este cálculo la mínima cantidad de veces en cada paso de integración, y a la vez permita un muestreo representativo de los microestados del sistema físico. Los algoritmos iterativos más comúnmente usados<sup>9,10,16</sup> son el algoritmo de *Verlet*, de *velocidad de Verlet*, y de *salto de la rana de Verlet*, empleado en este TFM.

## 4. METODOLOGÍA

En este capítulo se expone de forma detallada la metodología utilizada para la determinación de la energía libre interfacial del sistema agua – hidrato de CO<sub>2</sub> (sección 4.1). Posteriormente, se especifican los campos de fuerza considerados para describir las interacciones del sistema objeto de estudio (sección 4.2). Finalmente, se describen los detalles de simulación, como la creación de la configuración inicial del sistema y los parámetros técnicos utilizados durante la simulación (sección 4.3).

### 4.1. Energía interfacial cristal-fluido. Método de *Mold Integration (MI)*.

Cuando un fluido y un cristal coexisten a unas determinadas condiciones termodinámicas, entre ambas fases se forma una región de separación que se conoce como interfase. El trabajo requerido para la formación de dicha interfase por unidad de área se conoce como la energía libre interfacial. La energía interfacial cristal-fluido,  $\gamma_{cf}$ , es una cantidad muy relevante debido a su papel central en fenómenos de gran importancia como el crecimiento y nucleación de cristales.<sup>17-19</sup> A pesar de su importancia,  $\gamma_{cf}$  es desconocida para una gran cantidad de sustancias debido a que no existe una forma sencilla y fiable de determinar esta energía tanto experimentalmente<sup>19</sup> como teóricamente.<sup>20</sup> Este hecho contrasta con la determinación de la energía libre interfacial fluido-fluido, para la cual existen técnicas experimentales y computacionales bien establecidas.<sup>21,22</sup> Desgraciadamente, dichas técnicas no son fáciles de implementar cuando una de las fases involucradas posee una viscosidad infinitamente grande, como es el caso de los cristales. Además, la energía interfacial es una propiedad anisotrópica, esto es, depende de la orientación del cristal con respecto al fluido. El caso del agua, es un buen ejemplo de lo anterior: si bien es sabido que la tensión interfacial del agua líquida en condiciones ambiente es 72 mN/m, los valores reportados para la energía libre interfacial hielo-agua a presión ambiental se encuentran en el rango de 25-35 mN/m dependiendo de la orientación del hielo.<sup>23</sup>



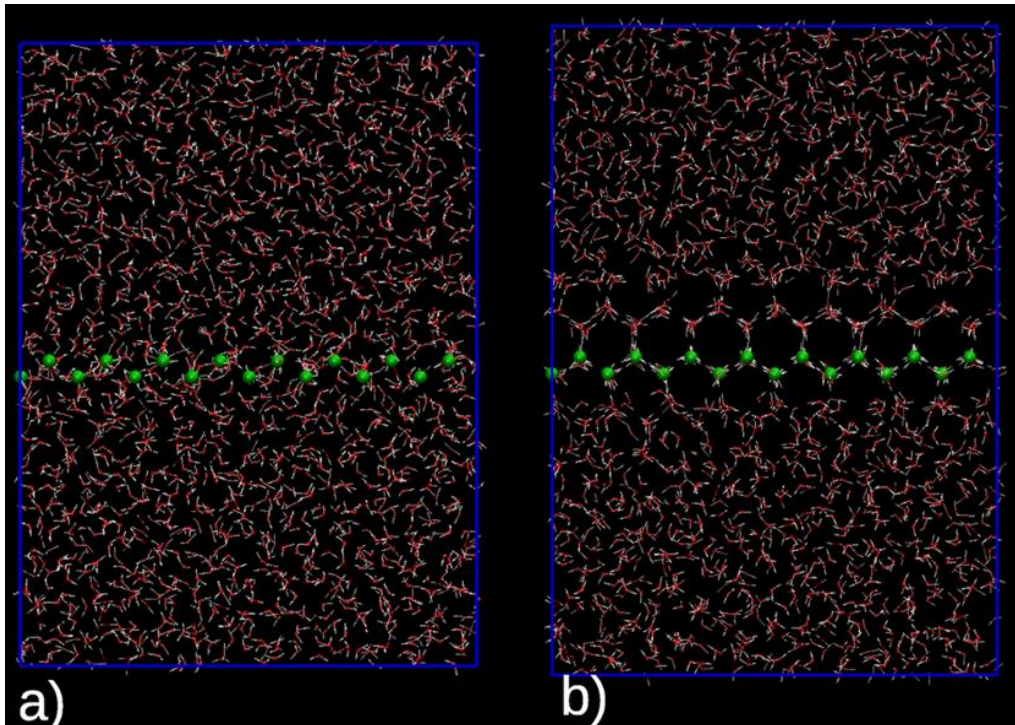
**Figura 4.1.** Snapshot de una caja de simulación en la que coexiste una fase sólida con dos fases líquidas a ambos lados. Por tanto, Se formarán dos interfases siguiendo el esquema mostrado en la parte inferior.

La simulación molecular puede utilizarse tanto para valorar las medidas experimentales de  $\gamma_{cf}$  como para mejorar nuestro entendimiento de la interfase cristal-fluido a escala microscópica. En las últimas tres décadas se ha dedicado un esfuerzo importante a desarrollar metodologías de simulación para calcular la energía interfacial cristal-fluido. Recientemente, Espinosa *et al.*<sup>24</sup> propusieron un método novedoso de fácil implementación, tanto en Monte Carlo como Dinámica Molecular, que permite calcular la energía libre interfacial de interfases cristal-fluido en condiciones de coexistencia. El método propuesto, llamado *Mold Integration*, fue inicialmente validado mediante el cálculo de  $\gamma_{cf}$  para sistemas ideales de esfera dura y Lennard-Jones.<sup>24</sup> Posteriormente, el método se aplicó a distintos modelos de agua, obteniendo una estimación satisfactoria de  $\gamma_{cf}$  para diferentes orientaciones de la interfaz agua-hielo.<sup>25</sup> En este Trabajo Fin de Máster (TFM) se ha pretendido dar un paso más, extendiendo este método para estimar  $\gamma_{cf}$  de un sistema hidrato CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub>, es decir, una fase sólida formada por dos sustancias y además altamente inmiscibles entre sí.

La idea básica del método MI es inducir reversiblemente la formación de una placa cristalina delgada en el fluido, ya que el trabajo necesario para formar dicha placa cristalina ( $\Delta G^S$ ) está relacionada con la energía interfacial ( $\gamma_{cf}$ ). Con el fin de inducir la formación de dicha placa, el método MI propone un *molde* compuesto por pozos de energía potencial cuya ubicación está dada por la ubicación de las partículas en el plano de la red cristalina de la cual se pretende calcular  $\gamma_{cf}$ . Una de las características

principales del método es que cada pozo debe ser lo suficientemente pequeño para que solamente permita alojar a una partícula de H<sub>2</sub>O cuando está activo y si el molde se desactiva, las moléculas de agua difunden libremente por su estado líquido. Típicamente, el molde se realiza con las posiciones de las moléculas en uno o dos planos de la red cristalina que se pone en contacto con la fase fluida. Una vez se activa y se ocupa completamente, se ha inducido la formación de planos de la red cristalina a ambos lados del mismo formando dos interfaces cristal-fluido tal y como se observa en Figura 4.2. Si la formación de la placa cristalina se realiza en condiciones de coexistencia, el fluido y el cristal tienen el mismo potencial químico. Entonces,  $\Delta G^s$  sería igual a la energía interfacial por el área de la interfase multiplicado por dos (debido a la formación de dos interfaces cristal-fluido). Por tanto,  $\gamma_{cf}$  puede obtenerse mediante la siguiente expresión:

$$\gamma_{cf} = \frac{\Delta G^s}{2A} \quad (4.1)$$



**Figura 4.2.** Snapshots de H<sub>2</sub>O en estado líquido a 1bar y 270 K. Los pozos del molde (verde) representan las posiciones de las moléculas de H<sub>2</sub>O del plano basal. La interacción de los pozos con el agua está desactiva en (a) y activada en (b). Figura tomada de la publicación *Espinosa, et. al (2016)*.<sup>25</sup>

El trabajo de formación de la placa cristalina en condiciones de coexistencia se determina mediante la modificación gradual de la interacción entre el molde y el oxígeno de las moléculas de agua y la posterior realización de integración termodinámica. Para realizar la integración termodinámica, se define la siguiente energía potencial:



$$U(\lambda) = U_{pp}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \lambda U_{pm}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{r}_{w_1}, \dots, \mathbf{r}_{w_{N_w}}) \quad (4.2)$$

donde  $N$  y  $N_w$  son el número de partículas y de pozos, respectivamente;  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  y  $\mathbf{r}_{w_1}, \dots, \mathbf{r}_{w_{N_w}}$  denotan las posiciones de todas las partículas y de pozos (los cuales permanecen fijos a lo largo de la simulación), respectivamente;  $U_{pp}$  y  $U_{pm}$  denotan la energía potencial correspondiente a la interacción entre partículas, y entre el molde y las partículas.  $\lambda$  es un parámetro que toma valores entre 0 y 1, conectando el estado inicial (molde desactivado) con el estado final (molde completamente ocupado). La interacción entre el molde y los oxígenos de las moléculas de agua,  $U_{pm}$ , es aditivo a pares:

$$U_{pm}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{r}_{w_1}, \dots, \mathbf{r}_{w_{N_w}}) = \sum_{i=1}^N \sum_{w_j=1}^{w_j=N_w} u_{pw}(r_{iw_j}) \quad (4.3)$$

donde  $u_{pw}(r_{iw_j})$  es la interacción tipo pozo cuadrado entre el  $i$ -ésimo oxígeno y el  $j$ -ésimo pozo, la cual depende de la distancia entre sus centros:

$$u_{pw}(r_{iw_j}) = \begin{cases} -\varepsilon & r_{iw_j} \leq r_w \\ 0 & r_{iw_j} > r_w \end{cases} \quad (4.4)$$

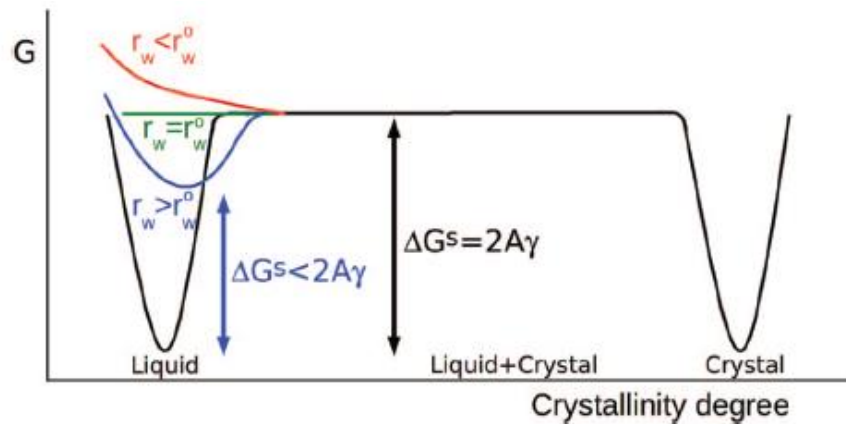
donde  $r_w$  y  $\varepsilon$  denotan el radio y la profundidad del pozo, respectivamente, que son los únicos parámetros ajustables del método. Mediante la aplicación de integración termodinámica en  $\lambda$ , se puede obtener la diferencia de energía libre entre el fluido y el sistema {fluido + molde},  $\Delta G^m$ , como:

$$\Delta G^m = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda, N, p_z, T} = \int_0^1 d\lambda \langle U_{pm} \rangle_{\lambda, N, p_z, T} \quad (4.5)$$

donde  $p_z$  y  $T$  son la presión de coexistencia y la temperatura, respectivamente. Tanto las coordenadas del molde como los bordes de la caja de simulación paralelos al molde se mantienen fijos a lo largo de la simulación. La presión del sistema permanece constante mediante la fluctuación del eje perpendicular al molde, el eje  $z$  en nuestro caso, mientras que las dimensiones  $L_x$  y  $L_y$  de la caja de simulación no cambian. El integrando  $\langle U_{pm} \rangle_{\lambda, N, p_z, T}$  es calculado haciendo uso de simulaciones  $N p_z T$  para distintos valores de  $\lambda$  y posteriormente es integrado numéricamente para obtener  $\Delta G^m$ . Como se mencionó anteriormente,  $\Delta G^m$  es el cambio de energía libre debido a la formación de la capa cristalina más aquella debida a la interacción entre las partículas y el molde. Esta última, naturalmente, está dada por  $-N_w \varepsilon$ . Para calcular la energía interfacial, solo estamos interesados en el cambio de energía libre ( $\Delta G^s$ ) debido a la formación de la capa cristalina que por tanto viene dada por:

$$\Delta G^S = \Delta G^m + N_w \varepsilon \quad (4.6)$$

La ecuación (4.6), combinada con (4.5), permite determinar  $\gamma_{cf}$  directamente. Sin embargo, como el valor de  $\Delta G^S$ , y por tanto también el de  $\gamma_{cf}$ , depende de  $r_w$  es necesario primeramente determinar qué valor de  $r_w$  proporciona el valor correcto de  $\gamma_{cf}$  para el sistema objeto de estudio. A esta distancia se le llamará radio de corte óptimo del pozo ( $r_w^0$ ). Por lo explicado anteriormente, la determinación  $r_w^0$  es esencial para una correcta aplicación del método MI en el sistema objeto de estudio, por lo tanto es importante entender la forma en la cual la presencia del molde afecta a la energía libre calculada.



**Figura 4.3.** Perfil de energía libre que separa el fluido del cristal como función del grado de cristalinidad. Figura tomada de la publicación Espinosa, et. al (2014).<sup>24</sup>

En la Figura 4.3 se muestra un esquema del perfil de energía libre que separa el fluido del cristal en función del grado de cristalinidad. El grado de cristalinidad puede ser medido, por ejemplo, haciendo uso de un parámetro de orden local que cuantifica el número de partículas en fase sólida. La curva negra en la figura corresponde al perfil de energía libre en ausencia del molde. El líquido y el cristal poseen la misma energía libre si las simulaciones se realizan en condiciones de coexistencia. Entre ambas fases, existe una meseta de energía libre que corresponde a la presencia de una placa cristalina en el fluido, en condiciones de coexistencia. Teniendo en cuenta que la placa cristalina presenta dos interfaces de igual área, la diferencia de energía libre entre la meseta y el valor mínimo del perfil es  $2A\gamma_{cf}$ . Para  $r_w > r_w^0$  el perfil de energía libre a bajo nivel de cristalinidad cambia al indicado por la curva de color azul. En este caso, la diferencia de energía libre entre la meseta y el mínimo del fluido es reducido por la presencia del molde, pero aún existe un costo energético para formar la placa cristalina. Por lo tanto, un fluido con un molde con  $r_w > r_w^0$  puede permanecer estable por un tiempo largo antes de que se forme la placa cristalina. Si el mínimo dado por la curva azul es poco profundo

(valores de  $r_w$  mayores pero cercanos a  $r_w^o$ ), la placa cristalina puede formarse después de un periodo de iniciación, debido a fluctuaciones térmicas. Para  $r_w < r_w^o$  el perfil de energía libre a bajo nivel de cristalinidad cambia al indicado por la curva de color rojo. Correspondientemente, en el momento que se activa el molde, la placa cristalina se formará rápidamente para minimizar la energía libre. Por lo tanto, la evolución del grado de cristalinidad depende de si el valor de  $r_w$  es mayor o menor que  $r_w^o$ . Este hecho puede explotarse para ubicar  $r_w^o$  dentro de un cierto rango de valores. Para ello, deben realizarse simulaciones con diferentes valores de  $r_w$  y observar el comportamiento del grado de cristalinidad. Si se forma la placa cristalina poco tiempo después de iniciar la simulación significa que el valor de  $r_w$  es menor que  $r_w^o$ . Por otro lado, si la simulación tarda tiempo en formar la placa cristalina significa que  $r_w$  es mayor que  $r_w^o$ .

Una vez estimado el valor de  $r_w^o$ , uno en principio podría llevar a cabo la integración termodinámica con  $r_w = r_w^o$  para obtener  $\Delta G^s$ . Sin embargo, en un perfil energético plano como el dado por  $r_w = r_w^o$  (curva verde en la Fig. 4.3), el grado de cristalinidad puede crecer libremente y eventualmente caer en la cuenca correspondiente al cristal. Por tanto, no es recomendable realizar la integración termodinámica para  $r_w = r_w^o$  sino para estados con  $r_w > r_w^o$ , para los cuales existe un mínimo bien definido en el perfil de energía libre (curva azul en la Fig. 4.3). Aunque dichas integraciones dan como resultado subestimaciones de  $\gamma_{cf}$ , éstas nos proveen de una función  $\gamma_{cf}(r_w)$  que puede extrapolarse posteriormente a  $r_w = r_w^o$  para obtener el valor correcto de  $\gamma_{cf}$ .

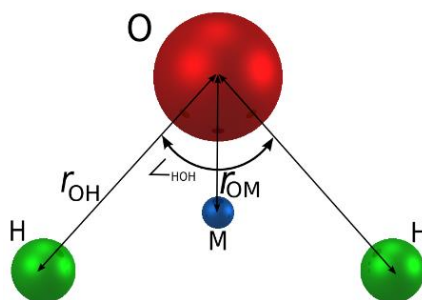
A modo de resumen, el método MI implica los siguientes pasos:

- Estimación de  $r_w^o$ : Una vez preparada la configuración inicial (como se detalla en la sección 4.3), se activa el molde y se realizan una serie de simulaciones para diferentes valores de  $r_w$ . Se determina el valor aproximado del radio de corte óptimo  $r_w^o$  mediante la observación del grado de cristalinidad.
- Determinación de  $\gamma_{cf}(r_w)$ : Se realiza integración termodinámica mediante la modificación gradual del parámetro  $\lambda$  (ecuación 4.5). Se repite el procedimiento para distintos valores de  $r_w > r_w^o$  y se obtiene la función  $\gamma_{cf}(r_w)$ .
- Extrapolación: Se extrapola la función  $\gamma_{cf}(r_w)$  al radio de corte óptimo determinado en el primer paso y se obtiene el valor definitivo de  $\gamma_{cf}$  para el sistema físico objeto de estudio.

## 4.2. Modelos moleculares

Por lo descrito en la sección 4.1 en este trabajo se han llevado a cabo simulaciones en las que se involucraban dos tipos de moléculas, el agua y el dióxido de carbono, además, de los pozos que componen el molde.

La descripción del comportamiento de las moléculas de agua en las simulaciones realizadas en el presente trabajo se ha utilizado el modelo TIP4P/ICE propuesto por Abascal *et. al.*<sup>26</sup> Este forma parte de la familia de modelos de agua rígidos y planos con cuatro sitios de interacción originalmente concebidos por Bernal y Fowler<sup>27</sup> y posteriormente implementados por Jorgensen *et. al* en 1983.<sup>28</sup> El modelo TIP4P/ICE es una reparametrización del modelo TIP4P<sup>29</sup> y es caracterizado por describir de forma apropiada las fases sólidas del agua.<sup>26</sup> Al igual que algunos modelos de 5 y 6 sitios de interacción, el modelo TIP4P/ICE reproduce de forma correcta el punto de fusión experimental del agua, pero mantiene la simplicidad de su predecesor lo que no incrementa sustancialmente el tiempo de cómputo.



**Figura 4.4.** Sitios de interacción del agua en el modelo TIP4P/Ice.

Los cuatro sitios de interacción del modelo TIP4P/ICE se muestran en la Figura 4.4. Como se mencionó en el Capítulo 3, el cálculo de la interacción intermolecular se realiza entre pares de sitios. La interacción sitio-sitio en este modelo se describe según la ecuación (3.9). El sitio correspondiente al oxígeno no posee carga, pero contribuye al término de Lennard-Jones (LJ), mientras que los sitios *H* y *M* poseen únicamente la carga correspondiente a los Hidrógenos y Oxígeno, respectivamente. En particular, se consideran dos cargas positivas ubicadas en la posición de los átomos de hidrógeno y una carga negativa en el sitio *M*, ubicado a una distancia de  $0.1577 \text{ \AA}$  de la posición del oxígeno, a lo largo de la bisectriz del ángulo *H-O-H*. Al igual que en el modelo TIP4P<sup>29</sup>, la distancia *O-H* y el ángulo *H-O-H* se fijan a los valores experimentales del agua en estado gaseoso,  $0.9572 \text{ \AA}$  y  $104.52^\circ$ , respectivamente. Al tratarse de un modelo rígido,

las moléculas no son polarizables y las interacciones intramoleculares son nulas. Los valores caracterizando la distribución espacial de los sitios de interacción de la molécula, así como los parámetros de interacción, se exponen en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Geometría y parámetros de interacción del modelo TIP4P/Ice.<sup>26</sup>

$r_{OH}(\text{Å})$	$r_{OM}(\text{Å})$	$\angle HOH(^{\circ})$	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k$ (K)	$q(O)(e)$	$q(H)(e)$	$q(M)(e)$
0.9572	0.1577	104.52	3.1668	106.1	0	0.5897	-2q(H)

Para describir las moléculas de dióxido de carbono se ha utilizado el modelo TraPPE para CO<sub>2</sub>.<sup>30</sup> El modelo TraPPE (CO<sub>2</sub>) fue desarrollado originalmente para la apropiada predicción del diagrama de fases para mezclas binarias de alcanos-CO<sub>2</sub> (en conjunto con el propio modelo TraPPE para *n*-alcanos). El modelo posee tres sitios de interacción LJ en cada uno de los átomos, que modelan las fuerzas de repulsión y dispersión. Así mismo, se consideran cargas parciales puntuales en cada uno de los sitios LJ. La distancia de enlace C-O y el ángulo de enlace O-C-O se fijan a los valores experimentales de 1.16 Å y 180° (molécula lineal), respectivamente. De nuevo, al tratarse de un modelo rígido, la energía potencial no involucra interacciones enlazadas. El conjunto de parámetros del modelo se muestra en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Geometría y parámetros de interacción del modelo TraPPE<sup>30</sup> para CO<sub>2</sub>.

$r_{CO}(\text{Å})$	$\angle COC(^{\circ})$	$\sigma_C$ (Å)	$\sigma_O$ (Å)	$\epsilon_C/k$ (K)	$\epsilon_O/k$ (K)	$q(C)(e)$	$q(O)(e)$
1.16	180.0	2.8	3.05	27.0	79.0	0.7	-0.35

La eficiencia de los modelos TIP4P/ICE y TraPPE(CO<sub>2</sub>) en simulaciones que involucran hidratos de CO<sub>2</sub> ha sido validada recientemente por Miguez *et al.*<sup>15</sup> y por Costandy *et al.*<sup>17</sup> mediante la predicción experimental de la línea de coexistencia de fases hidrato CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> desde 40 bar hasta 3000 bar.

Para el cálculo de interacciones LJ entre sustancias de distinta especie se utilizaron las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot para los parámetros cruzados:

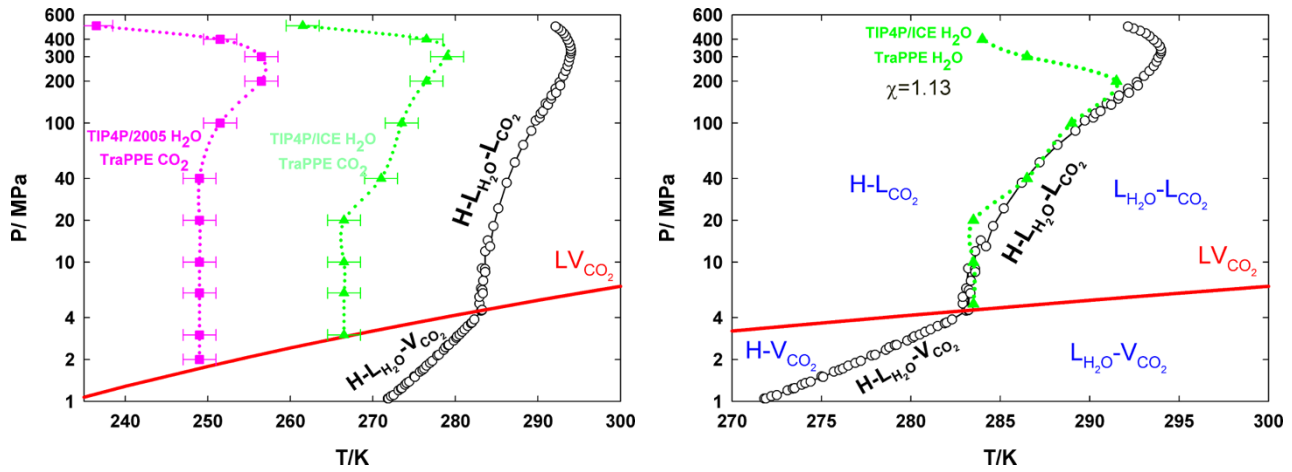
$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (4.7)$$

con excepción de las interacciones LJ entre los oxígenos de sustancias diferentes en donde el parámetro de interacción cruzado apropiado es

$$\epsilon_{ij} = \chi \sqrt{\epsilon_i * \epsilon_j} \quad (4.8)$$

donde  $\chi = 1$  habitualmente, la modificación de este factor  $\chi$  en las simulaciones de coexistencia con presencia de fase hidrato tiene una importancia fundamental provocando el desplazamiento de la predicción de la línea de coexistencia trifásica hidrato-líquido-líquido en más de 15 K tanto para hidratos de  $\text{CH}_4$ <sup>31,32</sup> como  $\text{CO}_2$ ,<sup>15,17</sup> además de la modificación de la solubilidad de las fases coexistentes<sup>18</sup> en equilibrio termodinámico a las condiciones simuladas.

En las simulaciones del TFM se utilizó un valor de  $\chi = 1.13$  ya que sólo este valor asegura la correcta descripción<sup>18</sup> de la línea experimental de coexistencia trifásica hidrato  $\text{CO}_2$  –  $\text{H}_2\text{O}$  líquido –  $\text{CO}_2$  líquido en la que se pretende calcular la energía interfacial agua-hidrato  $\text{CO}_2$  ( $\gamma_{hw}$ ) a 400 bar y 287 K utilizando los modelos TIP4P/ICE y TraPPE para describir el comportamiento de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ .



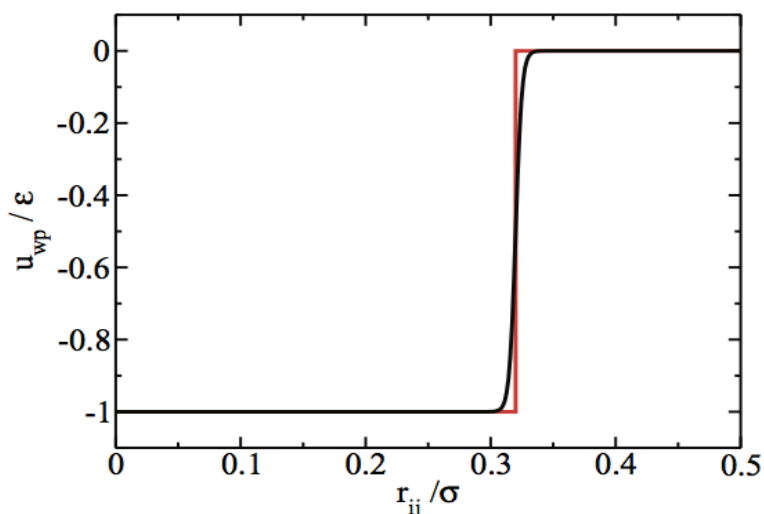
**Figura 4.5.** Predicción de la línea de coexistencia trifásica hidrato  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  líquido- $\text{CO}_2$  líquido utilizando diferentes modelos moleculares mediante simulación molecular. La combinación TIP4P/ICE y TraPPE con  $\chi = 1.13$  reproduce cuantitativamente la forma de esta línea desde 50 bar hasta 1000 bar. Figura tomada de la publicación *Miguez, et. al (2015)*.<sup>15</sup>

Finalmente, los pozos de potencial que conforman el molde solamente interactúan con los oxígenos del agua y lo hacen a través del potencial de pozo cuadrado (Figura 4.6). Para llevar a cabo las simulaciones en Dinámica Molecular (GROMACS) se utilizó una forma continua del potencial de pozo cuadrado:

$$u_{w-H_2O}(r_{iw_j}) = -\frac{1}{2}\varepsilon \left[ 1 - \tanh\left(\frac{r_{iw_j} - r_w}{\alpha}\right) \right] \quad (4.9)$$

donde  $r_w$  y  $\varepsilon$  son el radio y la profundidad de los pozos, respectivamente, y  $\alpha$  es un parámetro que controla la inclinación de las paredes de los pozos. En las simulaciones del TFM se utilizó un valor de  $\alpha = 0.017 \text{ \AA}$ , exactamente igual que en las simulaciones

de agua con hielo.<sup>25</sup> Esta forma del potencial es continua y diferenciable y por lo tanto puede utilizarse en Dinámica Molecular.



**Figura 4.6.** Representación de la interacción de pozo cuadrado en función de la distancia para los pozos del molde y las moléculas de H<sub>2</sub>O. En Dinámica Molecular se utiliza un potencial continuo y diferenciable (rojo). Figura tomada de la publicación *Espinosa, et. al (2014)*.<sup>24</sup>

### 4.3. Detalles de Simulación

Las simulaciones se llevaron a cabo haciendo uso del programa de simulación de Dinámica Molecular GROMACS (versión 4.6.1).<sup>33</sup> En esta sección se describe la creación de la configuración inicial de las simulaciones y los parámetros técnicos utilizados para la correcta evolución del sistema físico objeto de estudio.

#### 4.3.1. Configuración inicial

La compleja configuración inicial necesaria para poder calcular la energía interfacial agua-hidrato ( $\gamma_{hw}$ ) de CO<sub>2</sub> a 400 bar y 287 K, es decir, un punto de la línea de la línea de coexistencia trifásica hidrato CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O líquido – CO<sub>2</sub> líquido, requiere de una región de agua en fase líquida a cuyos extremos a lo largo del eje z se colocan dos regiones de dióxido de carbono en fase líquida, uno a cada lado (véase Figura 4.7 arriba). El slab de agua está conformado por 736 moléculas de agua TIP4P/ICE y los slabs de dióxido de carbono están conformados por 128 moléculas TraPPE cada uno. Una vez conformada se simuló durante 5 ns a las temperatura y presión indicadas anteriormente

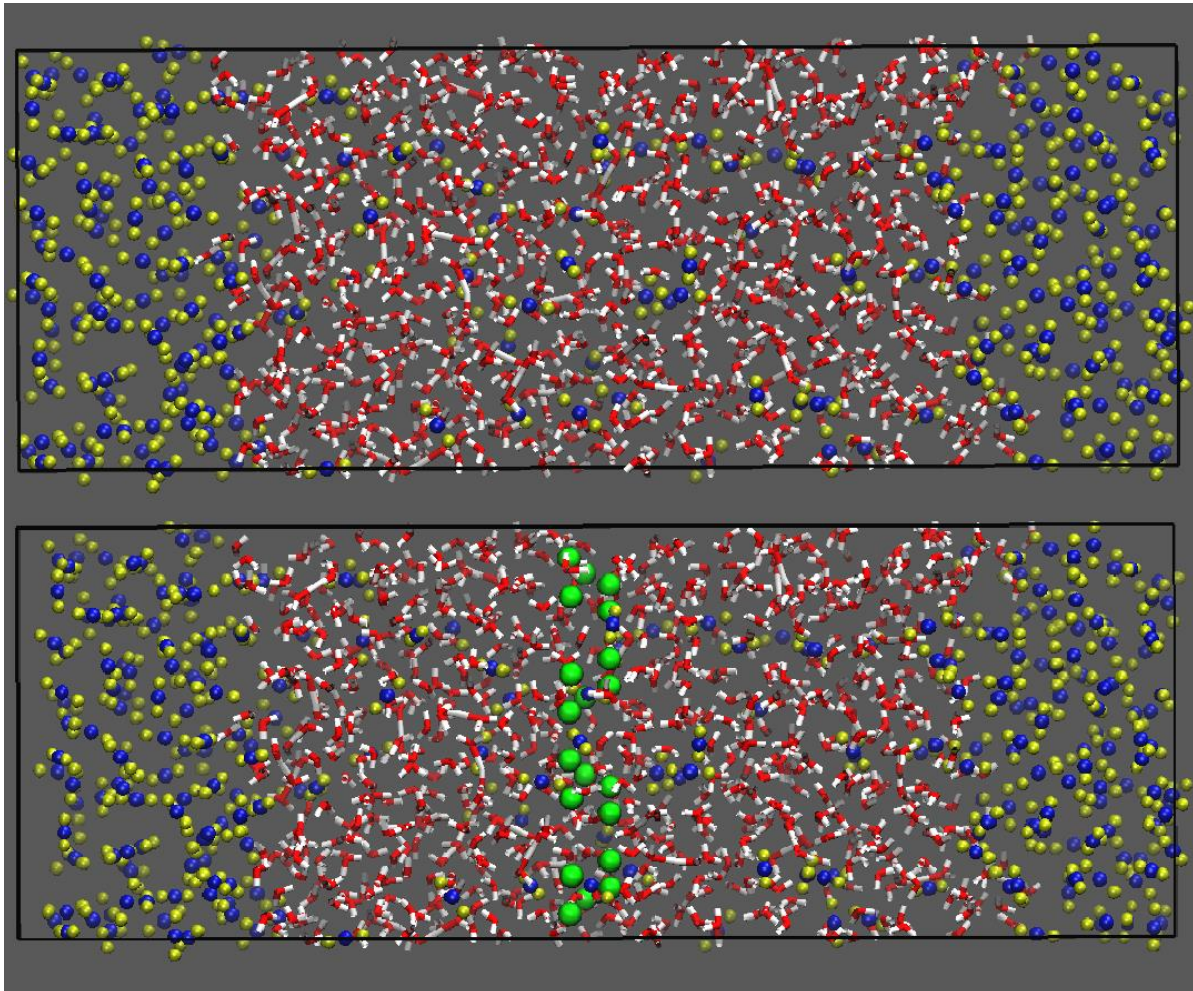
en el colectivo  $NP_zT$  para obtener una coexistencia líquido-líquido en equilibrio termodinámico. Posteriormente, en el centro de la caja de simulación y de forma perpendicular al eje  $z$  se inserta la red de pozos de potencial, el *molde* (véase Figura 4.7 abajo). Las coordenadas de los 56 pozos utilizados como molde se obtuvieron replicando  $2 \times 2 \times 2$  veces las posiciones de las moléculas de  $H_2O$  que conforman la celda unidad de la estructura del hidrato de  $CO_2$  SI<sup>34</sup>, y seleccionando sólo aquellas que forman parte del primer plano de dicha estructura donde se situaron los pozos (véase Figura 4.8). La estructura hidrato SI es una estructura cúbica y por lo tanto el plano seleccionado es exactamente el mismo en todas las direcciones (véase Figura 4.9), el único cuidado a tener en cuenta es trasladarlo adecuadamente al plano  $x$ - $y$  de la caja de simulación y situarlo en mitad de la región de agua líquida (Figura 4.7 abajo). Dichas posiciones del molde permanecerán invariantes a lo largo de la simulación. Las longitudes de las dimensiones de la caja de simulación inicial fueron 24.0 Å, 24.0 Å y 66.5 Å, respectivamente. Las longitudes de la caja en las direcciones  $x$  e  $y$  deben ser iguales a las dimensiones  $L_x$  y  $L_y$  del molde, al tratarse de una estructura sólida, y nos determinan el radio de corte máximo que se puede seleccionar. Posteriormente, con esta configuración de partida se realizan las simulaciones necesarias en el colectivo  $Np_zT$ , es decir, solo la longitud  $L_z$  puede fluctuar mientras que  $L_y$  y  $L_z$  permanecen invariables, a 400 bar y 287 K y cuyos resultados obtenidos serán expuestos en el próximo capítulo de este Trabajo Fin de Máster.

A modo de resumen se recogen los valores más destacables de la configuración inicial en la Tabla 4.3.

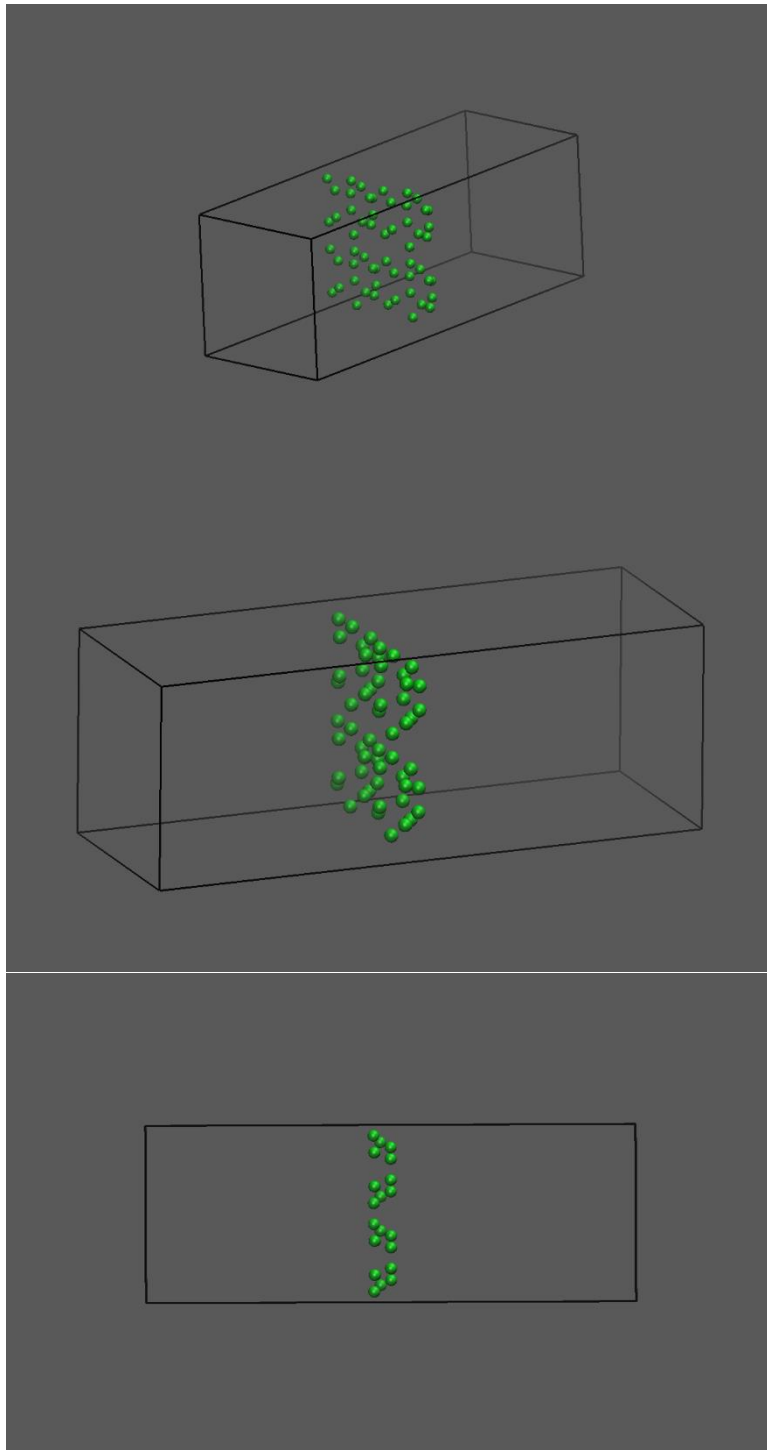
**Tabla 4.3.** Resumen de parámetros de la caja de simulación inicial utilizada para el cálculo de la tensión interfacial hidrato de  $CO_2$ -agua a 400 bar y 287 K.  $N_w$  es el número de pozos del molde,  $N_{H_2O}$  número de moléculas de agua,  $N_{CO_2}$  número de moléculas de  $CO_2$ ,  $N$  número de partículas total de la caja de simulación,  $r_c$  radio de corte usado para el cálculo de las interacciones LJ y coulombicas y  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$  dimensiones iniciales de la caja de simulación en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$  respectivamente.

$L_x$ (Å)	$L_y$ (Å)	$L_z$ (Å)	$r_c$ (Å)	$N_w$	$N_{H_2O}$	$N_{CO_2}$	$N$
24.0	24.0	66.5	1.0	56	736	256	1048

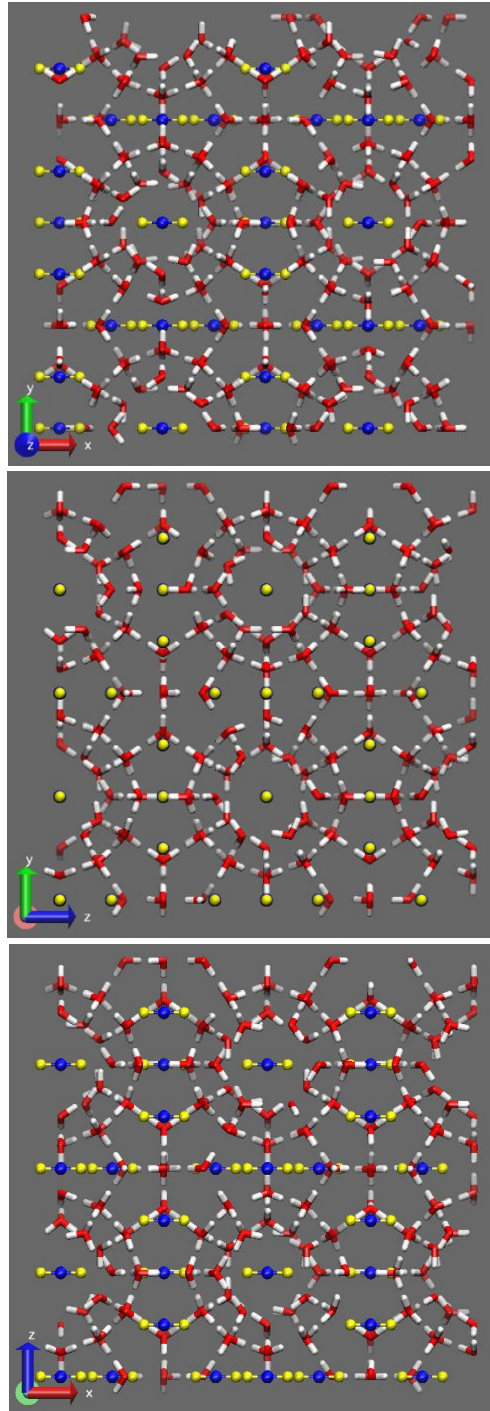




**Figura 4.7.** Snapshot de la configuración inicial formada por una región de agua (rojo-O, blanco-H) central rodeada por una región de CO<sub>2</sub> (azul-C, amarillo O) líquido después de ser equilibrada a 400 bar y 287 K durante 5 ns (arriba). Posteriormente, se introduce el molde (esferas verdes) para inducir la formación de la fase sólida hidrato SI de CO<sub>2</sub> (abajo).



**Figura 4.8.** Diferentes perspectivas de las posiciones del primer plano de la estructura de hidrato SI de  $\text{CO}_2$  (molde) seleccionadas para inducir su formación al entrar en coexistencia con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ .



**Figura 4.9.** Proyección x-y, z-y y x-z de la estructura cúbica de hidrato SI de CO<sub>2</sub>. El agua es representada en rojo (O) y blanco (H) y el CO<sub>2</sub> en azul (C) y amarillo (O). Las proyecciones son coincidentes al ser una estructura cúbica.

### 4.3.2. Parámetros técnicos de programa de Dinámica Molecular GROMACS

Los parámetros técnicos son las variables que garantizan la transición desde el estado inicial hacia un estado final de equilibrio, determinado por el colectivo utilizado. Las simulaciones fueron realizadas en el colectivo  $Np_zT$  usando el programa de Dinámica Molecular GROMACS (versión 4.6.1),<sup>33</sup> a 400 bar y 287 K, es decir, sobre un punto de la línea de coexistencia trifásica hidrato  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  líquido –  $\text{CO}_2$  líquido. La temperatura del sistema fue controlada mediante el termostato de *reescalado de velocidad*<sup>65,36</sup> con una constante de tiempo de 2 ps. La presión fue controlada mediante un barostato *Parrinello-Rahmann*<sup>37,38</sup> con un tiempo de relajación de 1 ps. Las condiciones de frontera periódicas fueron aplicadas en las tres dimensiones espaciales y la convención de mínima imagen fue respetada al utilizar radios de corte menores a la mitad del lado más corto de la caja (24.0 Å). En concreto, el radio de corte utilizado tanto para las interacciones de LJ como electrostáticas fue de 10.0 Å. Las correcciones de largo alcance para las interacciones electrostáticas se calcularon haciendo uso del método *Particle Mesh Ewald*<sup>69,40</sup> con un espaciado de red de 1 Å. El paso de tiempo utilizado en las simulaciones de Dinámica Molecular fue de 1.5 fs y el tiempo total en la mayoría de las simulaciones fue de 100 ns. La impresión de datos se realizó cada 0.2 ps.

Primeramente, para la determinación del radio de corte óptimo de los pozos ( $r_w^o$ ) con el oxígeno de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  se realizaron simulaciones con diferentes valores de  $r_w = 0.760, 0.823, 0.887, 0.950, 1.013, 1.140, 1.203, 1.235, 1.267, 1.283, 1.298$  y  $1.330$  Å. Una vez estimado  $r_w^o$ , se llevaron a cabo simulaciones para la determinación de la energía interfacial hidrato de  $\text{CO}_2 - \text{agua}$  ( $\gamma_{hw}$ ) mediante integración termodinámica a tres valores de  $r_w$  ligeramente superiores a  $r_w^o$ , como se razonó anteriormente. En concreto, para  $r_w = 1.267, 1.283, 1.298$  Å y los valores de profundidad ( $\epsilon$ ) de la interacción del pozo cuadrado fueron 0.04, 0.08, 0.40, 0.80, 1.20, 1.60, 2.00, 2.40, 2.60, 3.00, 3.40, 4.00, 4.80, 6.40 y 8.00  $k_B T$  para la realización de la integración termodinámica en cada uno de los tres  $r_w$  mencionados.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados más destacables obtenidos en este Trabajo Fin de Máster en el estudio del sistema hidrato  $\text{CO}_2$  –  $\text{H}_2\text{O}$  líquido –  $\text{CO}_2$  líquido en coexistencia directa a 400 bar y 287 K con el objetivo de obtener el valor de la energía interfacial hidrato  $\text{CO}_2$ -agua ( $\gamma_{hw}$ ) usando el método conocido como Mold Integration (MI). Comenzaremos por una etapa exploratoria en la que se calcula el radio corte óptimo ( $r_w^o$ ) del sistema, para posteriormente presentar la integración termodinámica para  $r_w = 1.267, 1.283$  y  $1.298 \text{ \AA}$  y finalmente presentaremos el valor de la tensión interfacial ( $\gamma_{hw}$ ) obtenido utilizando los modelos TIP4P/Ice( $\text{H}_2\text{O}$ ) y TraPPE( $\text{CO}_2$ ) mediante simulación molecular y lo compararemos con los valores experimentales encontrados en la bibliografía.

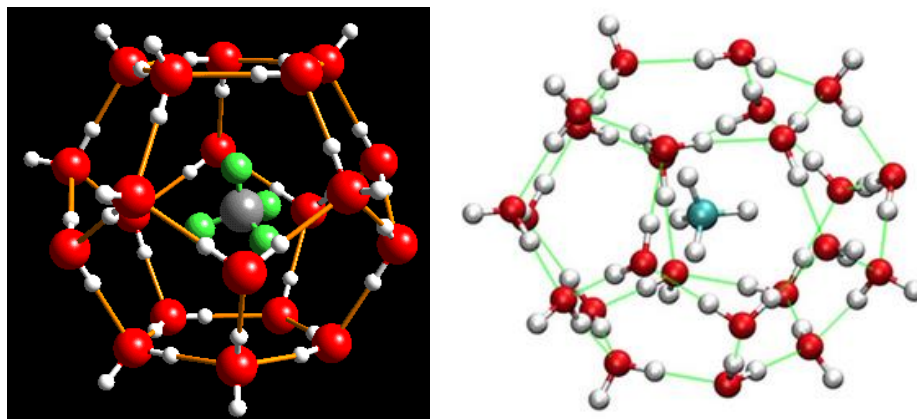
### 5.1 Determinación del radio de corte óptimo ( $r_w^o$ )

Una vez realizada la composición de la compleja configuración inicial de la caja de simulación (véase Figura 4.7), compuesta por los pozos del molde situados en medio de la región de  $\text{H}_2\text{O}$  líquida en coexistencia con una fase líquida de  $\text{CO}_2$  a ambos lados para asegurar el cumplimiento de las condiciones de frontera periódicas en dicha caja, se realizaron varias simulaciones exploratorias con el objetivo de comprobar si el número de pozos molde era suficiente para inducir la cristalización de la fase hidrato de  $\text{CO}_2$  (estructura SI) en la citada coexistencia a 400 bar y 287 K en un punto en que coexisten las tres citadas fases en equilibrio termodinámico.

Aunque parece obvio queremos destacar la esencialidad de este primer paso porque, a nuestro conocimiento, nunca se había aplicado este método Mold Integration (MI) para el estudio de la formación/cristalización de una fase sólida tan compleja. La estructura cristalina del hidrato de  $\text{CO}_2$  está compuesta está formada por dos sustancias, el agua forma la red cristalina SI mediante su unión por enlaces de hidrógeno y el dióxido de carbono que ocupa el interior de las cavidades que se forman en la citada red proporcionando la estabilidad necesaria a esta fase sólida (véase Figura 1.1). Además de este hecho, debemos añadir que esta estructura cristalina se forma a partir de la coexistencia de dos fases fluidas prácticamente insolubles entre sí, y por tanto, para su formación es estrictamente necesario que las moléculas de  $\text{CO}_2$  difundan por la fase rica en  $\text{H}_2\text{O}$  hasta llegar a posiciones cercanas al molde (germen de la cristalización) en el momento preciso para que al interaccionar con las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  situadas a sus inmediaciones se vayan completando las cavidades alrededor de estas moléculas de



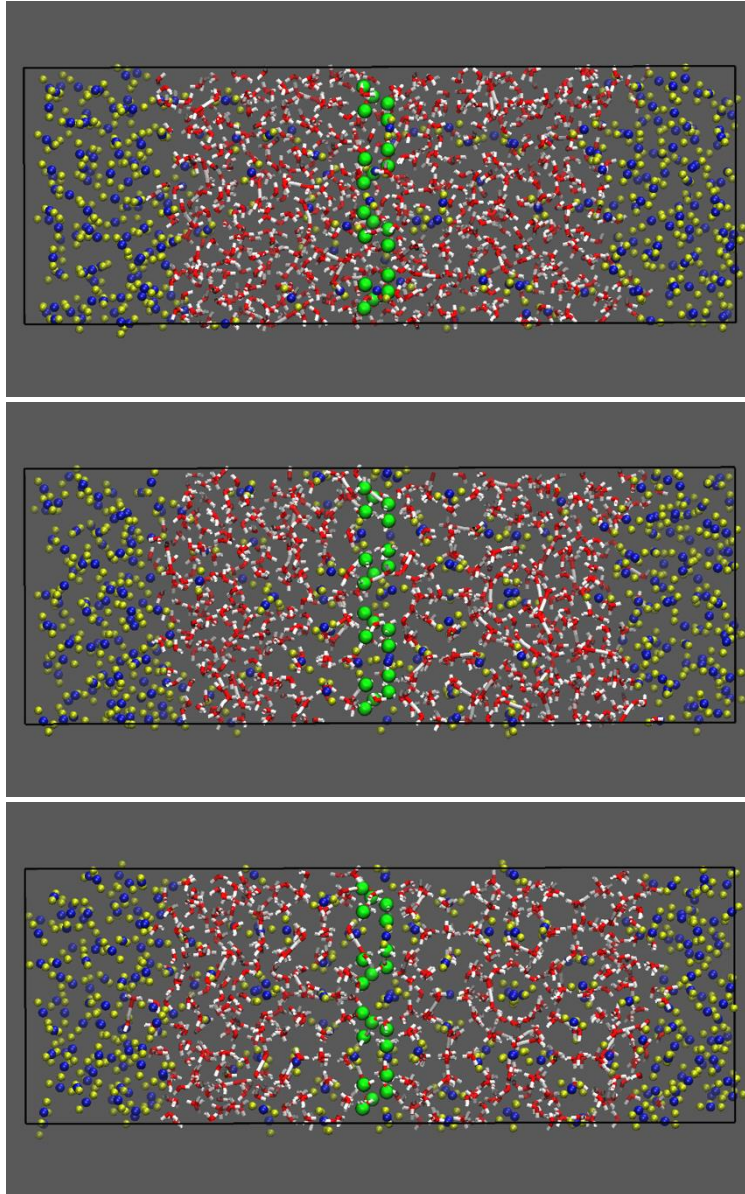
CO<sub>2</sub>. Aunque la presencia de CO<sub>2</sub> en esta estructura sólida es mínima, 8 moléculas de CO<sub>2</sub> por cada 46 moléculas de H<sub>2</sub>O en la celdilla unidad SI, esta no se formaría sin su presencia ya que, como se ha mencionado anteriormente, son estas moléculas de CO<sub>2</sub> las que proporcionan la estabilidad necesaria para su formación y cristalización.



**Figura 5.1.** Snapshot de la formación de un dodecaedro pentagonal y un tetradodecaedro, las dos figuras que se forman en la estructura cristalina SI del hidrato de CO<sub>2</sub> al unirse las moléculas de H<sub>2</sub>O por enlaces de hidrógeno, con la presencia de una molécula invitada que se posiciona en su interior y da estabilidad a la estructura.

El proceso de formación/cristalización de la fase hidrato de CO<sub>2</sub> debería de suceder a radios de pozo pequeños ( $r_w$ ), ver Sección 4.1, cabe recordar que esta interacción tiene lugar únicamente entre los pozos del molde y el átomo de oxígeno (O) de las moléculas de H<sub>2</sub>O, es decir, no se considera la interacción del molde con las moléculas de CO<sub>2</sub> con el objetivo de realizar una extensión del método Mold Integration (SI) de la forma más sencilla posible. Por otro lado, no consideramos necesaria esta interacción ya que tarde o temprano alguna molécula de CO<sub>2</sub> difundirá por la fase de agua líquida y llegará a las posiciones específicas donde quedará atrapada por las moléculas de agua que formarán la estructura cristalina SI a su alrededor. Este hecho nos ha obligado a realizar simulaciones con tiempos de simulación muy largos llegando en algunos casos a tener que simular 200 ns para poder ver una cristalización completa de la fase hidrato, tal y como se muestra en la Figura 5.2 c. En esta Figura se muestran tres snapshots para una simulación a 400 bar y 287 K con un radio de pozo de 0.760 Å a tres instantes temporales diferentes: 0 ns, 50 ns y 200 ns respectivamente. En esta evolución se puede observar cómo inicialmente la coexistencia únicamente de tres fases fluidas inmiscibles entre sí, una rica en agua y dos ricas dióxido de carbono alrededor a su alrededor (Figura 5.2 a), y como en un instante temporal determinado comienza la formación/cristalización de la fase hidrato de CO<sub>2</sub>, a partir de las moléculas de agua que quedan atrapadas en las

posiciones del molde y que sirven como germen para la formación/cristalización de esta estructura sólida, como se aprecia en la Figura 5.2 b, que extiende por toda la región de agua líquida gracias a la presencia de moléculas de CO<sub>2</sub> en su interior para tiempos de simulación muy largos (Figura 5.2 c).



**Figura 5.2.** Snapshots de la evolución temporal de la cristalización de la fase hidrato de CO<sub>2</sub> a partir de la coexistencia de las fases H<sub>2</sub>O líquido-CO<sub>2</sub> líquido a 400 bar y 287 K y  $r_w = 0.760$  A. Las moléculas de H<sub>2</sub>O están representadas en rojo (O) y blanco (H-blanco) y las moléculas de CO<sub>2</sub> están representadas en amarillo (C) y azul (O). Los átomos del molde que para inducir la formación de la fase hidrato de CO<sub>2</sub> están representados por esferas verdes. (a) 0 ns (b) 50 ns (c) 200 ns.

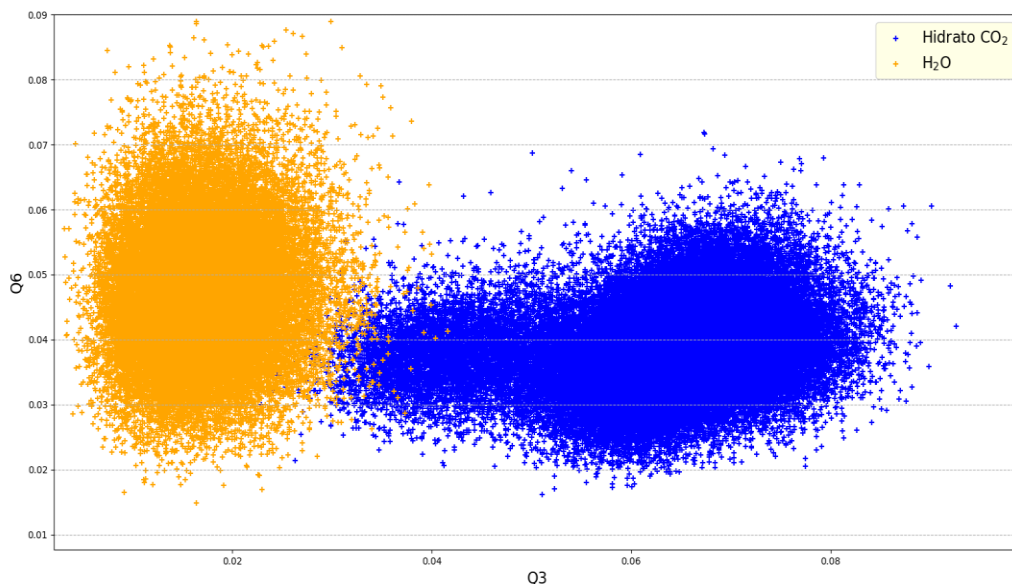
Después de haber comprobado la capacidad del molde para inducir la formación de la estructura cristalina del hidrato de CO<sub>2</sub>, el siguiente paso es calcular el radio de corte óptimo ( $r_w^o$ ), que es el radio de corte de interacción entre los átomos del molde y las moléculas de agua a partir del cual encontramos la situación límite entre inducción inmediata o no de la fase hidrato. La determinación de  $r_w^o$  es considerada la parte más sensible del método Mold Integration ya que este valor es el que nos proporciona el valor de la tensión interfacial del sistema hidrato CO<sub>2</sub>-agua ( $\gamma_{hw}$ ), como se explicó en la Sección 4.1. Por tanto, una determinación precisa de  $r_w^o$  es esencial para la correcta aplicación del método MI y un cálculo eficaz del valor de tensión interfacial  $\gamma_{hw}$ .

La determinación de  $r_w^o$  se realiza mediante el estudio de la evolución temporal del número de moléculas de agua que forman parte de la fase hidrato ( $N_h$ ) a lo largo de la simulación. Para realizar este estudio se envían simulaciones a diferentes radios de pozo ( $r_w$ 's) partiendo siempre de la misma configuración inicial (Figura 5.2 a) y con la interacción del molde completamente activado desde el inicio de la simulación ( $\varepsilon = \varepsilon_m = 8k_B T$ ) a las condiciones termodinámicas a las cuáles queremos realizar el estudio, que en nuestro caso era a 400 bar y 287 K. Si  $r_w \leq r_w^o$  entonces una capa de hidrato debe crecer sin periodo de inducción previo desde el inicio de la simulación, es decir, no hay barrera de energía libre para la formación del hidrato. Por el contrario, si  $r_w \geq r_w^o$ , las trayectorias de crecimiento de número de moléculas de H<sub>2</sub>O en la fase hidrato de estas simulaciones presentan un periodo de inducción inicial, ya que se debe vencer la barrera de energía libre antes de la formación de la primera capa de la estructura del hidrato de CO<sub>2</sub> o incluso no se llega a formar nunca cuando el  $r_w$  seleccionado es demasiado grande.

Para determinar la evolución temporal del número de moléculas de H<sub>2</sub>O pertenecientes a la fase hidrato hemos utilizado los parámetros de orden ( $q_i$ ), invariantes por rotación, propuestos por *Lechner y Dellago*<sup>41</sup> Estos parámetros han sido ampliamente aplicados a estructuras sólidas formadas por moléculas de agua,<sup>42,25</sup> pero a diferencia del hielo en la que el parámetro  $q_6$  era más eficaz para distinguir entre moléculas de H<sub>2</sub>O en fase líquida o hielo, en este caso encontramos que el parámetro  $q_3$  era el que mejor hacía la distinción entre las moléculas presentes en la fase hidrato y líquida. Dicho resultado, aunque sorprendente, ya que hablamos de una fase sólida con una red cristalina formada por moléculas de agua, está perfectamente justificado con el hecho de que la estructura cristalina SI de los hidratos de CO<sub>2</sub> es completamente diferente a la gran mayoría de redes cristalinas presentes en el hielo. Este parámetro fue calculado para cada molécula de agua, tal y como indica el trabajo de *Lechner y Dellago*,<sup>41,42</sup> teniendo en cuenta las moléculas vecinas que están a su alrededor en una distancia inferior a 3.5 Å en cada

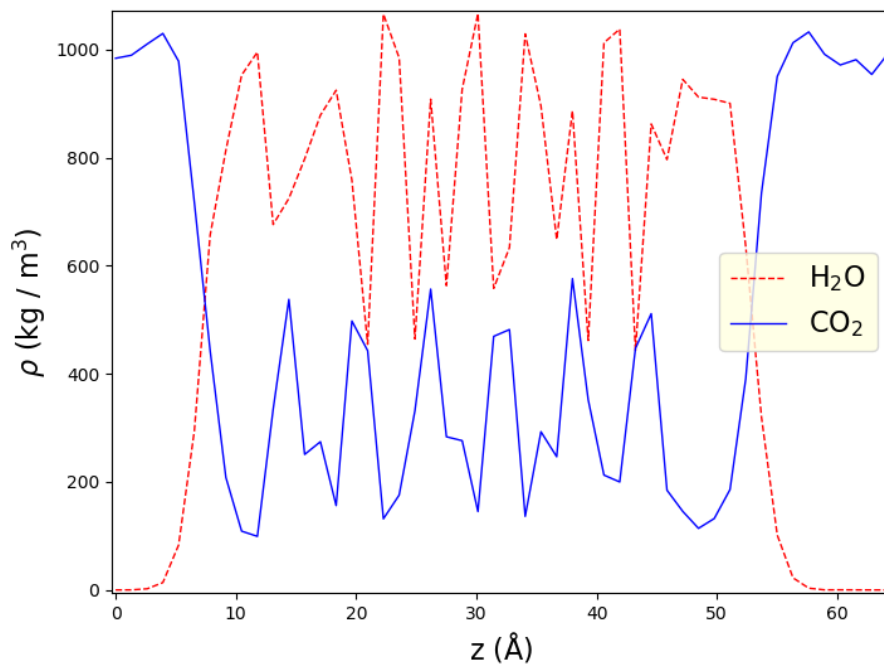
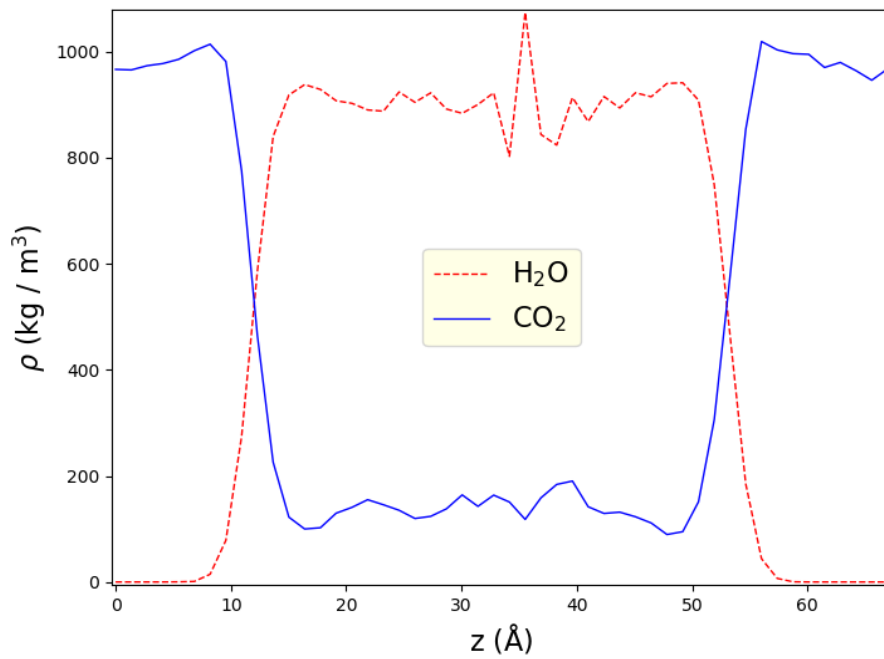


configuración a lo largo de cada simulación. Este cálculo combinado con un valor umbral que establecimos en 0.03 es el que nos permite diferenciar entre agregados de moléculas de agua en fase hidrato y en estado líquido, tal y como se observa claramente en la representación de la Figura 5.3.



**Figura 5.3.** Representación de parámetro de orden  $q_6$  frente al parámetro de orden  $q_3$  que muestra la eficacia del parámetro  $q_3$  para diferenciar moléculas de  $H_2O$  en fase líquida e hidrato a 400bar y 287 K. Este parámetro muestra la presencia de dos circunferencias completamente separadas a partir de un valor de  $q_3$  de 0.03. La circunferencia amarilla muestra las partículas presentes en fase agua líquida y la esfera azul las moléculas presentes en la fase hidrato.

Además de este cálculo de parámetros también hemos calculado los perfiles de densidad del  $H_2O$  y del  $CO_2$  a lo largo del eje  $z$  (el eje perpendicular a la interfase) de cada simulación únicamente para poder visualizar/comprobar los resultados proporcionados por dicho parámetro de orden (Figura 5.4). Aquellas simulaciones donde el parámetro de orden  $q_3$  indicaba una gran cantidad de moléculas de  $H_2O$  en fase hidrato correspondía perfectamente con un perfil de densidad de agua abrupto con numerosos saltos que constataban la presencia de esa cristalización (Figura 5.4 a) ya que las moléculas presentes en la fase sólida ocupan posiciones preferenciales y prácticamente no se mueven. El resto de simulaciones donde el parámetro de orden  $q_3$  nos marcaba la presencia de muy pocas moléculas de agua en la fase hidrato correspondía con perfiles de agua clásicos y lineales donde únicamente se observaba la presencia de unos saltos de densidad en las posiciones de los átomos del molde (Figura 5.4 b), lo cual era indicativo de la presencia de una región de agua líquida alrededor del molde.



**Figura 5.4.** Perfiles de densidad del H<sub>2</sub>O y del CO<sub>2</sub> a lo largo de la dirección z de la caja de simulación a 400 bar y 287K. La figura de abajo con un perfil con saltos de densidad constata la presencia de una región de cristalización hidrato alrededor del molde. La figura de arriba con un perfil suave muestra la presencia de una región de fluida con muy poca cristalización alrededor del molde.

La evolución temporal del crecimiento del número de moléculas de agua en la fase hidrato ( $N_h$ ) para los radios de pozo ( $r_w$ ) 0.760, 0.823, 0.887, 0.950, 1.013, 1.140, 1.203 y 1.235 Å han sido representadas en la Figura 5.5, mientras que para los  $r_w$  1.267, 1.283, 1.298 y 1.330 Å han sido mostradas en la Figura 5.6. Observando ambas Figuras podemos observar a simple vista como se han realizado tres simulaciones para cada  $r_w$  con el objetivo de calcular el radio de óptimo ( $r_w^o$ ) con la mayor precisión posible ya que la descripción del método obliga a aplicar los siguientes criterios:

- ❖ Un determinado valor de  $r_w$  presenta una barrera de energía de activación inicial cuando ese periodo de inducción inicial es observado en todas las simulaciones al mismo  $r_w$ .
- ❖ La presencia de una sola simulación a un valor de  $r_w$  específico que no presente periodo de inducción inicial obliga a considerar dicho  $r_w$  como que no presenta barrera de energía de activación inicial.

Dicho criterio se especifica en la descripción original del método Mold Integration que ya ha sido aplicado exitosamente para al cálculo de la tensión interfacial de sistemas Lennard-Jones<sup>24</sup> y de hielo con agua ( $\gamma_{iw}$ ),<sup>25</sup> siendo en todo caso estructuras sólidas más simples que la estudiada en este trabajo, al estar únicamente constituidas por una sustancia.

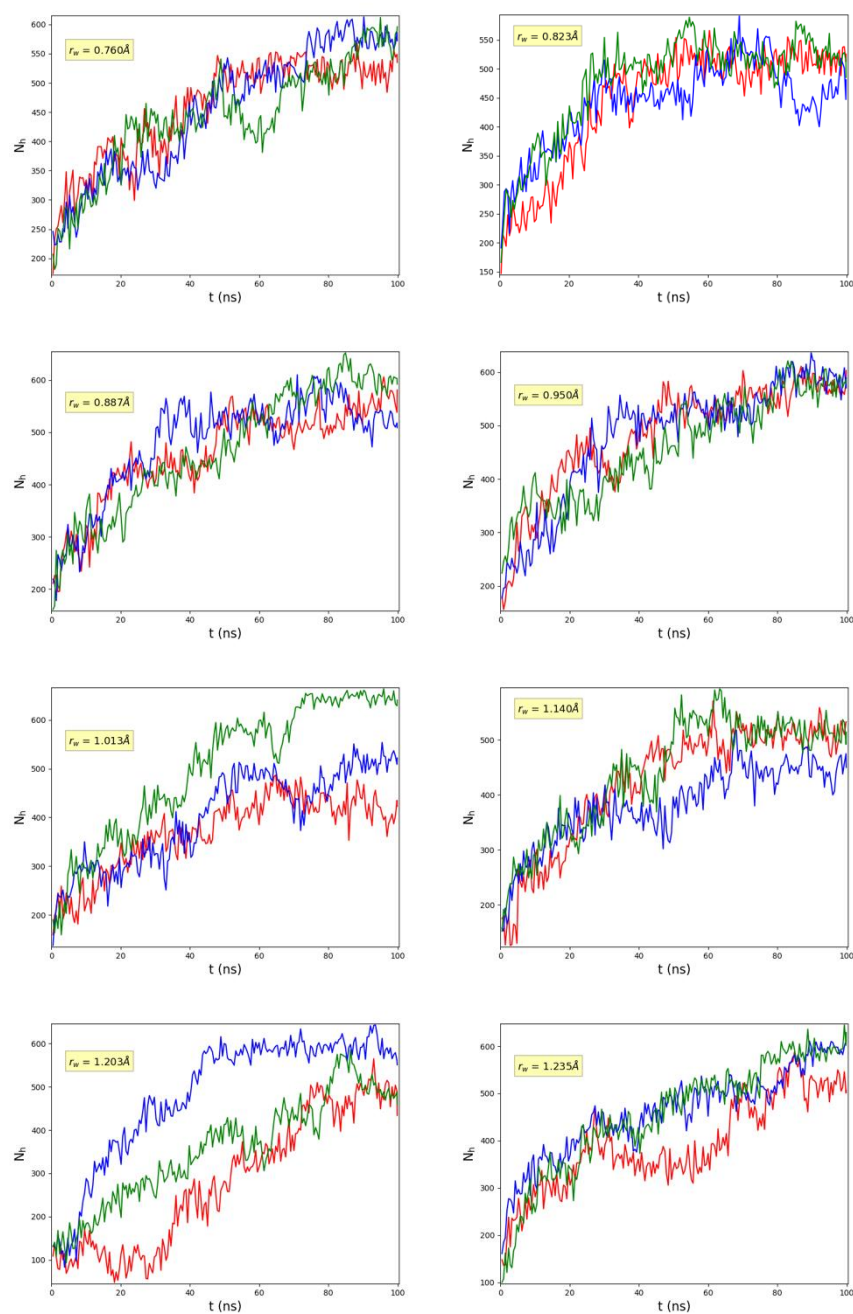
La presencia o no de esa energía de activación inicial se aprecia de forma sencilla al observar la evolución temporal de la cristalización de las moléculas de H<sub>2</sub>O en los primeros instantes de la simulación molecular de la siguiente forma:

- ❖ Los  $r_w$  que presentan energía de activación inicial presentan desde el inicio de la simulación un crecimiento lineal y constante de las moléculas de agua (línea recta con pendiente positiva) pertenecientes a la estructura cristalina de la fase hidrato.
- ❖ Los  $r_w$  que no presentan energía de activación presentan inicialmente un periodo en el que hay número constante de moléculas en la fase sólida que parece no crecer con el tiempo (línea recta con pendiente cero).

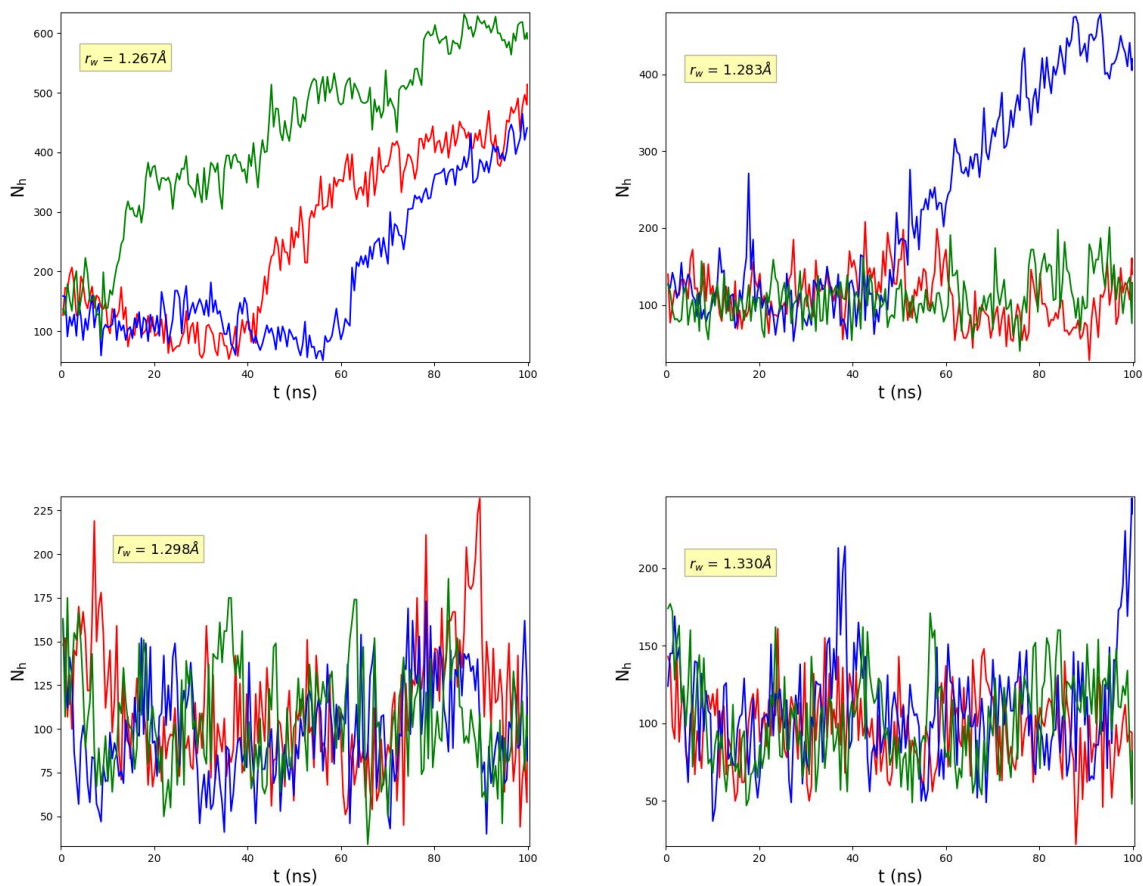
Si nos fijamos en esta característica inicial en las trayectorias temporales de crecimiento del número de moléculas en la fase hidrato ( $N_h$ ) mostradas en las Figuras 5.5 y 5.6 y aplicamos el criterio descrito anteriormente vemos que todos los  $r_w$  que presentan energía de activación inicial, es decir,  $r_w \leq r_w^o$  han sido representados en la Figura 5.5 y aquellos que no presentaban la energía de activación ( $r_w \geq r_w^o$ ) han sido agrupados en

la Figura 5.6. Las trayectorias de cristalización de los  $r_w$  0.760, 0.823, 0.887, 0.950, 1.013, 1.140, 1.203 y 1.235 Å presentan de forma clara la presencia de energía de activación ya que todas las simulaciones cristalizan rápidamente desde el inicio, mientras que los  $r_w$  1.267, 1.283, 1.298 y 1.330 Å son ejemplos claros de la no presencia de la energía de activación inicial al ser observada en todas las simulaciones sin exclusión.

A la vista de los resultados obtenidos en dichas figuras, el  $r_w$  más grande que no presenta periodo de inducción inicial es  $r_w = 1.235$  Å, y el  $r_w$  más pequeño que presenta inducción inicial es  $r_w = 1.267$  Å. Por lo tanto, el valor radio de pozo óptimo obtenido para este sistema es el punto medio de dicho de dicho intervalo, es decir,  $r_w^o = (1.251 \pm 0.016)$  Å. Para estar absolutamente seguro de la correcta determinación del  $r_w^o$ , el valor del error se ha tomado de forma que incluye los valores de  $r_w$  cuyas trayectorias de cristalización muestran discrepancias entre ausencia/presencia de inducción en sus simulaciones, ya que el error en la determinación de  $r_w^o$  es la principal fuente de incertidumbre en el cálculo de la tensión interfacial  $\gamma_{hw}$  del sistema objeto de estudio.



**Figura 5.5.** Evolución temporal del número de moléculas de H<sub>2</sub>O en fase hidrato para los valores de  $r_w$  que presentan energía de activación inicial 0.760, 0.823, 0.887, 0.950, 1.013, 1.140, 1.203 y 1.235 Å. El H<sub>2</sub>O ha sido modelizado mediante el modelo TIP4P/ICE y el CO<sub>2</sub> por el modelo TraPPE. Todas las simulaciones se realizaron en condiciones de coexistencia líquido-líquido a 400 bar y 287 K. En todos los casos  $\varepsilon = 8k_B T$ .



**Figura 5.6.** Evolución temporal del número de moléculas de H<sub>2</sub>O en fase hidrato para los valores de  $r_w$  que no presentan energía de activación inicial 1.267, 1.283, 1.298 y 1.330 Å. El H<sub>2</sub>O ha sido modelizado mediante el modelo TIP4P/ICE y el CO<sub>2</sub> por el modelo TraPPE. Todas las simulaciones se realizaron en condiciones de coexistencia líquido-líquido a 400bar y 287 K. En todos los casos  $\varepsilon = 8k_B T$ .

## 5.2. Integración Termodinámica

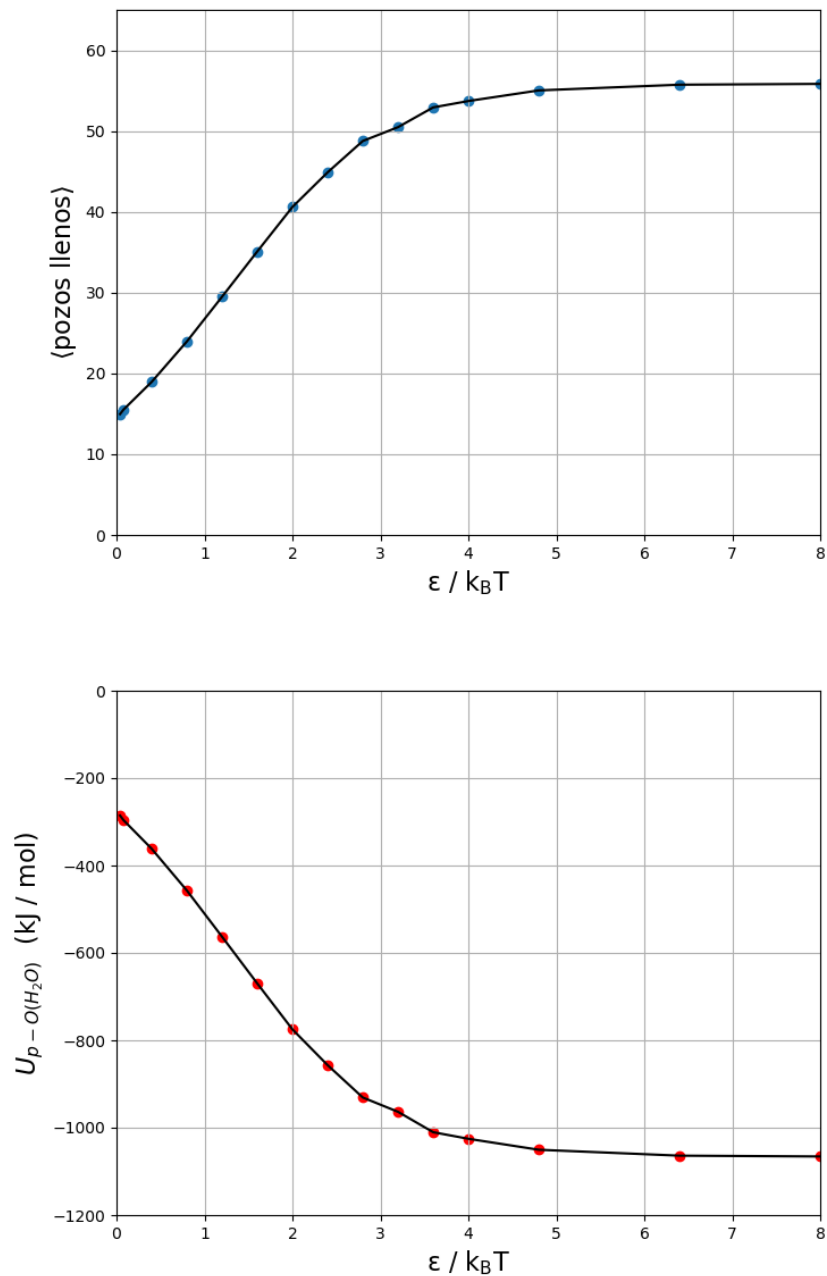
Una vez conocido el valor del  $r_w^o$ , el siguiente paso es resolver la integral mostrada en la ecuación (4.5) para valores de  $r_w$  mayores que  $r_w^o$  y así poder calcular finalmente el valor de la energía interfacial hidrato CO<sub>2</sub> – agua mediante las ecuaciones 4.6 y 4.1. Así, se han seleccionado tres valores de  $r_w$  que cumplen esta condición como son 1.267, 1.283, 1.298 Å y se han representado los resultados obtenidos en las Figura 5.7, 5.8 y 5.9 respectivamente. Cada punto de cada una de las tres gráficas se corresponde a un valor de profundidad diferente ( $\varepsilon$ ) de la interacción de tipo pozo cuadrado entre el molde y los átomos de oxígeno (O) de las moléculas de agua. Independientemente de la figura observada en el general el comportamiento es el mismo, a medida que se aumenta esta profundidad de interacción ( $\varepsilon$ ) el número promedio de moléculas de agua atrapados por los pozos aumenta hasta un valor promedio máximo que es prácticamente igual al número de pozos activados ( $N_w$ ) a partir aproximadamente de un valor de interacción de  $5k_B T$ . Una vez se alcanza este valor máximo en la figura, el valor de la tensión interfacial  $\gamma(r_w)$ , dado por la ecuación (4.1), para ese valor de  $r_w$  no depende prácticamente de  $\varepsilon_m$  que es nuestro caso es igual  $8k_B T$ . El valor de  $\varepsilon_m$  debe garantizar que cada pozo contiene únicamente una partícula para  $\lambda=1$  ( $\varepsilon_m = 8k_B T$ ), siempre que esta condición se cumpla  $\varepsilon_m$  puede tomar cualquier valor, aunque se recomienda que el valor de  $\varepsilon_m$  no sea demasiado grande para que la formal del integrando varíe muy suavemente a medida que  $\lambda$  aumenta. Como podemos observar en las Figuras 5.7 b, 5.8 b y 5.9 b el valor de  $\varepsilon_m = 8k_B T$  garantiza el cumplimiento de todas estas condiciones en el sistema objeto de estudio.

En el caso particular del estudio presentado en este trabajo el molde estaba conformado por 56 pozos (véase Tabla 4.3). En promedio, unos 16 pozos están ocupados cuando los pozos del molde están desactivados y todos están ocupados por moléculas de agua cuando  $\lambda=1$  ( $\varepsilon_m = 8k_B T$ ), es decir, todos los pozos activados (véase Figuras 5.7 a, 5.8 a y 5.9 a). La curva que realmente nos permite resolver la ecuación (4.5) es la representada en las Figuras 5.7 b, 5.8 b y 5.9 b para cada valor de  $r_w = 1.267, 1.283, 1.298$  Å. El integrando,  $U_{pm}$ , es simplemente dado por el producto entre el número promedio pozos llenos y  $-\varepsilon$ .

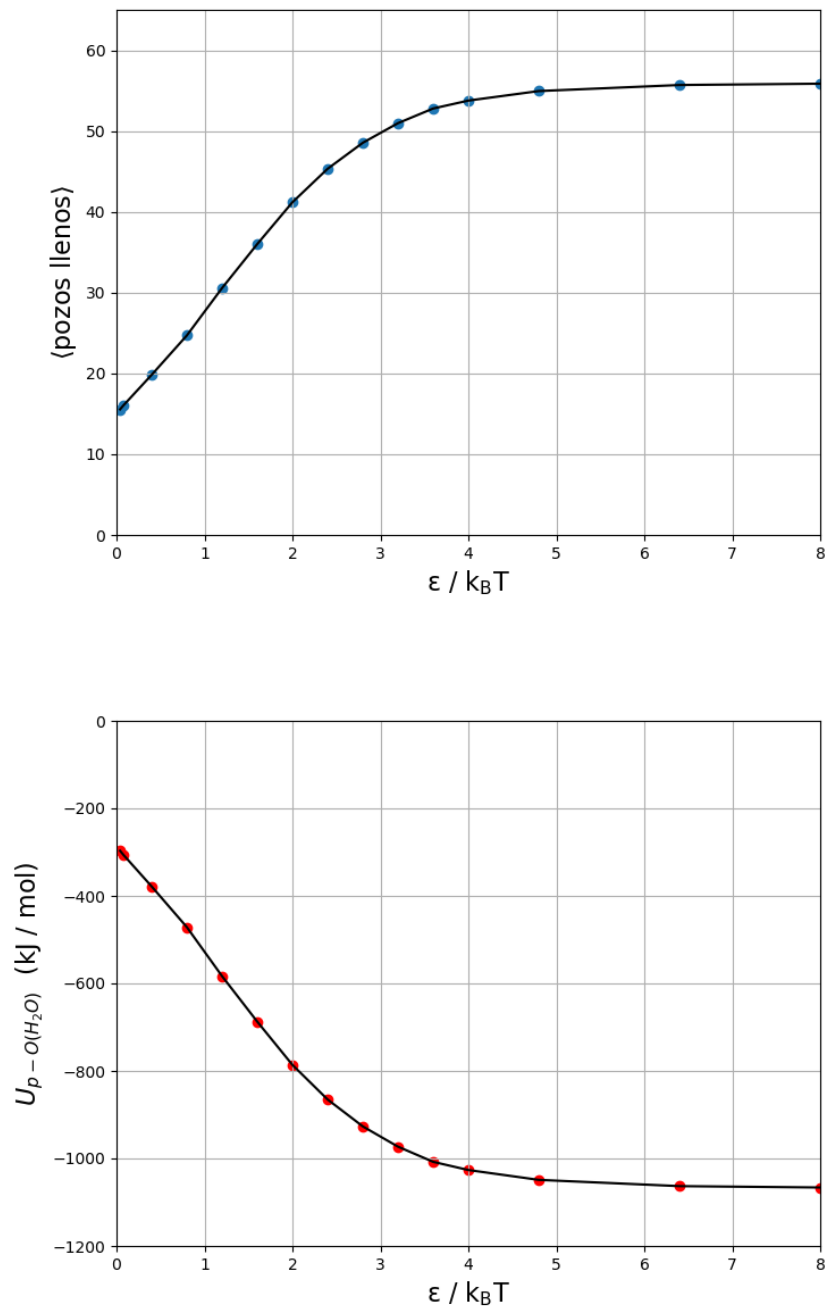
A modo de ejemplo se muestra la resolución de esa integral para  $r_w = 1.267$  Å. Esta integral de la curva que se muestra en la Figura 5.7 b se resuelve numéricamente obteniendo que  $G_m = -888.847 k_B T$ , es decir, hemos obtenido la diferencia de energía libre entre el sistema con el molde encendido y el sistema con el molde apagado. Para obtener la diferencia de energía libre entre el H<sub>2</sub>O y el H<sub>2</sub>O que tiene la estructura SI

inducida por el molde,  $G_s$ , simplemente restamos a  $G_m$  la interacción entre el molde y el fluido (ecuación 4.6):  $G_s = G_m + \varepsilon N_w = -888.847 + 8 \times 56 = 440.847 k_B T$ . Finalmente,  $G_s$  es dividido por dos y por el área interfacial  $L_x L_y$  (Tabla 4.3) obteniendo una estimación de la energía libre interfacial  $\gamma_{hw}(r_w)$  hidrato  $CO_2$  – agua para  $r_w = 1.267 \text{ \AA}$ . El valor obtenido fue de  $\gamma_{hw}(1.267 \text{ \AA}) = 25.89 \text{ mJ/m}^2$ , aunque cabe recordar que este valor no es el valor verdadero de tensión interfacial hidrato  $CO_2$  – agua que se obtiene para  $r_w^o$  sino que es un cálculo previo y necesario a fin de extrapolar este valor de  $\gamma_{hw}(1.267 \text{ \AA})$  a  $\gamma_{hw}(r_w^o)$ . Siguiendo el mismo procedimiento se ha obtenido el valor de la energía interfacial hidrato  $CO_2$  – agua para  $r_w = 1.283, 1.298 \text{ \AA}$  obteniendo los siguientes resultados:  $\gamma_{hw}(1.283 \text{ \AA}) = 25.25 \text{ mJ/m}^2$  y  $\gamma_{hw}(1.298 \text{ \AA}) = 24.77 \text{ mJ/m}^2$ .

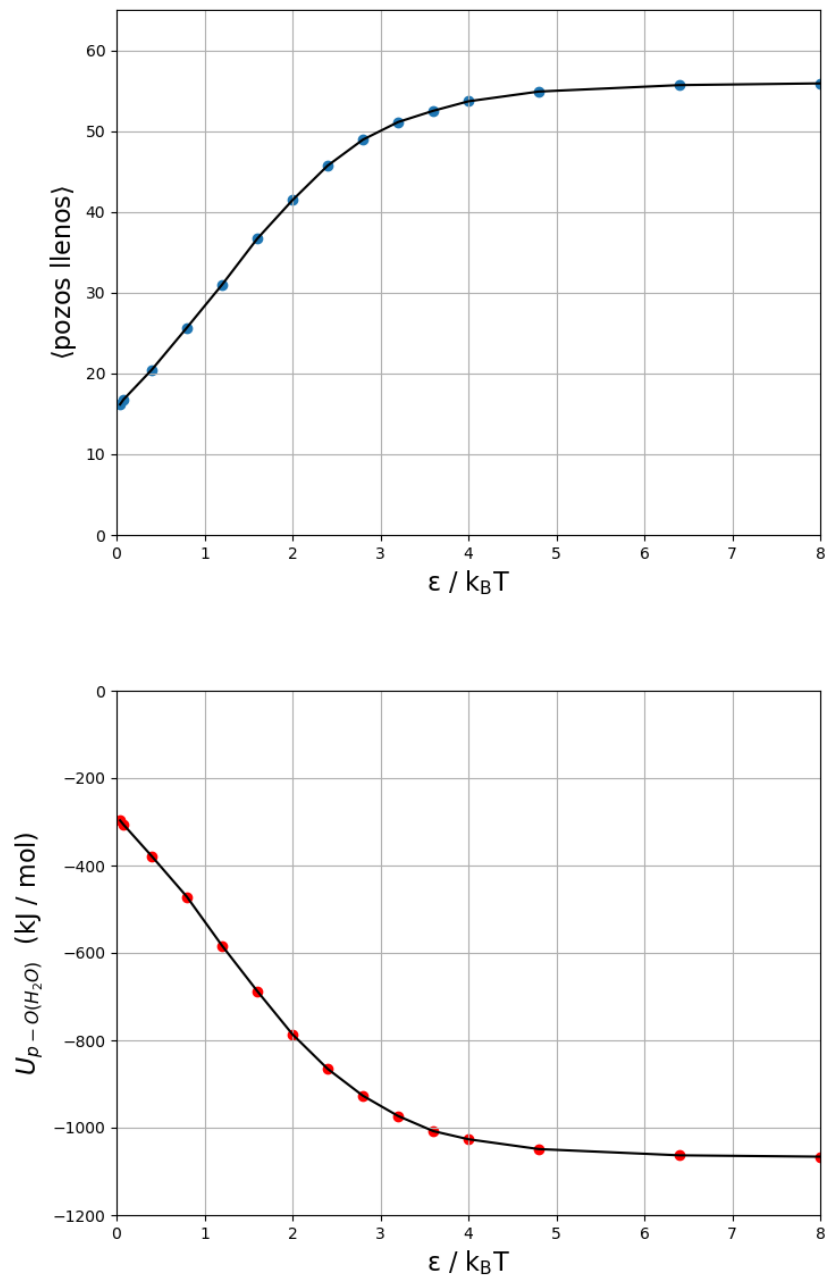




**Figura 5.7.** Número promedio de moléculas de H<sub>2</sub>O atrapadas en el molde y energía promedio pozo-H<sub>2</sub>O ambas en función de la profundidad del pozo ( $\epsilon / k_B T$ ) para  $r_w = 1.267 \text{ \AA}$  a 400 bar y 297 K. Cada punto corresponde a una simulación de NP<sub>z</sub>T de tiempo 40ns.



**Figura 5.8.** Número promedio de moléculas de H<sub>2</sub>O atrapadas en el molde y energía promedio pozo-H<sub>2</sub>O ambas en función de la profundidad del pozo ( $\epsilon / k_B T$ ) para  $r_w = 1.283 \text{ \AA}$  a 400 bar y 297 K. Cada punto corresponde a una simulación de NP<sub>z</sub>T de tiempo 40ns.

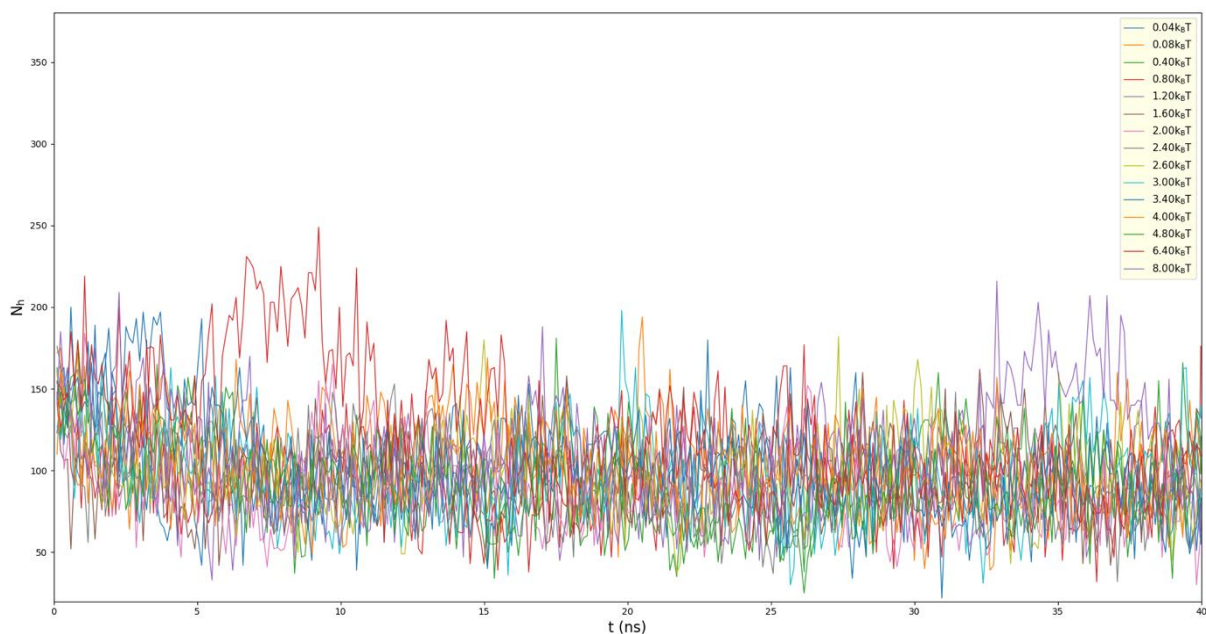


**Figura 5.9.** Número promedio de moléculas de H<sub>2</sub>O atrapadas en el molde y energía promedio pozo-H<sub>2</sub>O ambas en función de la profundidad del pozo ( $\epsilon / k_B T$ ) para  $r_w = 1.298 \text{ \AA}$  a 400 bar y 297 K. Cada punto corresponde a una simulación de NP<sub>z</sub>T de tiempo 40ns.

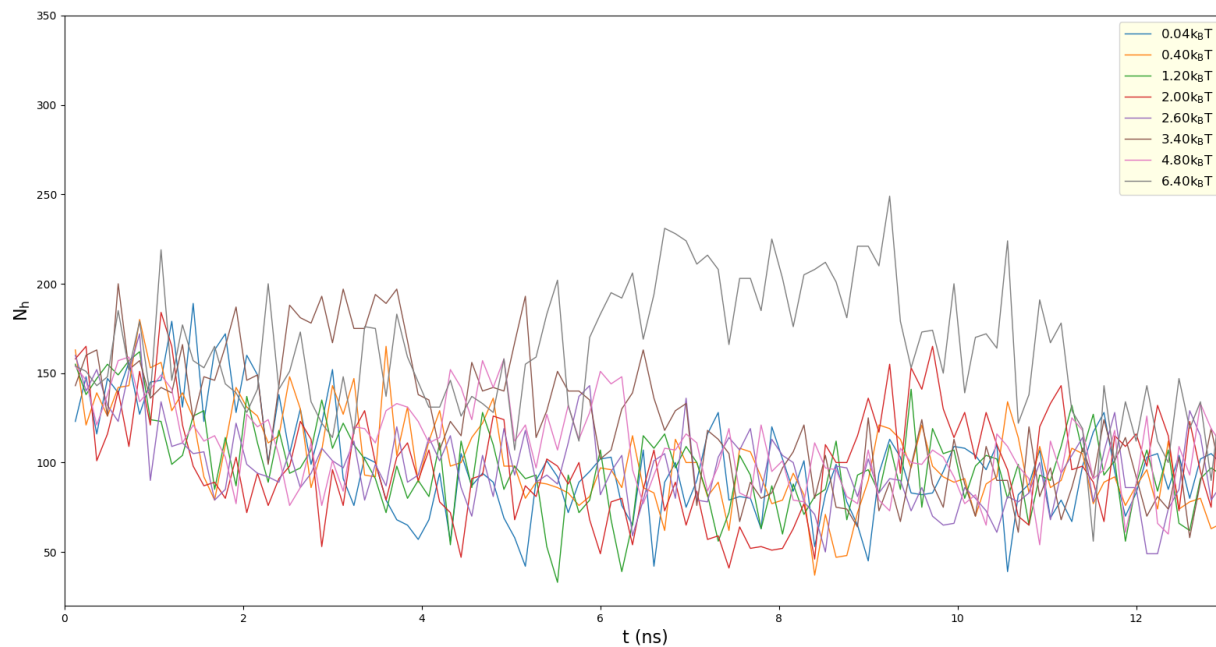
Para asegurarnos que la integración termodinámica es completamente reversible para cada uno de tres puntos de integración seleccionados se ha comprobado que el número de partículas en la fase hidrato ( $N_h$ ) no crecía a lo largo de la simulación y a modo de verificación se muestra la evolución temporal de la cristalización de moléculas de agua en fase hidrato para  $r_w = 1.298 \text{ \AA}$  en la Figura 5.10. Observando dicha figura vemos como ninguna de las trayectorias temporales de moléculas de agua presentes en la fase hidrato muestran un valor creciente con el tiempo y solo en los pozos más profundos, a partir de  $\varepsilon = 6k_B T$ , aparecen capas de cristal que se forman y se disuelven rápidamente. Por lo tanto, la integración termodinámica se puede resolver de forma segura.

Por si la anterior verificación no fuera suficiente, comprobamos la reversibilidad de la integración termodinámica mediante otra forma alternativa. Ya que todos los puntos de las Figura 5.7, 5.8 y 5.9 fueron obtenidos a partir de la misma configuración inicial (Figura 5.2), tomamos como punto de partida la configuración final del punto  $\varepsilon_m = 8k_B T$  y repetimos exactamente los mismos valores del parámetro  $\varepsilon$ , obteniendo los mismos resultados, que no fueron representados en las citadas gráficas porque eran coincidentes.

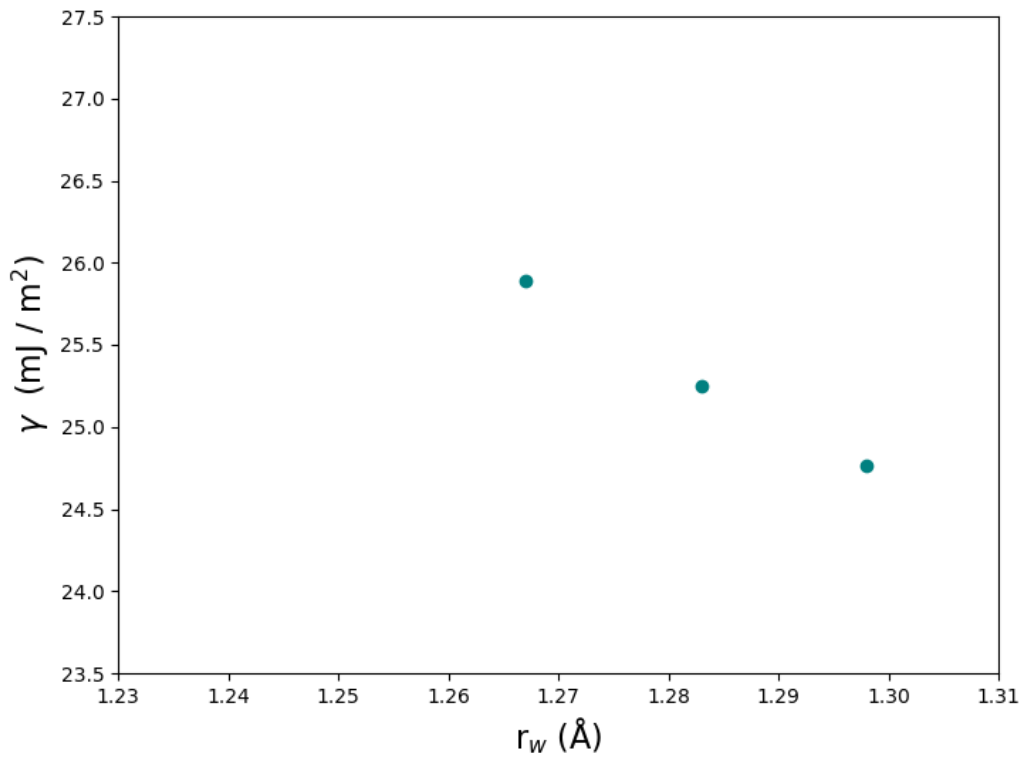
Los resultados de tensión interfacial  $\gamma(r_w)$  obtenidos para cada uno de los tres  $r_w$  han sido representados en la Figura 5.12.



**Figura 5.10.** Evolución temporal del número de moléculas en la fase hidrato para todos los puntos de la integración termodinámica mostrados en la Figura 5.9 para  $r_w = 1.298 \text{ \AA}$ . Se indica en la gráfica el valor de la profundidad de la interacción de pozo cuadrado usado ( $\epsilon$ ) en unidades de  $k_B T$ .



**Figura 5.11.** Acercamiento de la Figura 5.10 (primeros 13 ns) para radios de corte selectos.



**Figura 5.12.** Valores de energía libre interfacial  $\gamma_{hw}(r_w)$  obtenidos para los  $r_w$  1.267, 1.283, 1.298  $\text{\AA}$  a 400 bar y 297 K.

### 5.3 Energía libre interfacial ( $\gamma_{hw}$ )

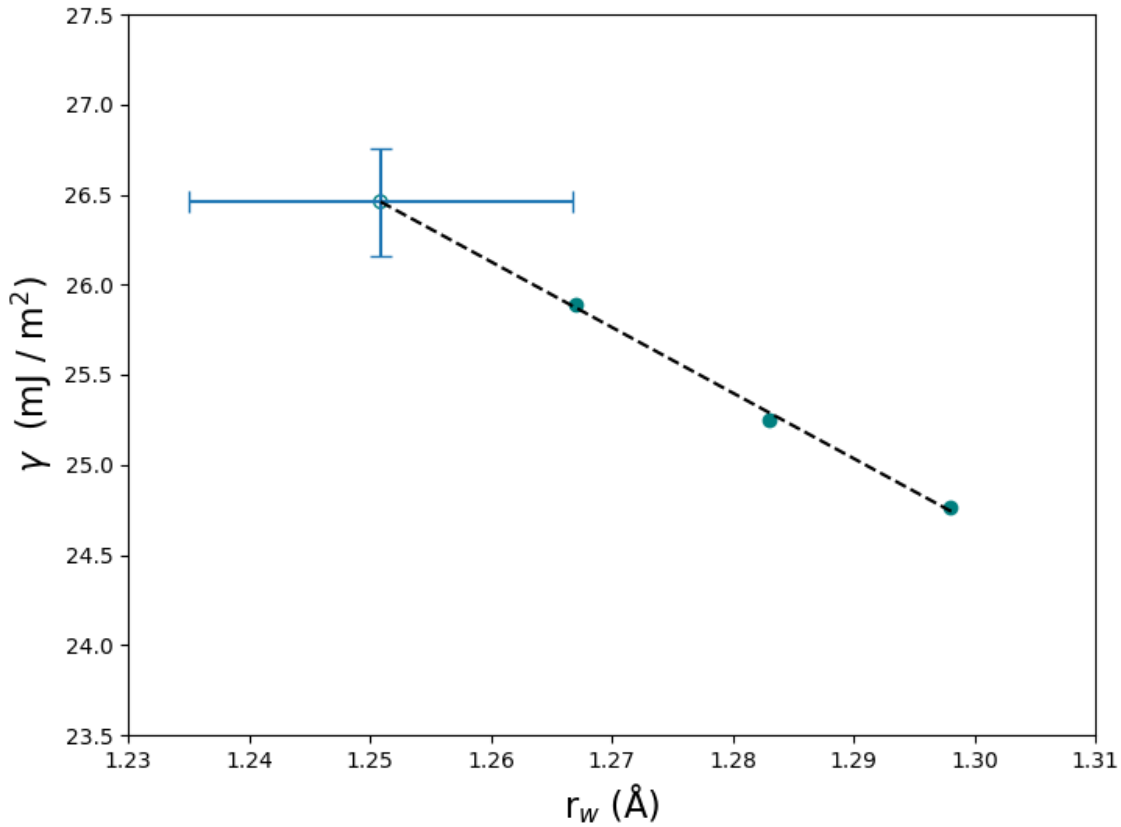
Los valores de tensión interfacial  $\gamma_{hw}(r_w)$  obtenidos para los modelos TIP4P/Ice(H<sub>2</sub>O) y TraPPE(CO<sub>2</sub>) mediante la integración termodinámica a los radios de pozo  $r_w = 1.267, 1.283, 1.298 \text{ \AA}$ , mostrada en la sección anterior, han sido 25.89, 25.25 y 24.77 mJ/m<sup>2</sup> respectivamente. Estos valores, para una mayor claridad, han sido representados en la Figura 5.13 donde la tensión interfacial ( $\gamma$ ) se representa frente al valor del radio del pozo utilizado ( $r_w$ ). En esta figura se aprecia el comportamiento lineal que muestran de los tres valores de tensión interfacial obtenidos ( $\gamma_{hw}(r_w)$ ) y su extrapolación al valor de tensión interfacial verdadero del sistema ( $\gamma_{hw}$ ) que se obtiene cuando la recta de ajuste llega al valor del radio de pozo óptimo ( $r_w^o$ ) (ver sección 4.1) que en sistema estudiado era de  $(1.251 \pm 0.016) \text{ \AA}$ .

Aunque no se conoce una prueba definitiva que demuestre la dependencia lineal de estos valores, esta fue observada en absolutamente todos los sistemas explorados hasta la fecha con la técnica del Mold Integration, como por ejemplo el reciente cálculo de tensión interfacial de hielo(l<sub>h</sub>) – agua líquida ( $\gamma_{iw}$ ).<sup>25</sup>

El valor de tensión interfacial ( $\gamma_{hw}$ ) obtenido para el sistema hidrato CO<sub>2</sub> – agua ha sido de  **$(26.5 \pm 0.3) \text{ mJ/m}^2$** . Comparando con los valores experimentales que hemos encontrados en la literatura<sup>24,43-45</sup> ( $30 \pm 1 \text{ mJ/m}^2$  y  $28 \pm 6 \text{ mJ/m}^2$ ) se encuentra que son muy similares.

Esta similitud entre los datos experimentales y las predicciones por simulación molecular pone de manifiesto dos hechos:

- ❖ La idoneidad de los modelos seleccionados para describir el comportamiento del agua (TIP4P/ICE) y del dióxido de carbono (TraPPE) cuya eficacia ya había sido ya demostrada para describir la línea que de coexistencia trifásica hidrato CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O líquido – CO<sub>2</sub> líquido que presenta el diagrama de fases de la mezcla binaria H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub>.
- ❖ La eficacia del método Mold Integration (MI) para calcular la tensión interfacial de una estructura sólida tan compleja como la estructura SI de los hidratos de CO<sub>2</sub> formada por dos sustancias prácticamente inmiscibles entre sí.



**Figura 5.13.** Valores de energía libre interfacial  $\gamma_{hw}(r_w)$  obtenidos para los  $r_w$  1.267, 1.283, 1.298 Å a 400 bar y 297 K. La línea punteada indica el ajuste lineal de estos valores al valor verdadero de tensión interfacial 26.5 (0.3) mJ/m<sup>2</sup> del hidrato de CO<sub>2</sub>-agua ( $\gamma_{hw}$ ) que se alcanza en  $r_w^0$ , representado mediante un símbolo abierto.

En la Tabla 5.1 se recopilan los principales resultados encontrados en este trabajo fin de máster.

**Tabla 5.1.** Resultados de energía interfacial obtenidos para el hidrato CO<sub>2</sub>-agua

Modelo H <sub>2</sub> O	Modelo CO <sub>2</sub>	L <sub>x</sub> x L <sub>y</sub> (Å <sup>2</sup> )	N <sub>w</sub>	N <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	N <sub>CO<sub>2</sub></sub>	R <sub>w</sub> (Å)	$\gamma_{hw}(r_w)$ mJ/m <sup>2</sup>	$\gamma_{hw}$ mJ/m <sup>2</sup>
24.0	24.0	576	56	736	256	1.267	25.89	26.5(0.3)
24.0	24.0	576	56	736	256	1.283	25.25	
24.0	24.0	576	56	736	256	1.298	24.77	



## 6. CONCLUSIONES

En este Trabajo Fin de Máster se ha calculado la energía libre interfacial ( $\gamma_{hw}$ ) del hidrato de CO<sub>2</sub> – agua utilizando la técnica del Mold Integration (MI) a 400 bar y 287 K. Primeramente, para llevar a cabo este estudio se realizó la configuración inicial de la caja de simulación, situando una región de agua líquida coexistiendo con una región de CO<sub>2</sub> líquido que rodeaba por ambos al agua. Esta configuración inicial se realizó tal y como señalaba el equilibrio de fases trifásico a estas condiciones termodinámicas establecido mediante simulación molecular en un trabajo previo grupo de investigación FILICO. El agua fue modelizada con el modelo TIP4P/Ice y el CO<sub>2</sub> con el modelo TraPPE de la misma forma que se realizó en dicho trabajo. Una vez equilibrada esta coexistencia líquido-líquido a 400 bar y 287 K se situó en el medio de la región líquida de agua el molde correspondiente al primer plano de la cara cúbica de la estructura cristalina SI, que presentan los hidratos de CO<sub>2</sub> a estas condiciones. Los pozos del molde únicamente interaccionaron con el oxígeno de las moléculas de agua mediante una interacción de tipo pozo cuadrado, tal y como indicaba el método Mold Integration.

Seguidamente, se enviaron simulaciones a diferentes valores de los radios de corte de los pozos del molde ( $r_w$ ) y se procedió al cálculo del radio de corte óptimo del sistema ( $r_w^o$ ). Este estudio requirió del cómputo temporal del número de moléculas de agua en la fase hidrato y/o líquida por medio de los parámetros de orden ( $q_i$ ), invariantes por rotación, propuestos por Lechner y Dellago, obteniendo que  $r_w^o = (1.251 \pm 0.016) \text{ \AA}$ .

Seguidamente se llevó a cabo la integración termodinámica para diferentes valores de  $r_w^o = 1.267, 1.283, 1.298 \text{ \AA}$  ligeramente superiores a  $r_w^o$ , obteniendo los valores de la energía libre interfacial para cada uno de ellos,  $\gamma_{hw}(1.267 \text{ \AA}) = 25.89 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_{hw}(1.283 \text{ \AA}) = 25.25 \text{ mJ/m}^2$  y  $\gamma_{hw}(1.298 \text{ \AA}) = 24.77 \text{ mJ/m}^2$ . Estos valores subestiman el valor real de la tensión interfacial de nuestro sistema que se corresponde con el valor de energía libre interfacial para el  $r_w^o$ . Al no poder hacer la integración en ese punto, se extrapolan los resultados de tensión interfacial anteriores a este punto obteniendo que la tensión interfacial del hidrato CO<sub>2</sub> – agua es igual a  $(26.5 \pm 0.3) \text{ mJ/m}^2$ . Comparando este valor con los resultados experimentales encontrados en la literatura  $(30 \pm 1) \text{ mJ/m}^2$  y  $(28 \pm 6) \text{ mJ/m}^2$  podemos concluir que:

- ❖ Los modelos seleccionados para describir el comportamiento del agua (TIP4P/ICE) y del dióxido de carbono (TraPPE) cuya eficacia ya había sido ya demostrada para describir la línea de coexistencia trifásica  $\text{CO}_2$  –  $\text{H}_2\text{O}$  líquido –  $\text{CO}_2$  líquido que presenta el diagrama de fases de la mezcla binaria  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{CO}_2$  son también capaces de predecir un valor realista de la tensión interfacial hidrato  $\text{CO}_2$ – agua.
- ❖ El método Mold Integration (MI) es una técnica eficaz no sólo para describir la tensión interfacial de estructuras cristalinas del hielo formadas únicamente por moléculas de agua sino también para calcular la tensión interfacial de esta estructura sólida tan compleja, como es la estructura SI de los hidratos de  $\text{CO}_2$  formada por dos sustancias prácticamente inmiscibles entre sí.
- ❖ A nuestro conocimiento, es la primera vez que se calcula la tensión interfacial de un hidrato mediante simulación molecular lo que pone de manifiesto la dificultad que entraña este trabajo.

## 7. REFERENCIAS

- [1] D. Broseta, L. Ruffine, and A. Desmedt, *Gas Hydrates: Fundamentals, Characterization and Modeling*, 1<sup>st</sup> ed. (ISTE and Wiley, 2017).
- [2] E. D. Sloan and C. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3<sup>rd</sup> ed. (CRC Press, New York, 2008).
- [3] C. D. Ruppel, *Methane Hydrates and Contemporary Climate Change*. Nature Education Knowledge 3(10):29 (2011).
- [4] A. G. Hunt, L. Stern, J. W. Pohlman, C. D. Ruppel, R. J. Moscati, and G. P. Landis, *Chem. Geol.* 339, 242-250 (2013).
- [5] K. A. Kvenvolden, *Chem. Geol.* 71, 41–51 (1988).
- [6] Dickens, G. R., Paull, C. K., Wallace, P. and the ODP Leg 164 Scientific Party, *Nature* 385, 426–428 (1997).
- [7] C. E. Taylor and J. T. Kwan, *Advances in the Studies of Gas Hydrates*, 1<sup>st</sup> ed. (Springer, Boston, 2004).
- [8] C. Giavarini and K. Hester, *Gas Hydrates: Immense Energy Potential and Environmental Challenges*, 1<sup>st</sup> ed. (Springer, London, 2011).
- [9] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, 2<sup>nd</sup> ed. (Academic Press, 2002).
- [10] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, 2<sup>nd</sup> ed (Oxford University Press, Oxford, 2017).
- [11] A. K. Sum, C. A. Koh, and E. D Sloan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 7457-7465 (2009).
- [12] M. R. Walsh, C. A. Koh, E. D. Sloan, A. K. Sum, and D.T. Wu, *Science* 326, 1095 (2009).
- [13] K. Miyazaki, A. Masui, Y. Sakamoto, K. Aoki, N. Tenma, and T. Yamaguchi, *J. Geo. Res.* 116, B06102 (2011).
- [14] M. M. Conde and C. Vega, *J. Chem. Phys.* 133, 064507 (2010).
- [15] J. M. Míguez, M. M. Conde, J.-P. Torré, F. J. Blas, M. M. Piñeiro, and C. Vega, *J. Chem. Phys.* 142, 124505 (2015).
- [16] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2<sup>nd</sup> ed. (Cambridge Press, Cambridge, 2004).
- [17] W. Boettinger, S. Coriell, A. Greer, A. Karma, W. Kurtz, M. Rappaz, and R. Trivedi, *Acta Mater* 48(1), 43-70 (2000).
- [18] D. P. Woodruff, *The solid-liquid Interface*, 1<sup>st</sup> ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1973).
- [19] K. F. Kelton, *Crystal Nucleation in Liquids and Glasses*, *Solid State Physics* 45, 75-177 (Academic Press, Boston, 1991).

- [20] F. Spaepen, *Homogeneous Nucleation and the Temperature Dependence of the Crystal-Melt Interfacial Tension*, Solid State Physics 47, 1-30 (Academic Press, Boston, 1994).
- [21] J. S. Rowlinson and B. Widsom, *Molecular Theory of Capillarity* (Clarendon Press, Oxford, 1982).
- [22] G. Gloor, G. Jackson, F. Blas, and E. de Miguel, J. Chem. Phys. 123, 134703 (2005).
- [23] H. R. Pruppacher, J. Atmos. Sci. 52, 1924 (1995).
- [24] J. R. Espinosa, C. Vega, and E. Sanz, J. Chem Phys. 141, 134709 (2014).
- [25] J. R. Espinosa, C. Vega, and E. Sanz, J. Phys. Chem C 120, 8068-8075 (2016).
- [26] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández, and C. Vega, J. Chem. Phys. 122, 234511 (2005).
- [27] J. D. Bernal, R. H. Fowler. J. Chem. Phys. 1 (8), 515 (1933).
- [28] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey and M. L. Klein J. Chem. Phys. 79(2), 926–935 (1983).
- [29] J. Jorgensen, Chem. Phys. 77 (8), 4156–4163 (1982).
- [30] J. J. Potoff and J. I. Siepmann, AIChE 47, 1676 (2001).
- [31] M. M. Conde and C. Vega, J. Chem. Phys. 133, 064507 (2010).
- [32] M. M. Conde and C. Vega, J. Chem. Phys. 138, 056101 (2013).
- [33] D. V. D. Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen, J. Comput. Chem. 26, 1701 (2005).
- [34] F. Takeuchi, M. Hiratsuka, R. Ohmura, S. Alavi, A. K. Sum et al, J. Chem. Phys. 138, 124504 (2013).
- [35] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello, J. Chem. Phys. 126, 014101 (2007).
- [36] G. Bussi, T. Zykova-Timan, and M. Parrinello, J. Chem. Phys. 130, 074101 (2009).
- [37] M. Parrinello and A. Rahman, J. Appl. Phys. 52, 7182 (1981).
- [38] S. Nosé. and M. L. Klein, Mol. Phys. 50, 1055 (1983).
- [39] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, J. Chem. Phys. 98, 10089 (1993).
- [40] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, J. Chem. Phys. 103, 8577 (1995).
- [41] W. Lechner, C. Dellago, J. Chem. Phys. 129, 114707 (2008).
- [42] E. Sanz, C. Vega, J. R. Espinosa, R. Caballero-Bernal, J. L. F. Abascal C. Valeriani JACS 135, 150008-15017 (2013).
- [43] R. Anderson, M. Llamedo, B. Tohidi and R. W. Burgass J. Phys. Chem. B 107, 3500-3506 (2003).
- [44] R. Anderson, M. Llamedo, B. Tohidi and R. W. Burgass J. Phys. Chem. B 107, 3507-3514 (2003).
- [45] T. Uchida, T. Ebinuma, S. Takeya, J. Nagao, H. Narita, J. Phys. Chem. B 106, 820 (2002).