



**HAL**  
open science

# Clatratos Hidratos de Gas en Condiciones Extremas

Fernando Izquierdo Ruiz

► **To cite this version:**

Fernando Izquierdo Ruiz. Clatratos Hidratos de Gas en Condiciones Extremas. Theoretical and/or physical chemistry. Sorbonne Université; Universidad de Oviedo, 2018. Español. NNT: 2018SORUS187. tel-02449693

**HAL Id: tel-02449693**

**<https://theses.hal.science/tel-02449693>**

Submitted on 22 Jan 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Universidad de Oviedo

Tesis Doctoral

**Clatratos Hidratos de Gas en Condiciones Extremas**  
**Gas Clathrate Hydrates under extreme conditions**

Fernando Izquierdo Ruiz

Julio 2018

Programa de Doctorado en Química Teórica y Modelización Computacional

Departamento de Química Física y Analítica

Área de Química Física

Tesis Doctoral con Mención Internacional

Tesis Doctoral en Cotutela con la Université Pierre et Marie Curie



## Agradecimientos

Hace más de 4 años que comencé este trabajo que hoy está aquí escrito. Durante ese camino he conocido a muchas personas, todas fantásticas, y en estas líneas os quiero transmitir mi agradecimiento.

Primero quiero agradecer a José Manuel Recio Muñiz, Olga Prieto Ballesteros y Julia Contreras García, mis directores de tesis y guías. Cada uno un gran experto en su tema y con su estilo propio de dirección, gracias a ellos he visto que se puede ser bueno en algo de formas diferentes. Vuestra paciencia y conocimiento son admirables. Siempre atentos para ayudarme con todos mis líos en la cabeza y siempre capaces de guiarme en todas las ocasiones que les he necesitado.

Mi agradecimiento también va a Mónica Calatayud y a Roberto, por ayudarme en mis estancias en París y evitar que me volviera loco con los papeles.

Agradecer a Vicky, Alba, Laura y Joana, porque estuvisteis conmigo en el CAB, me enseñasteis a manejar en el laboratorio y soportasteis mi torpeza con los aparatos instrumentales, siempre me enseñáis algo nuevo y sois las cuatro fantásticas compañeras de trabajo. Al grupo de química de la complutense: Valen, Óscar, Merce, Anabel, Luis, Merche, Adri, Javi ... (seguro que me olvido de alguien, ¡no es intencionado!). Aunque no haya colaborado científicamente sí que he compartido bastante tiempo con vosotros y merecéis un hueco en los agradecimientos. Sois todos gente genial que podéis sacarle una sonrisa a cualquiera y ante cualquier duda dais vuestra opinión.

También les debo gratitud a los profesores del área de Química-Física: Víctor Luaña, Ángel Martín Pendás, Aurora Costales, Evelio Francisco, Ruth Franco, Miguel Ángel Salvadó, Pilar Pertierra, Alberto Otero y Javier Borge. Por echarme una mano cuando he necesitado su ayuda. Aquí también incluyo a los compañeros de laboratorio de Oviedo, David, Miriam, Daniel, Fernando, José Manuel, Hussien, José Luis y César. Espero que tengáis todos un futuro brillante.

No puedo olvidarme de las personas que han llevado el peso anímico de esta tesis, mi familia y mis amigos. Sin ellos esta tesis no hubiera sido posible



de ninguna manera. No pueden ayudarme con los estudios, pero hacen que los momentos malos sean menos malos y los buenos sean mucho mejores. Y vosotros lo sabéis porque os lo he dicho en persona más de una vez.

Debo agradecer también a MALTA consolidar, ya que en el centro de supercomputación MALTA fue donde se llevaron a cabo la práctica totalidad de las simulaciones computacionales presentadas en este trabajo. A la FICYT por financiarme un año de doctorado con la beca Severo-Ochoa, al programa FPU del Ministerio de Educación por financiarme otros 3 años. A la Universidad de Oviedo, por darme la oportunidad de lograr un sueño y ser profesor de universidad. Al programa Mérimée por permitirme realizar la tesis en cotutela con la UPMC.

Por último quiero agradecer el apoyo durante estos cuatro años a dos personas más, Álvaro y Serra. Álvaro, discutir contigo de ciencia siempre es una experiencia agradable, eres de las personas más generosas e inteligentes que conozco y es un honor para mí que me consideres tu amigo. Serra, sé que sin ti esta época hubiese sido más oscura. Eres la persona que más momentos malos ha tenido que soportar por mi parte y tu apoyo incondicional ante cualquier situación tiene un valor incalculable. A ella le debo agradecer también el fantástico diseño de la portada que tiene esta Tesis.

*A mi familia*



# ABSTRACT

This document contains a scientific report resulting from more than four years of theoretical and experimental research on a particular kind of physico-chemical systems called gas clathrate hydrates. These systems are inclusion compounds constituted by a three dimensional water framework hosting gas molecules with low dipolar moments in its cavities. Gas clathrate hydrates are very important in a great variety of scientific fields related to life sciences or planetology, and they are also considered as a main natural resource for the energy industry. Usually, gas clathrate hydrates need high pressure and low temperature to be thermodynamically stable. Depending on these conditions, different phases have been detected being the most common ones the cubic structures *sI* and *sII*, the hexagonal *sH*, and the orthorhombic Filled Ice Structure (FIS). Our study has substantially advanced in the knowledge of the behavior of methane and carbon dioxide clathrate hydrates under different pressure and temperature conditions. In particular, we have contributed to: (i) the determination and understanding of stability thermodynamic regions, (ii) the characterization of a controversial high-pressure structure, and (iii) setting up a new experimental equipment for Raman measurements in a pressure range up to 1 GPa.

As regards the theoretical and computational front, our simulations were firstly carried out on the low pressure cubic *sI* phases of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> hydrates. The water framework presents two different types of cages in this *sI* cubic structure. The small one, 5<sup>12</sup> or P, has twelve pentagonal faces, whereas the big one, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> or H, shows in addition to this pentagonal faces two more hexagonal faces. All the calculations were performed under the framework of the DFT approximation using periodic and finite-cluster type models. The latter were only chosen to address the study of vibrational properties due to the big number of atoms in the unit cell (forty six water molecules plus atoms from the gas molecules). Weak guest-host interactions are essential in these systems and have been accounted for using the so-called XDM method, a well-tested methodology developed in part by a former member of our group. Due to the key role that these non-covalent interactions (NCIs) play in the cohesion of gas clathrate hydrates, specific calculations describing and illustrating the dependence of NCIs on cages, gas molecules and pressure have been carried out.

Guest methane and carbon dioxide molecules provide stability to the otherwise unstable empty water clathrate, and behave more or less the same or differently depending on the property under study. For example, the total saturation of the clathrate unit cell with either CH<sub>4</sub> or CO<sub>2</sub> molecules releases a similar amount of energy (around 47 kcal/mol). However, whereas CH<sub>4</sub> freely rotates in both cavities of the *sI* structure without any energetic preference, our calculations illustrate the structural anisotropy of the *sI*-CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O phase with an energetic preference of CO<sub>2</sub> molecules for H cages, where they are restricted to move in a plane parallel to the hexagonal cover-like faces. The frequency of the librational mode (around 45 cm<sup>-1</sup>) perpendicular to this plane is proposed as a genuine feature that could help in the identification of carbon dioxide hydrates in planetary environments.

The equations of state (EOS) of both *sI*-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O and *sI*-CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O clathrates have been determined and analyzed at a molecular level in terms of the particular EOS of the P and H cages. Our study has focused more on the less studied carbon dioxide system providing anisotropic and distortion indexes in

agreement with elastic and structural experimental studies. Densities coming from the calculated EOS are valuable data for planetary models and have been evaluated at different degrees of cage occupation. Specifically, we have obtained that the fully occupied (saturated) carbon dioxide clathrate has a density close to water-ice phase V.

In a second step of our investigation, we have performed a computational study of potential high-pressure phases for the  $\text{CO}_2\text{@H}_2\text{O}$  clathrate. Based on previous experimental and theoretical data in this and other similar systems, we select three candidate structures and examine its stability with respect to each other and with respect to the low pressure phase *sI* as pressure is applied. We were able to identify a thermodynamically stable structure with two  $\text{CO}_2$  molecules at pressures above 0.6 GPa that we call non-clathrate because instead of cages it presents helical channels with carbon dioxide molecules moving almost freely through them. The only restriction is the orientation of its inter-nuclear axis that follows the helical symmetry. This is a relevant result that confirms and extends the experimental characterization of this high pressure phase. The relevance lies in the potential existence of this hydrate phase in planetary objects presenting high habitability conditions.

Concerning our experimental contribution, we should emphasize the design of a new high pressure chamber (VHPPC, Very High Pressure Planetology Chamber), together with the establishment of a well contrasted protocol to carry out simple experiments. The VHPPC is able to reach pressures of 1 GPa at low temperatures. This chamber is built from commercially available components. It is equipped with a sapphire window that allows the measurement of Raman spectra throughout all the experiments. One of the main advantages of this VHPPC is the ability to control the pressure with very high precision.

Stress tests were carried out in pure water as a simple system. The use of this system minimizes possible sources of error. With these tests we were able to prove that the VHPPC can withstand the thermodynamic conditions of our experiments allowing to take spectroscopic data through all the range of pressures and temperatures of our experimental studies.

The proposal and availability of this useful equipment allows us to follow-up the process of formation of gas clathrates from H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> mixtures in temperature ranges around 273 K and pressures up to 1 GPa. We carry out Raman measurements as our spectroscopic method of detection. These experiments have shown that we can detect and study the low pressure phase, *sI*, of the CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O clathrate hydrate between 3 MPa and 0.7 GPa at a temperature around 273 K. We observe that the Fermi diad of the CO<sub>2</sub> molecules is unaffected by pressure on this thermodynamic range.

After the experimental tests of the new VHPPC, we can conclude that it is suitable for the study of clathrates at high pressures, being able to simulate the conditions of the Ganymede deep sea. However more work is necessary with the chamber to completely assess that in conditions of low temperature and high pressure the camera does not suffer from leaks or depressurizations.

We were not able to detect the transition of the system to the high pressure phase of the CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O hydrate. Mainly due to the metastability of the systems that can be formed with this mixture and the formation of water ice VI that prevents further increases of the value of the pressure. This question remains open for further study after this Ph.D Thesis. We consider two types of methodological improvements compatible with the new equipment. One affects the experimental procedure, the other implies a slight modification of the equipment. The former is the stabilization of the pressure of the camera at high pressure for long times to allow the system to evolve towards products that may be kinetically hindered. The improvement of the equipment consists of the use of oil as a transmitting medium that does not freeze under the experimental conditions. The sample composed of water and CO<sub>2</sub> would be isolated from this oil through a piston that would run through inside of the tubing.

# RESUMEN

Este documento contiene el informe científico resultante después de más de cuatro años de investigación teórica y experimental sobre un tipo particular de sistemas físico-químicos llamados clatratos hidratos de gas. Estos sistemas son compuestos de inclusión constituidos por un armazón tridimensional de agua que aloja en sus cavidades moléculas de gas con momentos dipolares bajos. Los clatratos hidratos de gas son muy importantes en una gran variedad de campos científicos relacionados con las ciencias de la vida o la planetología, y también se consideran como uno de los principales recursos naturales para la industria energética. Por lo general, los clatratos hidratos de gas necesitan alta presión y baja temperatura para ser termodinámicamente estables. Dependiendo de estas condiciones, se han detectado diferentes fases siendo las más comunes las estructuras cúbicas *sI* y *sII*, hexagonal *sH* y la estructura ortorrómbica de hielo relleno (FIS). Nuestro estudio ha avanzado sustancialmente en el conocimiento del comportamiento de los clatratos hidratos de metano y dióxido de carbono en diferentes condiciones de presión y temperatura, proporcionando (i) regiones termodinámicas de estabilidad, (ii) la caracterización de una estructura de alta presión controvertida y (iii) un nuevo equipo experimental para mediciones Raman en un rango de presión de hasta 1 GPa.



En cuanto al frente teórico y computacional, nuestras simulaciones se llevaron a cabo en primer lugar en las fases cúbicas *sI* de baja presión de los hidratos de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. El armazón de agua presenta dos tipos diferentes de jaulas en esta estructura *sI* cúbica. Una pequeña, 5<sup>12</sup> o P, que tiene doce caras pentagonales, y una grande, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> o H, que muestra además dos caras hexagonales. Todos los cálculos se realizaron en el marco de la aproximación DFT utilizando modelos periódicos y de cluster finitos. Estos últimos solo fueron elegidos para abordar el estudio de las propiedades vibracionales debido al gran número de átomos en la celda unidad (cuarenta y seis moléculas de agua más los átomos de las moléculas de gas). Las débiles interacciones huésped-anfitrión son esenciales en estos sistemas y se han contabilizado utilizando el llamado método XDM, una metodología bien probada desarrollada en parte por un ex miembro de nuestro grupo. Debido al papel clave que desempeñan estas interacciones no covalentes (NCI) en la cohesión de los clatratos hidratos de gas, se han llevado a cabo cálculos específicos que describen e ilustran la dependencia de las NCI con el tipo de cavidad, la molécula de gas y la presión.

Las moléculas huésped de metano y dióxido de carbono proporcionan estabilidad al clatrato de agua vacía, que de otro modo sería inestable, y se comportan más o menos igual o de un modo diferente dependiendo de la propiedad bajo estudio. Por ejemplo, la saturación total de la celda unidad de clatrato con moléculas CH<sub>4</sub> o CO<sub>2</sub> libera una cantidad similar de energía (alrededor de 47 kcal/mol). Sin embargo, mientras el CH<sub>4</sub> rota libremente en ambas cavidades de la estructura *sI* sin ninguna preferencia energética, nuestros cálculos ilustran la anisotropía estructural de la fase *sI*-CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O con una preferencia energética por la jaula H, donde las moléculas de CO<sub>2</sub> están restringidas para moverse en un plano paralelo a las caras hexagonales similares a tapas o cubiertas. La frecuencia del modo de libración (alrededor de 45 cm<sup>-1</sup>) perpendicular a este plano se propone como una característica genuina que podría ayudar en la identificación de hidratos de dióxido de carbono en ambientes planetarios.

La ecuaciones de estado (EOS) de los clatratos *sI*-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O y *sI*-CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O se han determinado y analizado a nivel molecular en términos de las EOS parti-

culares de las jaulas P y H. Nuestra investigación se ha centrado más en el sistema de dióxido de carbono (menos estudiado), evaluando índices anisotrópicos y de distorsión que están de acuerdo con los estudios experimentales elásticos y estructurales. Las densidades provenientes de las EOS calculadas proporcionan información valiosa para los modelos planetarios y se han evaluado con diferentes grados de ocupación de las jaulas. Específicamente, hemos obtenido que el clatrato de dióxido de carbono totalmente ocupado (saturado) tiene una densidad próxima a la fase V de hielo de agua.

En un segundo paso de nuestra investigación, hemos realizado un estudio computacional de las fases potenciales de alta presión para el hidrato  $\text{CO}_2@H_2O$ . En base a los datos experimentales y teóricos previos en este y sistemas similares, seleccionamos tres estructuras candidatas y examinamos su estabilidad con respecto a cada una de ellas y con respecto a la fase de baja presión *sI* a medida que se aplica presión. Pudimos identificar una estructura termodinámicamente estable con dos moléculas de  $\text{CO}_2$  a presiones superiores a 0.6 GPa que llamamos de no clatrato porque en lugar de jaulas presenta canales helicoidales con moléculas de dióxido de carbono que se mueven casi libremente a través de ellas. La única restricción es la orientación de su eje internuclear que sigue la simetría helicoidal. Este es un resultado relevante que confirma y amplía la caracterización experimental de esta fase de alta presión. Su relevancia radica en la posible existencia de esta fase de hidrato en objetos planetarios que presentan altas condiciones de habitabilidad.

En cuanto a nuestra contribución experimental, debemos destacar el diseño de una nueva cámara de alta presión (VHPPC, Very High Pressure Planetological Chamber), junto con el establecimiento de un protocolo bien contrastado para llevar a cabo experimentos sencillos. La VHPPC puede alcanzar presiones de 1 GPa a bajas temperaturas. Esta cámara está construida con componentes disponibles comercialmente. Está equipada con una ventana de zafiro que permite la medición de los espectros Raman a lo largo de todos los experimentos. Una de las principales ventajas de esta VHPPC es la capacidad de controlar la presión con una precisión alta.

Las pruebas de estrés se llevaron a cabo en agua pura como sistema sencillo. El uso de este sistema minimiza posibles fuentes de error. Con estas pruebas pudimos demostrar que la VHPPC puede soportar las condiciones termodinámicas de nuestros experimentos, permitiendo tomar datos espectroscópicos a través de todo el rango de presiones y temperaturas de nuestros estudios experimentales.

El desarrollo y disponibilidad de este equipo nos permite hacer un seguimiento del proceso de formación de clatratos de gas a partir de mezclas de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  en rangos de temperatura alrededor de 273 K y presiones de hasta 1 GPa. Llevamos a cabo mediciones de Raman como nuestro método espectroscópico de detección. Estos experimentos han demostrado que podemos detectar y estudiar la fase de baja presión, sI, del hidrato de clatrato de  $\text{CO}_2@H_2O$  entre 3 MPa y 0.7 GPa a una temperatura alrededor de 273 K. Observamos que en el doblete de Fermi de las moléculas de  $\text{CO}_2$  no se ve afectado por la presión en este rango termodinámico.

Después de las pruebas experimentales de la nueva VHPPC, podemos concluir que es adecuada para el estudio de clatratos en altas presiones, pudiendo simular las condiciones del fondo oceánico de Ganímedes. Sin embargo, es necesario más trabajo con la cámara para evaluar por completo que en condiciones de baja temperatura y alta presión, la cámara no sufre fugas ni despresurizaciones.

No pudimos detectar la transición del sistema a la fase de alta presión del hidrato de  $\text{CO}_2@H_2O$ . Principalmente debido a la metaestabilidad de los sistemas que se pueden formar con esta mezcla y la formación de hielo de agua VI, que evita mayores aumentos del valor de la presión. Esta cuestión permanece abierta para un estudio posterior a esta Tesis Doctoral. Consideramos dos tipos de mejoras metodológicas compatibles con el nuevo equipo. Uno afecta el procedimiento experimental, el otro implica una ligera modificación del equipo. El primero es la estabilización de la presión de la cámara a alta presión durante largos períodos de tiempo para permitir que el sistema evolucione hacia productos que puedan estar cinéticamente impedidos. En cuanto a mejora de

equipamiento se propone el uso de aceite como medio de transmisión de presión. Este aceite no se congela en las condiciones experimentales de la VHPPC. La muestra compuesta de agua y  $\text{CO}_2$  se aislaría de este aceite a través de un pistón que pasaría por el interior de la tubería.



# RÉSUMÉ

Ce document contient un rapport scientifique résultant de plus de quatre années de recherche théorique et expérimentale sur un type particulier de systèmes physico-chimiques appelés hydrates de clathrates de gaz. Ces systèmes sont des composés d'inclusion constitués d'un cadre aqueux tridimensionnel contenant des molécules de gaz avec de faibles moments dipolaires dans leurs cavités. Les hydrates de clathrate de gaz sont très importants dans une grande variété de domaines scientifiques liés aux sciences de la vie ou à la planétologie, et ils sont également considérés comme une ressource naturelle principale pour l'industrie de l'énergie. Habituellement, les hydrates de clathrate de gaz nécessitent une pression élevée et une température basse pour être thermodynamiquement stables. En fonction de ces conditions, différentes phases ont été détectées, les plus courantes étant les structures cubiques sI et sII, la sH hexagonale et la structure de glace remplacée orthorhombique (FIS). Notre étude a considérablement progressé dans la connaissance du comportement du méthane et des hydrates de clathrate de dioxyde de carbone dans différentes conditions de pression et de température. En particulier, nous avons contribué à : (i) la détermination et la compréhension des régions thermodynamiques de stabilité, (ii)

la caractérisation d'une structure haute pression controversée et (iii) la mise en place d'un nouvel équipement expérimental pour les mesures Raman dans une gamme de pression jusqu'à 1 GPa.

En ce qui concerne la partie théorique et de calcul, nos simulations ont d'abord été réalisées sur les phases cubiques sI à basse pression des hydrates de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>. Le cadre de l'eau présente deux types de cages différents dans cette structure cubique sI. Le petit, 5<sup>12</sup> ou P, a douze faces pentagonales, tandis que le grand, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> ou H, montre en plus de ces faces pentagonales deux autres faces hexagonales. Tous les calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation DFT en utilisant modèles de type périodique et d'agrégat fini. Ces derniers n'ont été choisis que pour étudier l'étude des propriétés vibrationnelles dues au grand nombre d'atomes dans la cellule unitaire (quarante-six molécules d'eau plus les atomes des molécules de gaz). Les interactions hôte-hôte faibles sont essentielles dans ces systèmes et ont été prises en compte en utilisant la méthode dite XDM, une méthodologie éprouvée développée en partie par un ancien membre de notre groupe. En raison du rôle clé que ces interactions non-covalentes (NCI) jouent dans la cohésion des hydrates de clathrate de gaz, des calculs spécifiques décrivant et illustrant la dépendance des NCI sur les cages, les molécules de gaz et la pression ont été effectués.

Les molécules de méthane et de dioxyde de carbone logées apportent de la stabilité au clathrate d'eau vide autrement instable, et se comportent plus ou moins de la même manière ou de manière différente selon la propriété étudiée. Par exemple, la saturation totale de la cellule élémentaire de clathrate avec des molécules CH<sub>4</sub> ou CO<sub>2</sub> libère une quantité d'énergie similaire (environ 47 kcal/mol). Cependant, alors que CH<sub>4</sub> tourne librement dans les deux cavités de la structure sI sans aucune préférence énergétique, nos calculs illustrent l'anisotropie structurale de la phase sI-CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O avec une préférence énergétique des molécules de CO<sub>2</sub> pour les cages H, où celles-ci sont limitées à se déplacer dans un plan parallèle aux faces hexagonales en forme de couvercle. La fréquence du mode librationnel (environ 45 cm<sup>-1</sup>) perpendiculaire à ce plan est proposée comme une caractéristique propre qui pourrait aider à l'identification des

hydrates de dioxyde de carbone dans les environnements planétaires.

Les équations d'état (EOS) des deux clathrates sI-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O et sI-CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O ont été déterminées et analysées au niveau moléculaire en termes de EOS des cages P et H. Notre étude s'est davantage concentrée sur le système de dioxyde de carbone moins étudié fournissant des indices d'anisotropie et de distorsion en accord avec des études expérimentales élastiques et structurales. Les densités provenant des EOS calculées sont des données précieuses pour les modèles planétaires et ont été évaluées à différents degrés d'occupation des cages. Plus précisément, nous avons obtenu que le clathrate de dioxyde de carbone totalement saturé a une densité proche de la phase eau-glace V.

Dans une seconde étape de notre étude, nous avons réalisé une étude computationnelle des phases potentielles à haute pression pour le clathrate CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O. Sur la base de données expérimentales et théoriques antérieures dans ce système et d'autres similaires, nous sélectionnons trois structures candidates et examinons sa stabilité les unes par rapport aux autres et par rapport à la phase à basse pression si une pression est appliquée. Nous avons pu identifier une structure thermodynamiquement stable avec deux molécules de CO<sub>2</sub> à des pressions supérieures à 0,6 GPa que nous appelons non-clathrate car au lieu de cages elle présente des canaux hélicoïdaux avec des molécules de dioxyde de carbone se déplaçant presque librement à travers elles. La seule restriction est l'orientation de son axe inter-nucléaire qui suit la symétrie hélicoïdale. C'est un résultat pertinent qui confirme et prolonge la caractérisation expérimentale de cette phase haute pression. La pertinence réside dans l'existence potentielle de cette phase hydrate dans des objets planétaires présentant des conditions d'habitabilité élevées.

Concernant notre contribution expérimentale, il convient de souligner la conception d'une nouvelle chambre haute pression (VHPPC, Very High Pressure Planetology Chamber), ainsi que la mise en place d'un protocole bien contrasté pour réaliser des expériences simples. Le VHPPC est capable d'atteindre des pressions de 1 GPa à basses températures. Cette chambre est construite à partir de composants disponibles dans le commerce. Il est équipé d'une fenêtre en sa-



phir qui permet la mesure des spectres Raman à travers toutes les expériences. L'un des principaux avantages de ce VHPPC est la possibilité de contrôler la pression avec une très grande précision.

Les tests de résistance ont été réalisés dans de l'eau pure en tant que système simple. L'utilisation de ce système minimise les sources d'erreur possibles. Avec ces tests, nous avons pu prouver que le VHPPC peut supporter les conditions thermodynamiques de nos expériences permettant de prendre des données spectroscopiques à travers toute la gamme de pressions et de températures de nos études expérimentales.

La proposition et la disponibilité de cet équipement utile nous permettent de suivre le processus de formation de clathrates de gaz à partir de mélanges  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  dans des plages de température autour de 273 K et des pressions allant jusqu'à 1 GPa. Nous effectuons des mesures Raman comme méthode de détection spectroscopique. Ces expériences ont montré que l'on peut détecter et étudier la phase basse pression, sI, de l'hydrate de clathrate  $\text{CO}_2@H_2O$  entre 3 MPa et 0,7 GPa à une température d'environ 273 K. Nous observons que la diade de Fermi des molécules de  $\text{CO}_2$  n'est pas affectée par la pression sur cette gamme thermodynamique.

Après les essais expérimentaux du nouveau VHPPC, nous pouvons conclure qu'il convient à l'étude des clathrates à haute pression, pouvant simuler les conditions de la mer profonde de Ganymède. Cependant, un travail supplémentaire est nécessaire avec la chambre pour évaluer de manière approfondie que dans des conditions de basse température et de haute pression, la caméra ne souffre pas de fuites ou de dépressurisations.

Nous n'avons pas pu détecter la transition du système vers la phase haute pression de l'hydrate de  $\text{CO}_2@H_2O$ . Principalement en raison de la métastabilité des systèmes qui peuvent être formés avec ce mélange et de la formation de glace d'eau VI qui empêche d'autres augmentations de la valeur de la pression. Cette question reste ouverte pour une étude ultérieure après cette thèse de doctorat. Nous considérons deux types d'améliorations méthodologiques compatibles avec le nouvel équipement. L'une affecte la procédure expérimentale,

l'autre implique une légère modification de l'équipement. La première est la stabilisation de la pression de la caméra à haute pression pendant de longues périodes pour permettre au système d'évoluer vers des produits qui peuvent être cinétiquement gênés. L'amélioration de l'équipement consiste en à utiliser de l'huile comme milieu de transmission qui ne gèle pas dans les conditions expérimentales. L'échantillon composé d'eau et de CO<sub>2</sub> serait isolé de cette huile par un piston qui traverserait l'intérieur de la tubulure.



# ÍNDICE GENERAL

<b>I</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1	Antecedentes, Motivación y Objetivos	3
<b>II</b>	<b>Metodología</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos teóricos y detalles computacionales</b>	<b>13</b>
2.1	Fundamentos . . . . .	13
2.1.1	Estructura electrónica . . . . .	13
2.1.1.1	La aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	15
2.1.2	Teoría DFT . . . . .	17
2.1.2.1	Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	17
2.1.2.2	Método de Khon y Sham . . . . .	19
2.1.2.3	Funcionales de cambio y correlación . . . . .	21
2.1.3	Cálculos en sistemas periódicos . . . . .	24
2.1.3.1	Teorema de Bloch . . . . .	27
2.1.3.2	Aproximación pseudopotencial . . . . .	28
2.1.4	Interacciones no covalentes . . . . .	29

2.1.5	Ecuaciones de estado . . . . .	31
2.1.6	Vibraciones . . . . .	33
2.1.6.1	Fonones . . . . .	38
2.2	Detalles computacionales . . . . .	43
2.2.1	Fuerzas de dispersión . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Experimentación y desarrollo de nuevos equipos</b>	<b>51</b>
3.1	Nueva cámara VHPPC . . . . .	52
3.2	Equipos auxiliares . . . . .	53
3.3	Técnica de análisis <i>in situ</i> : Espectroscopía Raman . . . . .	57
3.3.1	Fundamentos de la espectroscopía Raman . . . . .	58
3.3.1.1	Trat. semi-Clásico de la Dispersión: Frecuencia Raman . . . . .	58
3.3.1.2	Trat. semi-Clásico de la Dispersión: Intensidad Raman . . . . .	60
3.3.1.3	Equipo Raman CAB . . . . .	62
3.4	Técnicas y Protocolos . . . . .	64
3.4.1	Carga de celda y variación de presión y temperatura . . .	64
3.4.2	Medidas Raman . . . . .	71
3.4.2.1	Calibración de frecuencias . . . . .	72
3.4.2.2	Determinación de parámetros espectroscópicos .	76
<b>III</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>83</b>
<b>4</b>	<b>Clatratos de baja presión</b>	<b>85</b>
4.1	Clatrato <i>sI</i> de Metano . . . . .	85
4.1.1	Estructura . . . . .	85
4.1.2	Energías de formación . . . . .	89
4.1.3	Ecuaciones de Estado . . . . .	90
4.1.4	Vibraciones . . . . .	92
4.1.5	NCI . . . . .	93
4.2	Clatrato <i>sI</i> de Dióxido de Carbono . . . . .	95

4.2.1	Estructura . . . . .	95
4.2.2	Energías de formación . . . . .	97
4.2.3	Energías de ocupación . . . . .	98
4.2.4	Ecuaciones de Estado . . . . .	100
4.2.5	Deformación de las cajas . . . . .	101
4.2.6	Densidades . . . . .	104
4.2.7	Vibraciones . . . . .	105
4.2.8	NCI . . . . .	107
<b>5</b>	<b>Fases de alta presión</b>	<b>109</b>
5.1	Estructuras post-clatrato . . . . .	110
5.1.1	Estructuras estudiadas . . . . .	110
5.1.2	Ecuaciones de estado . . . . .	114
5.1.3	Traslación . . . . .	116
5.1.4	Vibraciones . . . . .	117
5.1.5	NCI . . . . .	119
5.2	Transición de fase inducida por presión . . . . .	122
<b>6</b>	<b>Aproximación experimental en condiciones de alta presión</b>	<b>129</b>
6.1	Control experimental con agua pura . . . . .	130
6.2	Mezclas de agua y dióxido de carbono . . . . .	132
6.2.1	Estudio Raman de clatratos de dióxido de carbono . . . . .	134
<b>IV</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>149</b>
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>151</b>
<b>8</b>	<b>Conclusions</b>	<b>155</b>
	<b>Apéndices</b>	<b>161</b>
<b>A</b>	<b>Geometrías completas de los hidratos optimizados</b>	<b>161</b>



# ÍNDICE DE TABLAS

2.1	Sistemas cristalinos y redes de Bravais . . . . .	26
3.1	Resumen de la apertura y cierre de válvulas en el protocolo de pruebas con agua. Las presiones del compresor y de la cámara están expresadas en MPa. . . . .	68
3.2	Resumen de la apertura y cierre de válvulas en el protocolo de experimentos con agua y CO <sub>2</sub> . Las presiones del compresor y de la cámara están expresadas en MPa. . . . .	71
3.3	Relación ajuste píxel-frecuencia tabulada del ciclohexano. . . . .	75
3.4	Comparación entre análisis de perfiles fijando y sin fijar parámetros. . . . .	80
4.1	Parámetros estructurales experimentales de la fase <i>sI</i> de los clatratos hidratos de gas. . . . .	86
4.2	Parámetros de la celda unidad para el clatrato <i>sI</i> vacío y con moléculas de CH <sub>4</sub> en todas sus cajas, <i>sI</i> -CH <sub>4</sub> @H <sub>2</sub> O. Se utilizan unidades de Å y grados. . . . .	88



4.3	Frecuencias de vibración relevantes, en $\text{cm}^{-1}$ , del clatrato hidrato de metano $sI\text{-CH}_4\text{@H}_2\text{O}$ . . . . .	93
4.4	Parámetros de la EOS de Vinet $V_0$ , $B_0$ and $B'_0$ para el hidrato clatrato de dióxido de carbono y su cajas P y H. . . . .	100
4.5	Dependencia con la presión de los parámetros de deformación para el clatrato vacío y saturado de $\text{CO}_2$ (ver el texto para el significado de los símbolos). $D_P$ y $D_H$ en Å. . . . .	103
5.1	Parámetros de red optimizados de las estructuras simuladas para el hidrato de $\text{CO}_2$ a alta presión, longitudes en Å. . . . .	111
5.2	Parámetros de EOS de Vinet para las diferentes ocupaciones de la estructura $C_0$ . . . . .	115
5.3	Frecuencias calculadas en $\text{cm}^{-1}$ de los modos característicos del agua y el $\text{CO}_2$ en la estructura $C_0$ con una y dos moléculas huésped. . . . .	118
5.4	Resumen de los parámetros de las EOS de Vinet de las diferentes estructuras involucradas en la transición de fase a alta presión. . . . .	123
5.5	Relaciones estequiométricas entre las fases involucradas . . . . .	123
6.1	Valores del doblete de Fermi del $\text{CO}_2$ en estudios anteriores . . . . .	138
6.2	Frecuencias con la presión de los mínimos del análisis de segunda derivada. . . . .	142
A.1	Coordenadas optimizadas para la estructura $sI$ vacía . . . . .	162
A.2	Coord. calculadas para el sistema $\text{CO}_2\text{@H}_2\text{O}$ con estructura $sI$ . . . . .	163
A.3	Coord. calculadas para el sistema $\text{CH}_4\text{@H}_2\text{O}$ con estructura $sI$ . . . . .	164
A.4	Coordenadas calculadas para la estructura $C_0$ vacía. . . . .	165
A.5	Coordenadas calculadas para la estructura $C_0$ con 1 $\text{CO}_2$ . . . . .	165
A.6	Coordenadas calculadas para la estructura $C_0$ con 2 $\text{CO}_2$ . . . . .	166
A.7	Coordenadas calculadas para la estructura $C_0$ con 3 $\text{CO}_2$ . . . . .	166
A.8	Coordenadas calculadas para la estructura $I_h\text{-}C_0$ vacía. . . . .	167
A.9	Coordenadas calculadas para la estructura $I_h\text{-}C_0$ con 2 $\text{CO}_2$ . . . . .	167
A.10	Coordenadas calculadas para la estructura $I_h\text{-}C_0$ con 4 $\text{CO}_2$ . . . . .	168
A.11	Coordenadas calculadas para la estructura tipo MH-III vacía. . . . .	169

A.12 Coordenadas calculadas para la estructura tipo MH-III con 4 CO<sub>2</sub>. 169



# ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Ejemplo de red cristalina y motivo molecular. . . . .	24
2.2	Parámetros de red. . . . .	26
2.3	Gráficas de $s$ vs $\rho$ del monómero y del dímero de benceno. . . . .	30
2.4	NCI en dímeros de fenol . . . . .	32
2.5	Nomenclatura de los diferentes tipos de vibración molecular . . . . .	34
2.6	Comparación entre la aproximación armónica y la curva de energía potencial real de una diatómica. . . . .	36
2.7	Resumen de valores de frecuencias de vibración para diferentes enlaces . . . . .	38
2.8	Curva de dispersión de una cadena monoatómica lineal . . . . .	40
2.9	Curva de dispersión de una cadena diatómica lineal . . . . .	40
2.10	Curva de dispersión de un cristal 3D con dos átomos. . . . .	42
3.1	Diagrama de la VHPPC, el zafiro y la rosca de sujeción con sus medidas. El grosor de la cámara es de 38.1 mm . . . . .	53
3.2	Detalle del montaje de la VHPPC . . . . .	54
3.3	Imagen de la cámara montada con los demás equipos auxiliares conectados. . . . .	54

3.4	Esquema del montaje con los equipos auxiliares. . . . .	55
3.5	Esquemas de conexiones de alta y baja presión y de las válvulas de aguja. Los números indican cada una de las válvulas empleadas en el montaje. . . . .	56
3.6	Imagen del equipamiento espectroscópico en uso en la VHPPC . . . . .	63
3.7	Esquema de montaje para comprobar el funcionamiento de la cámara con agua pura. . . . .	64
3.8	Montaje para los experimentos de agua y CO <sub>2</sub> . . . . .	69
3.9	Frecuencia del máximo de intensidad . . . . .	73
3.10	Espectro Raman del ciclohexano . . . . .	74
3.11	Espectro del ciclohexano entre 750 y 1500 cm <sup>-1</sup> . . . . .	74
3.12	Ajuste polinómico píxel-frecuencia. . . . .	75
3.13	Relación entre una banda de Lorentz y su derivada. . . . .	77
3.14	Derivada segunda de una banda con múltiples contribuciones. . . . .	78
3.15	Comparación análisis de perfiles fijando y sin fijar parámetros. . . . .	79
3.16	Comparación de residuales entre los ajustes fijando parámetros y sin fijarlos. . . . .	80
4.1	Estructura cristalina de la fase <i>sI</i> (arriba), y cajas H (izquierda) y P (derecha) . . . . .	87
4.2	Energética de la ocupación progresiva de las cajas P y H por moléculas de CH <sub>4</sub> hasta la saturación. . . . .	89
4.3	Efectos de presión en el clatrato <i>sI</i> -CH <sub>4</sub> @H <sub>2</sub> O (líneas punteadas) y en clatrato vacío (línea continua). . . . .	91
4.4	Representaciones NCI del hidrato <i>sI</i> -CH <sub>4</sub> @H <sub>2</sub> O. . . . .	94
4.5	Diagrama <i>s</i> vs $\rho$ del clatrato <i>sI</i> -CH <sub>4</sub> @H <sub>2</sub> O a 0 y a 2.5 GPa . . . . .	95
4.6	Mapa de energía para la caja H (izquierda) y para la caja P (derecha). $\phi$ es el ángulo con respecto al eje <i>c</i> y $\theta$ es el ángulo con respecto al eje <i>a</i> . Los colores más oscuros se corresponden con las orientaciones de menor energía. . . . .	97

4.7	Configuraciones optimizadas de la molécula huésped CO <sub>2</sub> dentro de la caja H (izquierda) y P (derecha). . . . .	98
4.8	Energía liberada (en kcal/mol) después de la adición de una molécula de CO <sub>2</sub> a una caja P (flechas negras) o a una caja H (flechas rojas) del clatrato <i>sI</i> -CO <sub>2</sub> @H <sub>2</sub> O. . . . .	99
4.9	EOS de Vinet y puntos calculados para la celdilla unidad y las cajas P y H. Se representan los volúmenes normalizados, $V/V_0$ , con respecto a la presión, $p$ . . . . .	102
4.10	Izquierda y centro: Isosuperficies de RDG ( $s = 0.5$ ). El color es determinado por el valor de la densidad multiplicado por el segundo valor propio (-0.03 u.a. es azul y 0.03 u.a. es rojo). Se muestran la caja P (izquierda) y la caja H (centro), ambas en la orientación más estable de la molécula de CO <sub>2</sub> . Derecha: dibujo de RDG frente a $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ para el cristal entero a dos presiones diferentes. . .	107
5.1	Imágenes de la estructura FIS <sub>B</sub> destacando la organización con simetría helicoidal en el canal. . . . .	112
5.2	Geometrías optimizadas de las posibles estructuras del hidrato de CO <sub>2</sub> a alta presión. . . . .	113
5.3	Variación con la presión de la densidad de la estructura C <sub>0</sub> con diferentes grados de ocupación. . . . .	116
5.4	Energías relativas del sistema según la posición del CO <sub>2</sub> en el eje $c$ . . . . .	117
5.5	Avance de la molécula de CO <sub>2</sub> dentro del canal de la estructura C <sub>0</sub> . . . . .	117
5.6	Isosuperficies a valor de $s = 0,5$ . $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ varía entre -0,03 u.a. (azul) y 0,03 u.a. (rojo). . . . .	120
5.7	Representaciones en 2D de $s$ frente a $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ . . . . .	121
5.8	Entalpía frente a presión para los sistemas involucrados en la transición de fase inducida por presión en los hidratos de CO <sub>2</sub> . . . . .	125
6.1	Valores registrados por el sensor de presión en una de las pruebas experimentales con agua . . . . .	131

6.2	Espectro Raman del agua a 0,800 GPa y 292 K . . . . .	131
6.3	Fotos de la ventana en diferentes situaciones. . . . .	133
6.4	Valores de presión y temperatura a lo largo del experimento . . .	134
6.5	Diagrama de fases para el agua, CO <sub>2</sub> y sus hidratos. . . . .	136
6.6	Recorrido experimental seguido descrito por flechas verdes. Los números ordenan cronológicamente cada toma de un espectro. .	136
6.7	Espectro del CO <sub>2</sub> sólido y segunda derivada. . . . .	139
6.8	Variación del doblete de Fermi del CO <sub>2</sub> con la presión. . . . .	140
6.9	Segunda derivada del doblete de Fermi del CO <sub>2</sub> y sus cambios con la presión. . . . .	141
6.10	Variación con la presión de la separación entre las bandas del CO <sub>2</sub>	143
6.11	Comparación de los espectros del agua y de un hidrato <i>sI</i> de CO <sub>2</sub>	144
6.12	Modificación de la banda OH con la presión. . . . .	145
6.13	Diferencia de espectros a varias presiones respecto del espectro a 3 MPa. . . . .	145

# **Parte I**

## **Introducción**





# CAPÍTULO

## 1

# ANTECEDENTES, MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Esta Tesis Doctoral es el resultado de más de cuatro años de investigación teórica y experimental sobre unos sistemas químico-físicos cristalinos particulares denominados hidratos clatratos de gas. De forma resumida podemos afirmar que nuestro estudio ha permitido avanzar significativamente en el conocimiento del comportamiento de estos sistemas en distintas condiciones de temperatura y presión hidrostática, caracterizando sus transiciones de fase y las regiones de estabilidad de sus polimorfos. Aunque en esta memoria nos restringimos principalmente a los hidratos de metano y dióxido de carbono, tanto los resultados de nuestras simulaciones computacionales como el nuevo equipamiento diseñado y puesto a punto en el laboratorio del Centro de Astrobiología de Madrid proporcionan guías generales útiles para profundizar en la investigación de estos hidratos clatratos y también para extenderla considerando otros

---

hidrocarburos gaseosos.

Los hidratos de gas son fundamentales en una variedad de campos científicos tales como las ciencias de la vida o la planetología, y constituyen además un recurso natural en la industria de la energía. En la ciencia medioambiental, la formación de hidratos de gas se propone como método para almacenar de manera eficaz gases de efecto invernadero mediante la inyección de volátiles en los depósitos potenciales de hidratos en las profundidades marinas [? ?]. Estos compuestos cristalinos acomodan moléculas (que denominamos *guest* o huésped, y que son generalmente de un gas no polar) dentro de la estructura de la red tridimensional de cavidades o canales formadas por las moléculas de agua (que denominamos *host* o anfitrión). Aunque en última instancia depende de la naturaleza de la molécula huésped, los hidratos clatratos de gas necesitan generalmente condiciones de alta presión y baja temperatura para ser estables. Estos rangos de presión y temperatura donde los hidratos presentan estabilidad son amplios y en ellos aparecen transiciones de fase inducidas por presión entre los principales tipos de estructuras de hidrato conocidas: cúbicas, *sI* y *sII*, hexagonal, *sH*, y ortorrómbica FIS (por sus siglas en inglés *Filled Ice Structure*).

Los clatratos de gas han sido propuestos como minerales que forman parte de la subsuperficie de numerosos planetas, satélites y cometas a lo largo del sistema solar. El estudio de las fases de alta presión de estos clatratos es particularmente relevante en aplicaciones de geofísica planetaria aunque, debido a los pocos estudios existentes hasta el momento, no han sido tenidos muy en cuenta. Así, los datos de misiones espaciales y de observación en Tierra sobre la composición de lunas gigantes del sistema solar como Ganímedes o Titán indican que el interior de estos puede albergar capas de agua, incluyendo la fase líquida [?]. Algunos modelos estructurales indican que las capas líquidas constituyen océanos planetarios intercalados entre las diferentes fases del agua sólida, con presiones que podrían alcanzar hasta 1 GPa. Se propone además que los clatratos de metano de alta presión puedan estar presentes en Titán debajo de su océano [?]. Si el CO<sub>2</sub> está presente en cuerpos helados como Ganímedes o Plutón, podría formar también hidratos de alta presión [? ?]. Las propiedades

fisicoquímicas de estos hidratos de gas, diferentes de las de las fases del hielo de agua, o de los correspondientes volátiles del interior, afectan el estado térmico, la estructura y la dinámica de estos objetos planetarios. Estudios recientes sobre los planetas de hielo gigantes (Urano y Neptuno) y el descubrimiento de planetas extrasolares similares abre la posibilidad de la presencia general de estos sólidos en el Universo en este tipo de objetos planetarios.

Aunque una parte del conocimiento del comportamiento estructural y energético básico está en general bien establecido para los hidratos clatratos de  $\text{CO}_2$  (ver por ejemplo [??] y sus referencias), la fase de baja presión *sI* del hidrato de  $\text{CO}_2$  no ha recibido suficiente atención en el pasado, en contraste con el número de estudios experimentales y teóricos sobre hidratos clatratos de metano [?]. En los últimos años, los nuevos estudios han tratado de caracterizar e interpretar el comportamiento de alta presión de los hidratos de  $\text{CO}_2$  [??] y la cinética de su formación [??]. La capacidad de los dos tipos de *cajas* de agua presentes en la fase cúbica *sI* para alojar una molécula de  $\text{CO}_2$  ha sido examinada a fondo por Srivastava y Sastry [?] utilizando modelos de clúster. Los estudios de la energía involucrada en el proceso de saturación de las moléculas *guest* de  $\text{CO}_2$  en los clatratos proporcionan una gran cantidad de información valiosa debido a la relevancia para su almacenamiento y el medio ambiente. Está claro que estas cuestiones todavía necesitan una comprensión más profunda. Las frecuencias vibracionales y de rotación del  $\text{CO}_2$ , las distorsiones estructurales inducidas por moléculas huésped y las interacciones de estas con la estructura del *host* se ven afectadas obviamente por el tamaño y la forma de los dos tipos de jaulas de la fase *sI* del hidrato clatrato de  $\text{CO}_2$ . Obviamente, las diferencias electrónicas, químicas y estructurales de las dos moléculas gaseosas que planteamos alojar en los armazones acuosos conducen a interacciones *guest-host* susceptibles de ser distinguidas macroscópicamente. Los estudios comparativos entre los clatratos de metano y dióxido de carbono son por este motivo también muy relevantes y merecen la pena ser llevados a cabo para un conocimiento más profundo de estos sistemas.

Las simulaciones computacionales en los sistemas acuosos, tanto por medio

---

de cálculos químicos cuánticos de primeros principios estáticos como de dinámica molecular [?? ?], constituyen un desafío de primera magnitud en la química computacional y son actualmente un tema de intensa investigación. En los últimos años, el modelo del momento dipolar de intercambio (XDM) propuesto por Becke y Johnson [46] ha mostrado su eficiencia dentro del marco de la aproximación de la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT), proporcionando energías precisas de interacciones intermoleculares. Este esquema de descripción DFT-XDM constituye una elección adecuada para estudiar los hidratos clatratos de gas en cálculos periódicos. Adicionalmente, modelos con un número de átomos finito (modelos de cluster) describiendo típicamente una jaula y la molécula gaseosa en su interior pueden ser útiles y prácticos para la simulación de las vibraciones del sistema si exigimos resultados provenientes de cálculos *ab initio*.

En el desarrollo de la Tesis Doctoral, el nivel de cálculo DFT+XDM se utilizará para investigar la respuesta a presión hidrostática de las fases cúbicas *sI* del hidrato clatrato de metano y de dióxido de carbono (*sI*-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O y *sI*-CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O para abreviar, respectivamente) a presión hidrostática. Específicamente, se discutirán datos estructurales, las energías involucradas en la saturación de las distintas cavidades, los parámetros de su ecuación de estado y las frecuencias vibracionales de las moléculas huésped en los distintos entornos así como de los modos normales asociados al agua. Nuestro objetivo es proporcionar una descripción rigurosa de la estructura y el enlace químico en la fase *sI* de baja presión de los clatratos CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O. La búsqueda de propiedades características (por ejemplo, frecuencias de vibración) de estos clatratos que permiten su identificación experimental por medios espectroscópicos es una de las cuestiones que será considerada de forma específica. La densidad de masa también es una propiedad relevante de estos sistemas, y la evaluamos en los límites de clatratos vacíos y totalmente ocupados. Además, la aplicación de la presión se usa para analizar la relación entre la estructura geométrica y las interacciones intermoleculares en estos sistemas. La presión también nos permite discutir la anisotropía estructural, evaluar su influencia en el proceso de

saturación de gas y calcular la evolución de las frecuencias vibratorias de los huéspedes bajo una compresión hidrostática. Las diferencias en los resultados entre los clatratos de metano y de dióxido de carbono son a veces insignificantes y otras llamativas de las relaciones entre la estructura y las propiedades tal y como hemos indicado previamente. Una colección de técnicas computacionales interpretativas será aplicada al análisis de las interacciones intermoleculares en estos sistemas. Entre ellas debemos destacar la partición microscópica de sus ecuaciones de estado, el análisis topológico de las interacciones no covalentes y la propuesta de índices para medir las distorsiones y la anisotropía inducidas en las jaulas por la presión y la molécula huésped. Pensamos que se trata globalmente del estudio teórico y computacional más completo hasta la fecha de la fase de baja presión de estos dos hidratos clatratos de gas.

La fase de alta presión del  $\text{CO}_2@H_2O$  ha sido objeto de una investigación específica en esta tesis. Su determinación experimental no ha sido posible hasta fechas muy recientes [?] después de algunos intentos erróneos. Nuestra propuesta es compatible con los últimos datos observados y proporciona información extra tanto de sus propiedades estructurales como de su comportamiento elástico y de estabilidad frente a la propia presión hidrostática y al grado de saturación con las moléculas gaseosas. Esta estructura de alta presión, que denominamos de no-clatrato por la ausencia de jaulas en el armazón acuoso, presenta canales abiertos a lo largo de los cuales las moléculas de  $\text{CO}_2$  se desplazan con cierta libertad atendiendo a los resultados de nuestras simulaciones. Estos son resultados relevantes por las implicaciones que tienen en geofísica planetaria pues las condiciones de alta presión en las que esta fase es estable aparecen en algunas de las lunas de los planetas jovianos.

La contribución fundamental del trabajo experimental en esta Tesis Doctoral ha sido la puesta a punto de una cámara de simulación denominada VHPPC (siglas en inglés de Very High Pressure Planetology Chamber). Ésta puede soportar presiones de hasta 1 GPa pudiéndose regular con mucha precisión la presión a la que se somete la muestra. Además, incluye una ventana de zafiro que permite la toma de medidas espectroscópicas, como por ejemplo de espec-

troscopía Raman. Con el nuevo equipamiento se pueden realizar experimentos hasta presiones superiores a los 7000 bares. Esto permite detectar y caracterizar inequívocamente la formación de clatratos e identificar la transición del agua al hielo VI, tal y como nosotros hemos verificado. Las medidas Raman realizadas en el rango de 0 a 0,7 GPa nos confirman la presencia de clatrato en una mezcla con dióxido de carbono disuelto y en fase hielo.

El resto del documento está dividido en seis capítulos más. El capítulo dos contiene la metodología teórica y está subdividido a su vez en dos grandes secciones. Una con los fundamentos teóricos y la otra con los aspectos computacionales. El siguiente capítulo está dedicado a la parte experimental y en él se describirá en detalle el nuevo equipamiento, sus partes, su funcionamiento y su utilidad. Los resultados y su discusión son el contenido de los capítulos 4, 5 y 6. Se presentan primero pormenorizadamente las fases de baja presión SI de los clatratos de metano y dióxido de carbono. En segundo lugar mostraremos la estructura que nuestras simulaciones predicen para la fase de alta presión del CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O y la compararemos con los datos experimentales disponibles. En el capítulo 6 mostramos los resultados de la puesta a punto de la nueva cámara en la doble vertiente de validación de la misma y de adquisición de datos espectroscópicos. La memoria finaliza con un capítulo dedicado a las conclusiones.

## Bibliografía

- [ ] Saji, A.; Yoshida, H.; Sakai, M.; Tanii, T.; Kamata, T.; Kitamura, H. *Energy Conversion and Management* **1992**, *33*, 643–649.
- [ ] Jadhawar, P.; Mohammadi, A.; Yang, J.; Tohidi, B. *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*; 2006; pp 111–126.
- [ ] Hussmann, H.; Sohl, F.; Spohn, T. *Icarus* **2006**, *185*, 258–273.
- [ ] Fortes, A. D. *Planetary and Space Science* **2012**, *60*, 10–17.
- [ ] Izquierdo Ruiz, F.; Méndez, A.; Prieto-Ballesteros, O.; Recio, J. Study

- of high pressure carbon dioxide clathrates hydrates on Ganymede. European Planetary Science Congress 2015, held 27 September-2 October, 2015 in Nantes, France, Online at <http://meetingorganizer.copernicus.org/EPSC2015>, id. EPSC2015-849. 2015.
- [] Bollengier, O.; Choukroun, M.; Grasset, O.; Le Menn, E.; Bellino, G.; Morizet, Y.; Bezacier, L.; Oancea, A.; Taffin, C.; Tobie, G. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2013**, *119*, 322–339.
- [] Henning, R. W.; Schultz, A. J.; Thieu, V.; Halpern, Y. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 5066–5071.
- [] Udachin, K. A.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4200–4204.
- [] Loveday, J. S.; Nelmes, R. J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 937.
- [] Tulk, C. A.; Machida, S.; Klug, D. D.; Lu, H.; Guthrie, M.; Molaison, J. J. *The Journal of chemical physics* **2014**, *141*, 174503.
- [] Falenty, A.; Salamatin, A.; Kuhs, W. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 8443–8457.
- [] Ambuehl, D.; Madden, M. E. *Icarus* **2014**, *234*, 45–52.
- [] Srivastava, H. K.; Sastry, G. N. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 7633–7637.
- [] Vega, C.; Abascal, J. L.; Conde, M.; Aragonés, J. *Faraday discussions* **2009**, *141*, 251–276.
- [] Conde, M.; Vega, C. *The Journal of chemical physics* **2010**, *133*, 064507.
- [] Míguez, J.; Conde, M.; Torr e, J.-P.; Blas, F.; Pi eiro, M.; Vega, C. *The Journal of chemical physics* **2015**, *142*, 124505.
- [46] Becke, A. D.; Johnson, E. R. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154101.



- [] Amos, D. M.; Donnelly, M.-E.; Teeratchanan, P.; Bull, C. L.; Falenty, A.; Kuhs, W. F.; Hermann, A.; Loveday, J. S. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 4295–4299.

## **Parte II**

# **Metodología**



## CAPÍTULO

# 2

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y DETALLES COMPUTACIONALES

Este capítulo resumirá los fundamentos y las aproximaciones metodológicas en los que se basan los cálculos realizados en esta Tesis Doctoral, así como los detalles computacionales asociados utilizados en las simulaciones.

## **2.1 Fundamentos**

### **2.1.1 Estructura electrónica**

La Mecánica Cuántica es la principal fuente de teorías microscópicas en las que se basan las metodologías usadas en la mayoría de las simulaciones computacionales de los sistemas materiales. La resolución analítica del problema monoeléctrico del átomo hidrogenoide fue llevada a cabo por Erwin Schrödinger

en 1926, y puede entenderse como el punto de partida de la Química Cuántica. Uno de los principales objetivos de esta rama de la Química es explicar el enlace químico y la cohesión de moléculas y sistemas condensados a partir de la estructura electrónica. Paradójicamente, la ecuación de Schrödinger de cualquier sistema de más de un electrón no puede resolverse de forma exacta, por lo que es necesario recurrir a métodos aproximados. Este hecho ha dado origen en última instancia al desarrollo actual de la Química Teórica y Computacional.

Sin ánimo de ser exhaustivo, una de las metodologías considerada como originaria de la Química Cuántica es el procedimiento auto-consistente *ab initio* diseñado en 1930 por Hartree y Fock, SCF-HF (*Self-Consistente-Field* Hartree-Fock en inglés), para la resolución de la estructura electrónica de átomos y moléculas. El método SCF-HF está basado en el conocido principio variacional. Este principio establece que el valor esperado del hamiltoniano del sistema obtenido con una función de onda de prueba bien comportada es un límite superior a la energía electrónica de su estado fundamental.

La autoría de la implementación computacional más eficiente del método SCF-HF se debe asignar a Roothaan, quien en la década de 1950 introdujo la aproximación denominada LCAO (siglas en inglés de *Linear Combination of Atomic Orbitals*).[? ? ] Al acoplarse con la aproximación orbital (en la que se utilizan las habituales funciones monoeléctricas denominadas spinorbitales), esta mejora metodológica permite convertir la resolución de las ecuaciones integro-diferenciales de Hartree-Fock en un problema algebraico de autovalores. Con todo, no evita el error inherente a la aproximación fundamental de los métodos HF, la consideración de cada uno de los electrones como una partícula independiente que se mueve en el campo promediado creado por los demás electrones sin tener en cuenta la correlación electrónica. Por este motivo, desde la misma implantación de la metodología LCAO-HF, han surgido una colección de métodos denominados post-HF que persiguen la evaluación de esta correlación electrónica y sus efectos. Uno de los avances más importantes lo constituyó la propuesta de los métodos MCSCF (*MultiConfiguration Self Consistent Field*), pues permiten describir sistemas de capas abiertas y recuperan la llama-

da correlación estática. También se han desarrollado métodos post-HF que calculan parte de la correlación dinámica de los electrones, entre los que se incluyen los métodos de interacción de configuraciones (CIS,CISD...), *coupled cluster* (CCSD,CCSDT...) o aquellos basados en la utilización de la teoría de perturbaciones (MP2,MP3...).

Además de todos estos métodos, llamados métodos de función de onda, una segunda vía de resolución de la ecuación de Schrödinger en sistemas polielectrónicos es la que hace uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT, *Density Functional Theory*). Su fundamento teórico reside en los teoremas de Hohenberg y Kohn, que demuestran que la energía del estado fundamental del sistema polielectrónico sólo depende de la densidad electrónica. Además, las ecuaciones de Kohn y Sham permiten aplicar DFT a moléculas y sólidos. La metodología DFT es la que ha sido utilizada en los cálculos llevados a cabo en esta Tesis Doctoral y por este motivo se explica en los siguientes apartados con un poco más de detalle.

### 2.1.1.1 La aproximación de Born-Oppenheimer

Los sistemas polielectrónicos objetos de estudio tienen una energía que viene definida por el hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}$  que aparece en la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R), \quad (2.1)$$

donde  $r$  son las coordenadas de los  $n$  electrones y  $R$  son las coordenadas de los  $m$  núcleos y

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 & ; & & \hat{T}_N &= -\frac{1}{2} \sum_\alpha^m \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} \\ \hat{V}_{eN} &= \sum_{i,\alpha}^{n,m} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} & ; & & \hat{V}_{NN} &= \sum_{\alpha<\beta}^m \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} & ; & & \hat{V}_{ee} &= \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

son los operadores asociados, respectivamente, con la energía cinética de los electrones, la energía cinética de los núcleos, la energía potencial electrón-núcleo, la energía potencial núcleo-núcleo y la energía potencial electrón-electrón. Se

utilizan letras latinas para contar electrones y griegas para contar núcleos de masa  $M_\alpha$  y carga  $Z_\alpha$ . Este es el hamiltoniano más común, en unidades atómicas, que no tiene en cuenta efectos relativistas y no está sometido a ningún campo externo.

Teniendo en cuenta que los núcleos tienen una masa mucho más grande que los electrones (los protones y neutrones son unas 1840 veces más pesados que los electrones), la mayor velocidad de los movimientos electrónicos puede utilizarse para considerar que sus coordenadas se ajustan instantáneamente a los cambios en la configuración nuclear. Esta aproximación, denominada aproximación Born-Oppenheimer (BO) permite factorizar la función de onda del sistema en una parte dependiente explícitamente de las coordenadas electrónicas y paramétricamente de las coordenadas nucleares, y otra parte dependiente exclusivamente de las coordenadas nucleares.[? ]

Si partimos de  $\Psi(r, R) = \psi_e(r; R)\psi_N(R)$  y actuamos con  $\hat{H}$  tenemos  $\psi_N\hat{T}_e\psi_e + \hat{T}_N\psi_e\psi_N + \hat{V}\psi_e\psi_N$ , con  $\hat{V}$  siendo la suma de los operadores que recogen todas las energías potenciales y  $\psi_e(r; R)$  y  $\psi_N(R)$  son las funciones electrónica y nuclear respectivamente. Si aplicamos propiedades de las derivadas sobre  $\hat{T}_N$  y dividimos por  $\psi_e\psi_N$  obtenemos:

$$\psi_e^{-1}\hat{T}_N\psi_e + \psi_N^{-1}\hat{T}_N\psi_N + \psi_e^{-1}\hat{T}_e\psi_e - (\psi_e\psi_N)^{-1} \sum_{\alpha}^N \frac{\vec{\nabla}_{\alpha}\psi_N \cdot \vec{\nabla}_{\alpha}\psi_e}{M_{\alpha}} + \hat{V} = E \quad (2.3)$$

Lo que la aproximación BO dice es que  $\vec{\nabla}_{\alpha}\psi_e = 0$ , razón por la que  $\psi_e$  tiene una dependencia paramétrica en  $R$  y la ecuación anterior se simplifica a  $\psi_e^{-1}\hat{T}_e\psi_e + \psi_N^{-1}\hat{T}_N\psi_N + \hat{V} = E$ . De este modo los movimientos electrónicos y nucleares se pueden desacoplar obteniendo una ecuación para cada uno de ellos:

$$\hat{H}_e[R]\psi_e(r; R) = E_e[R]\psi_e(r; R), \quad (2.4)$$

es la ecuación electrónica, con  $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}$ , y

$$(\hat{H}_N + E_e[R])\psi_N = E\psi_N, \quad (2.5)$$

con  $\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN}$  es la ecuación nuclear, que recupera la energía total del sistema. Si realizamos cálculos en la aproximación estática, en la que tomamos

los núcleos inmóviles y no consideramos vibraciones del punto cero,  $\hat{T}_N = 0$  y entonces  $E = E_e[R] + V_{NN}$ .

## 2.1.2 Teoría DFT

Como hemos adelantado antes, la teoría del funcional de la densidad (DFT) es la fuente de una vía alternativa a los métodos de función de onda. Esta vía permite incorporar parte de la correlación electrónica con un coste computacional menor. La teoría DFT permite expresar la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico como un funcional de la densidad electrónica. El problema reside en que la expresión exacta del funcional es desconocida, por lo que hay que utilizar expresiones aproximadas que, en el caso de que no den resultados satisfactorios, no permiten la mejora de las mismas de forma sistemática. Debido a que en general la relación entre precisión y coste computacional es muy buena, los métodos basados en DFT son muy populares en el cálculo de la estructura electrónica de sistemas de muchos grados de libertad y/o con muchos electrones.

### 2.1.2.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Los teoremas de Hohenberg y Kohn (HK) publicados en 1964 [?] constituyeron la base teórica que permitió desarrollar la teoría de DFT y su posterior aplicación en la Química Cuántica.

**Primer teorema HK** *Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado exactamente a partir de la densidad electrónica del estado fundamental. Cualquier observable puede ser expresado como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.*

Supongamos que tenemos la densidad electrónica exacta del estado fundamental no degenerado de un sistema, y que esta densidad electrónica puede ser generada por dos potenciales externos ( $V_{eN}$ ) diferentes,  $V_1$  y  $V_2$ , que forman parte de dos hamiltonianos diferentes,  $H_1$  y  $H_2$ , los cuales tienen dos autofunciones diferentes,  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$ , con dos autoenergías diferentes,  $E_1$  y  $E_2$ . Si calculamos las



energías esperadas con la autofunción no propia de cada uno de los hamiltonianos tenemos, por el principio variacional:

$$E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int \rho(V_1 - V_2)dr, \quad (2.6)$$

y, análogamente:

$$E_2 < \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int \rho(V_2 - V_1)dr. \quad (2.7)$$

Si sumamos ambas expresiones, obtenemos que  $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$ , lo que es incongruente y por lo tanto queda probado que el potencial externo es único para una densidad de un estado fundamental no degenerado.

Este teorema se cumple para densidades  $n$ -representables, deben ser mayor o igual a 0 en todo el espacio e integrar al número de electrones del sistema,  $\rho(r) \geq 0$  y  $\int \rho(r)dr = n$ . Debe existir, así mismo, un potencial externo (el creado por los núcleos) del que pueda ser derivada la densidad electrónica. También es importante remarcar el hecho de que se trata de un estado fundamental no degenerado.

El teorema demuestra que, dado  $\rho$ , el potencial externo queda determinado y a través de él el hamiltoniano, el cual determina la energía. Por tanto

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{NN} \quad (2.8)$$

**Segundo teorema HK** *La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede calcularse exactamente encontrando la densidad que minimiza la energía del estado fundamental.*

Éste es el principio variacional aplicado a la densidad electrónica. Si tomamos una densidad de prueba,  $\rho'$ , diferente de la exacta,  $\rho$ , utilizando el primer teorema HK tenemos que se generan dos hamiltonianos que conducen a su vez a dos autofunciones diferentes,  $\Psi'$  y  $\Psi$  respectivamente. Si aplicamos el teorema variacional con la autofunción de prueba en el hamiltoniano exacto tenemos:

$$E[\rho'] = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \geq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[\rho] = E_0. \quad (2.9)$$

Por tanto, el principio variacional nos permite buscar la densidad exacta minimizando la energía. Este teorema se cumple solamente para el funcional exacto,

por lo que si se utilizan funcionales aproximados no está garantizado que la energía sea un límite superior a la energía exacta.

La generalización de estos teoremas a estados degenerados la proporciona la formulación de búsqueda restringida de Levy. Esta formulación prueba que la densidad electrónica generada por una función de onda no tiene por qué ser  $V$ -representable. Mientras que en los teoremas HK, al ser la densidad  $V$ -representable, no es posible que los estados degenerados sean calculados dado que producen el mismo potencial externo, en la formulación de Levy es suficiente con que sea  $n$ -representable, y la búsqueda que se realiza, al estar restringida, lleva a obtener una de las funciones degeneradas.

En la búsqueda de la densidad que hace mínima la energía hay que asegurarse de que esta densidad sea siempre  $n$ -representable, por lo que debe cumplirse que  $\int \rho dr - n = 0$ . Esta restricción se introduce en la minimización por medio de un multiplicador indeterminado de Lagrange con lo que tenemos que  $E[\rho] - \mu [\int \rho dr - n]$  es el funcional a minimizar. Aplicando el criterio de minimización se tiene que:

$$\int \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr - \mu \int \delta \rho dr = 0, \quad (2.10)$$

y por tanto

$$\int \left( \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right) \delta \rho dr = 0, \quad (2.11)$$

que da lugar a la ecuación de Euler o ecuación fundamental de DFT:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} - \mu = 0, \quad (2.12)$$

donde se puede ver que  $\mu$  es el potencial químico de los electrones.

### 2.1.2.2 Método de Kohn y Sham

La ecuación anterior da la forma de encontrar la densidad electrónica que minimiza la energía. Sin embargo, al no conocerse el funcional exacto (por ejemplo, no se conoce la expresión exacta de la energía cinética), hay que utilizar aproximaciones que ya no son necesariamente variacionales. En 1965 Kohn y

Sham [?] desarrollaron un método para calcular la energía a partir de la densidad mediante la utilización de un sistema de referencia compuesto por  $n$  electrones no interaccionantes en un potencial externo  $V_s$  que produce una densidad igual a la del sistema real. Al ser un sistema de electrones no interaccionantes la solución exacta es la obtenida por HF y la función exacta es un determinante de Slater. Por tanto, la densidad electrónica exacta del sistema será  $\rho = \sum_{i=1}^n |\phi_i|^2$ , la energía cinética del sistema será  $T_s[\rho] = \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle$  y la energía del sistema será  $E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho V_s dr$ . Ésta es comparable con la del sistema real,  $E[\rho] = T[\rho] + \int \rho V_r dr + V_{ee}[\rho]$ , teniendo en cuenta que las energías cinéticas son diferentes y que sólo se conoce la expresión exacta en el sistema de referencia. Así podemos escribir:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho V_r dr + J[\rho] + \underbrace{T[\rho] - T_s[\rho]}_{T_C[\rho]} + \underbrace{V_{ee} - J[\rho]}_{W_{XC}}, \quad (2.13)$$

donde  $J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2$  es la energía de Coulomb,  $T_C$  es la energía cinética de correlación y  $W_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación. Estos dos últimos términos suelen juntarse en el término  $E_{XC}$  llamado energía total de intercambio y correlación y que contiene todos los términos de los que no conocemos forma funcional. Podemos expresar entonces  $E[\rho]$  de forma más compacta:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho V_r dr + J[\rho] + E_{XC}. \quad (2.14)$$

Si escribimos  $E_{XC} = \int \rho V_{XC} dr$  y aplicamos la ecuación de Euler:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + \underbrace{V_r + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_2}_{\Phi(r)} + \underbrace{\frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}}_{V_{XC}} = \mu \quad (2.15)$$

siendo  $\Phi$  el potencial de Coulomb y  $V_{XC}$  el potencial de intercambio y correlación. Si definimos un potencial efectivo  $V_{eff} = \Phi + V_{XC}$  tenemos:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + V_{eff} = \mu, \quad (2.16)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho V_{eff} dr. \quad (2.17)$$

Así se ha llegado a que la energía del sistema real de electrones interaccionantes puede ser obtenida a partir de un sistema de electrones no interaccionantes mediante un potencial efectivo  $V_{eff}$ .

El sistema descrito de electrones no interaccionantes tiene, por tanto, solución exacta por el método HF. De este modo, se puede seguir un procedimiento similar a HF sólo que sustituyendo el potencial real por el efectivo donde

$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \quad (2.18)$$

es el hamiltoniano monoeléctrico que cumple  $\hat{h}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$  y, como se vio anteriormente, se tiene que la densidad electrónica (exacta) es  $\rho = \sum_i^n |\phi_i|^2$ .

El procedimiento es similar al de HF, se comienza con unos orbitales de prueba, a partir de los cuales se obtiene la densidad electrónica, y se realiza un procedimiento iterativo autoconsistente hasta convergencia. Se puede observar que todo es conocido salvo  $V_{XC}$ , por lo que si se encuentra el potencial de cambio y correlación exacto se podrá calcular toda la energía de cambio y correlación. También es importante remarcar que las autofunciones obtenidas por este procedimiento no tienen necesariamente otro significado físico más allá que el de generar la densidad electrónica que minimiza la energía del sistema.

### 2.1.2.3 Funcionales de cambio y correlación

La elección de un buen funcional de cambio y correlación es básico a la hora de obtener resultados satisfactorios. A la hora de clasificar los diferentes funcionales se utiliza la metáfora de la escalera de Jacob,[?] que conecta la Tierra con el cielo y cuantos más escalones subes más cerca del cielo se está. En este caso la Tierra es el mundo de Hartree y el cielo es el potencial exacto. En los diferentes escalones se encuentran sucesivamente las aproximaciones LDA (LSDA en su versión para capas abiertas), *Local Density Approximation*, GGA, *Generalized Gradient Approximation*, que incorpora el gradiente de la densidad en el potencial, meta-GGA, que incorpora la laplaciana de la densidad en el potencial o la densidad de energía cinética, y los funcionales híbridos, tanto GGA como meta-GGA, que incluyen el intercambio HF.

#### Aproximación LDA

Si escribimos la energía de cambio y correlación  $E_{XC} = E_X + E_C$  la aproxi-

mación LDA utiliza el modelo del gas de electrones de densidad constante para obtener la energía de cambio:

$$E_X^{LDA} = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} dr, \quad (2.19)$$

con lo que el potencial de cambio queda definido como

$$V_X^{LDA} = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}. \quad (2.20)$$

Para la parte de correlación se usan diferentes aproximaciones, una de las cuales es  $X_\alpha$ , en la que se toma  $E_C = 0$  y  $\alpha = \frac{2}{3}$  lo que genera para la energía de cambio la expresión deducida por Slater.

### Funcionales GGA

También conocidos como correcciones no locales a la energía de cambio y correlación ya que incluyen en la energía el gradiente de la densidad electrónica. Tienen por tanto en cuenta el valor de la densidad en cada punto del espacio, como en el caso de LDA, y además el de los puntos de alrededor, al incluir el gradiente. Por esta razón también se les llama métodos semilocales, al seguir dependiendo de los valores de una función en un punto. Buscan modificar la energía de intercambio y correlación para que tengan un comportamiento asintótico y unas propiedades de escalabilidad correctas.

Como ejemplo se puede poner la corrección de Becke a la contribución de cambio. Se toma  $E_X^{GGA} = E_X^{LDA} + E_X^{NLDA}$  y se toma como  $E_X^{NLDA} = \int \rho^{\frac{4}{3}} f^{NLDA}(x) dr$ , donde

$$x = \frac{|\vec{\nabla}\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad f^{NLDA}(x) = -\frac{\beta x^2}{1 + 6\beta \sinh^{-1}(x)}. \quad (2.21)$$

El comportamiento asintótico es correcto y, para  $\beta=0.0042$ , Becke demuestra que es el mejor ajuste a unas densidades de cambio de una serie de átomos que se utilizan de banco de pruebas para calibrar el funcional.[? ]

Además del intercambio, los funcionales GGA propuestos tienen en cuenta también la correlación electrónica. Uno de los más populares es el funcional LYP, propuesto por Lee, Yan y Parr.[? ] Existen diferentes familias de funcionales para

las energías de intercambio y de correlación. La nomenclatura que se utiliza comienza colocando un símbolo para el funcional de intercambio y después otro para el de correlación. Por ejemplo, si utilizamos el funcional de Becke (B88) para el intercambio y el de Lee, Yang y Parr para la correlación, denotamos a nuestros funcionales GGA por el símbolo conjunto B88LYP o BLYP.

### Funcionales meta-GGA

Los funcionales m-GGA representan la siguiente mejora de las correcciones. En este caso se incluyen en el funcional de cambio y correlación la densidad de energía cinética,  $\tau(r) = 1/2 \sum_i^n |\nabla \phi_i|^2$ , o la laplaciana de la densidad con lo que  $E_{XC}^{m-GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla \rho, \tau, \nabla^2 \rho) dr$ . Como ejemplos de este tipo de funcionales podemos incluir el funcional TPSS o el funcional VSXC.[? ? ]

### Funcionales híbridos

Los funcionales híbridos incluyen términos que evalúan de forma exacta la energía de cambio obtenida por HF. El funcional incorpora unos pocos parámetros de ajuste a propiedades atómicas (afinidades electrónicas, potenciales de ionización) de un conjunto de átomos de la tabla periódica.

Como ejemplo se puede poner el funcional de tres parámetros de Becke(B3).[? ] En este caso el ajuste se realiza al grupo de átomos definidos por Popple como G1.[? ]

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_1(E_X^{B88} - E_X^{LDA}) + a_2(E_C^{PW91} - E_C^{LDA}), \quad (2.22)$$

donde  $a_0 = 0,20$ ,  $a_1 = 0,72$  y  $a_3 = 0,81$ . Este híbrido forma parte de uno de los funcionales con más uso actualmente, el B3LYP, debido a su gran precisión en los cálculos termoquímicos y geométricos. El funcional B3LYP es un híbrido GGA pero también existen híbridos meta-GGA, como TPSSh, que constituyen el último, hasta ahora, escalón en la escalera de Jacob de Perdew.[? ]

Existen líneas de investigación muy activas que persiguen el desarrollo de familias de funcionales cada vez más precisos.[? ] Actualmente se está teniendo en cuenta otro problema derivado de utilizar una aproximación en el funcional

de cambio y correlación. Es el problema denominado SIE, de las siglas en inglés *Self Interaction Error*, que se produce debido a que la repulsión coulombiana y la de intercambio no se anulan para el caso de un electrón. Este hecho da lugar a un efecto llamado auto-interacción por el cual la energía calculada es mayor de la que debería ser. Para corregir el SIE se incorporan en el funcional de cambio y correlación nuevos términos denominados SIC, por *self interaction correction*.

### 2.1.3 Cálculos en sistemas periódicos

Para definir apropiadamente un sistema de interés, ya sea una molécula o un sólido, es importante describir su simetría. Hay dos tipos de simetría. Una que surge en todos los sistemas llamada simetría puntual, en la que todos los elementos de simetría coinciden en un punto. Y otra que solo existe en sistemas periódicos, ya sea en una, dos o tres dimensiones, que es la simetría traslacional. Al combinar estas dos simetrías, es posible obtener todos los grupos espaciales de simetría en sistemas periódicos. A continuación describiremos brevemente el tratamiento de los sistemas periódicos.

En primer lugar, es importante tener en cuenta que los sólidos se tratan como ideales, sin ningún defecto y como sistemas infinitos.

Una **red cristalina** es una red infinita de puntos que tienen simetría traslacional en una o más dimensiones. Una **red de Bravais** es una red cristalina que cumple la condición de que desde cada punto de la red el entorno sea exactamente el mismo. El **motivo molecular** se puede combinar con la red cristalina para formar la estructura del sólido. En la Figura 2.1 se muestra un ejemplo.

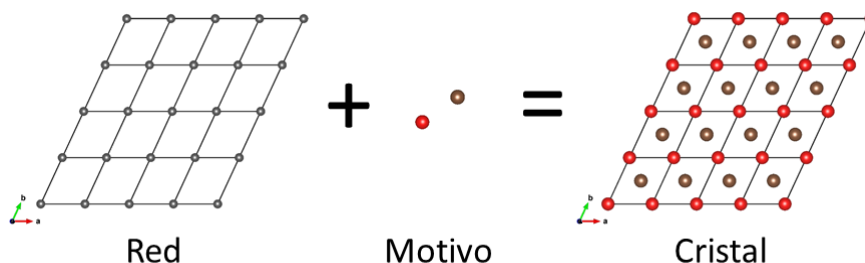


Figura 2.1 – Ejemplo de red cristalina y motivo molecular.

Es posible definir un vector entre dos de los puntos de la red. Estos son los **vectores de red**. Un tipo especial de vectores de red son los **vectores primitivos**, vectores de red que describen cualquier punto reticular con solo traslaciones de vectores enteros. Las posiciones de los puntos en la red se pueden definir como una combinación lineal de vectores primitivos linealmente independientes de la forma  $\vec{R} = \sum_i^2 n_i \vec{a}_i$ , donde  $i$  es el índice que recorre el número de dimensiones, 2 en este ejemplo,  $n_i$  debe ser un entero y  $\vec{a}_i$  son los vectores primitivos, que nos permiten simplificar la notación. En el ejemplo anterior podemos coger la base de vectores  $\{\vec{a}_i\}_{i=1,2}$ , así, la posición de un punto cualquiera de la red puede expresarse como  $(n_1, n_2)$ .

El paralelepípedo definido por los vectores de red se llama **celda unidad** y su repetición a lo largo de todo el espacio reproduce todo el cristal. Hay infinitas formas de definir la base de la estructura y, por lo tanto, infinitas celdas unidad. Sin embargo, una forma habitual de definir la celda unidad es tomar los vectores primitivos como base. Estos definen la **celda primitiva**, que es la celda más pequeña que se puede crear en el cristal y contiene sólo un punto de red. Además, es posible definir celdas más grandes que contienen más de un punto de red, éstas se denominan **celdas centradas**. Cuyo uso implica que aparecerán coordenadas fraccionarias para definir la posición de ciertos puntos. Las celdas centradas se usan por conveniencia al simplificar la descripción de las estructuras de forma que sean más fáciles de visualizar y comprender.

La geometría de la celda se puede definir también mediante los parámetros de red. Estos parámetros son la longitud de los vectores de red y los ángulos entre ellos. En general, se definen como  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ , siendo  $\alpha$  el ángulo formado por  $b$  y  $c$  y así sucesivamente (ver Figura 2.2). Entonces, podemos definir los siete sistemas cristalográficos y las catorce redes de Bravais, tal como se resume en la Tabla 2.1.

Los tipos de redes de Bravais se clasifican de acuerdo con el centrado de la celda. Pueden ser primitivos (P), centrados en el cuerpo (I), centrados en las caras (F) o centrados en una cara (B o C). La celda trigonal tiene dos configuraciones diferentes, hexagonal (H) o romboédrica (R). Cuando las redes de Bravais



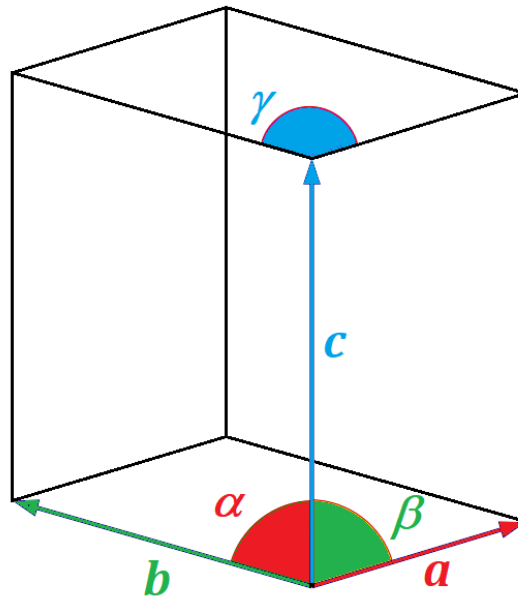


Figura 2.2 – Parámetros de red.

Sist. Cristalino	Simetría	Parámetros de red	Red de Bravais
Cúbica	4 ejes $C_3$	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Hexagonal	un eje de orden 6	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Trigonal (H)	un eje de orden 3	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	R
Trigonal (R)	un eje de orden 3	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$	R
Tetragonal	un eje de orden 4	$a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorómbica	3 ejes de orden 2	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F, C
Monoclínica	un eje de orden 2	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	P, B, C
Triclínica	sin simetría	todos diferentes	P

Tabla 2.1 – Sistemas cristalinos y redes de Bravais

se combinan con los 32 grupos puntuales permitidos, que excluyen los ejes de simetría de orden 5 o superiores a 6 en sólidos cristalinos, surgen los 230 grupos espaciales.

También hay otras operaciones de simetría, llamadas operaciones no simórficas, que incluyen traslaciones fraccionadas, como los ejes helicoidales y los planos de deslizamiento. 73 de los 230 sistemas son grupos simórficos.

La aplicación de las operaciones de simetría a cualquier punto dentro de la celda unidad produce posiciones equivalentes a ese punto, éstas se llaman **posiciones de Wyckoff** y se caracterizan por su multiplicidad y una letra para diferenciarlos cuando tienen diferentes simetrías.

### 2.1.3.1 Teorema de Bloch

En estructuras periódicas, las posiciones atómicas se repiten en el espacio mediante el desplazamiento de la celda unidad en todas las direcciones. La solución de la ecuación de Kohn-Sham para tales sistemas se ve facilitada al introducir el teorema de Bloch [? ]. En cristales periódicos, el potencial efectivo ( $V_{eff}$ ) es periódico y depende de la estructura cristalina y su composición atómica. El potencial del cristal se puede definir usando una traslación entera dentro del cristal  $R$ , que es un número entero de traslaciones de los vectores de base del sistema cristalino, así tenemos un potencial periódico:

$$V_{eff}(r + R) = V_{eff}(r) \quad (2.23)$$

el teorema de Bloch afirma que la función de onda de un electrón sometido a un potencial periódico debe tener la forma

$$k(r) = e^{ikr} u_k(r) \quad (2.24)$$

donde  $k$  es un vector de números reales llamado el vector de onda,  $r$  es la posición y  $u_k$  es una función periódica con la misma periodicidad que la red cristalina, por lo que tenemos que

$$u_k(r + R) = u_k(r) \quad (2.25)$$

Para cada vector  $k$  hay varias funciones de Bloch diferentes, es decir, varios autovalores de energía  $\epsilon_{nk}$ , donde  $n$  es el índice de la banda. Por lo tanto,  $\epsilon_{nk}$  respecto a  $k$  representa la estructura de bandas del sólido. Hasta ahora, el vector  $k$  podía estar en cualquier lugar del espacio recíproco pero, como  $k + G$  satisface el teorema de Bloch, dado que

$$e^{ikr} = e^{i(k+G)r} \quad (2.26)$$

donde  $G$  es una traslación entera de la red recíproca, en este caso todas las posibles funciones de Bloch se obtienen para valores de  $k$  dentro de la primera zona de Brillouin de la red recíproca. En la referencia [?] se explica en más detalle la demostración del teorema.

En principio, los valores de  $k$  se deben elegir para que estén en la primera zona de Brillouin. La primera zona de Brillouin es una celda primitiva definida de manera unívoca en el espacio recíproco. En un sistema periódico, la solución de las funciones de Bloch se caracteriza por sus valores en la primera zona de Brillouin. Esto es, de acuerdo con el teorema de Bloch, la función de onda de un electrón para un sistema periódico puede expresarse en términos de ondas planas como

$$\Psi_{n,k}(r) = \sum_G C_{n,k+G} e^{i(k+G)r} \quad (2.27)$$

donde la suma recorre los valores del vector recíproco  $G$ . La función de onda para cada valor de  $k$  puede obtenerse como la suma de un número infinito de ondas planas. Esta suma infinita puede truncarse incluyendo aquellas que tengan un valor de energía cinética menor al límite que nosotros impongamos, que llamamos energía de corte ( $E_{cutoff}$ ). La elección de este valor debe ser cuidadoso y debemos asegurarnos de que la energía del sistema ha convergido a un valor concreto, lo que significa que hemos incluido los términos más descriptivos. La energía de corte define en la práctica el tamaño de nuestra base. Además, el uso de ondas planas permite la utilización de algoritmos de transformada rápida de Fourier, que aceleran la integración sobre el espacio recíproco.

### 2.1.3.2 Aproximación pseudopotencial

El problema de la densidad en el núcleo se evita asumiendo que los electrones centrales están confinados dentro de un radio y no afectan a los electrones de valencia (aproximación de núcleo congelado). Bajo esta suposición, es posible simular los electrones del núcleo como un pseudopotencial y realizar los cálculos solo con los electrones de valencia. Gracias a esta aproximación el coste computacional se reduce en gran medida porque hay muchos menos electro-

nes que simular mecanocuánticamente y se pueden describir con una cantidad menor de ondas planas.

La construcción del pseudopotencial, que involucra varios parámetros, es de vital importancia. Un pseudopotencial considerado bueno debe ser transferible, esto es, debe describir la física del sistema adecuadamente en diferentes entornos.

Los primeros pseudopotenciales desarrollados fueron los llamados pseudopotenciales conservadores de norma (*norm-conserving pseudopotentials*), en los que la pseudo-función de onda se integra al mismo número de electrones que representa el pseudopotencial, el problema es que estos pseudopotenciales necesitan un gran número de ondas planas para describir correctamente el sistema, particularmente para los átomos más electronegativos. Vanderbilt realizó una mejora con el uso de pseudopotenciales ultrasuaves, en los que la norma no se conserva, pero la mayor suavidad de la pseudo-función de onda permite reducir el número de ondas planas necesarias. Otro pseudopotencial mejorado es el llamado método de ondas planas aumentadas (*Projector Augmented Wave, PAW*). Con estos pseudopotenciales, la pseudo-función de onda se relaciona con la función de onda real mediante una transformación lineal. Esto conduce a un radio de corte reducido (que aumenta la transferibilidad) y permiten reconstruir la función de onda exacta, aunque necesitan energías de corte ligeramente mayores que los pseudopotenciales ultrasuaves.

#### 2.1.4 Interacciones no covalentes

Las interacciones no covalentes (*Non Covalent Interactions, NCI*) [?? ? ?] son de crítica importancia en muchos sistemas, como cristales moleculares y proteínas. Ha habido diferentes enfoques para caracterizar estas interacciones, por ejemplo, usando distancias, teoría cuántica de átomos en moléculas (*QTAIM*) [?? ? ?] o la función de localización electrónica (*ELF*) [??]. En este trabajo usamos las propiedades del gradiente de densidad reducido,  $s$ , definido como [?]:

$$s = C \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}, \quad C = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}}. \quad (2.28)$$

## 2.1. FUNDAMENTOS

Las propiedades de ésta función destacan las interacciones en la zona de bajos valores de  $s$  y de baja densidad electrónica ( $\rho$ ).

La función  $s$  también incluye los puntos críticos de la densidad entre sistemas interaccionantes. Esto lleva a una rápida caída del valor del gradiente de la densidad hasta 0 en regiones de baja densidad electrónica. Si dibujamos la función  $s$  respecto de el valor de la densidad electrónica podemos ver un pico en la zona de baja densidad electrónica y bajo valor del gradiente reducido de la densidad, esto se ve más claro en la Figura 2.3.

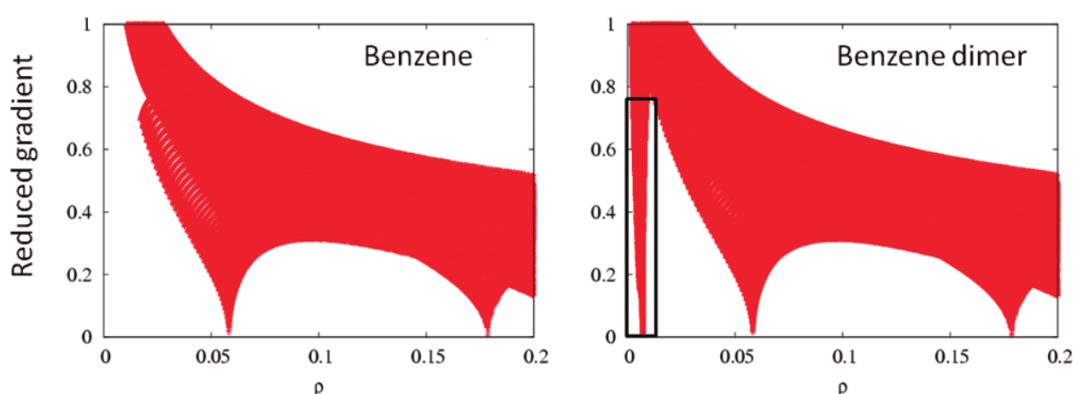


Figura 2.3 – Gráficas de  $s$  vs  $\rho$  del monómero y del dímero de benceno.

En la ausencia de interacciones no covalentes, la gráfica de  $s$  frente a  $\rho$  tiene la forma de  $\rho^{-1/3}$  y, por lo tanto, a medida que nos acercamos al valor  $\rho = 0$  la función tiende a infinito, pero si encontramos un punto crítico el gradiente tiene que valer 0, con lo que se produce una caída abrupta generando un pico en la zona de bajas densidades electrónicas.

El valor de la densidad nos da una idea de la fuerza de la interacción detectada, de todos modos es necesario un criterio para clasificar las interacciones en atractivas o repulsivas. Esto se consigue aprovechando las propiedades del laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ). El signo del laplaciano nos informa sobre si la densidad electrónica tiende a entrar (valores negativos) o a salir (valores positivos) una región [?].

El laplaciano puede ser expresado como la suma de los tres autovalores del hessiano:

$$\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3. \quad (2.29)$$

En los núcleos estos tres autovalores son negativos. Cuando estamos en la zona internuclear  $\lambda_3 > 0$  y  $\lambda_2$  puede ser positivo o negativo. Si nos encontramos ante interacciones atractivas se producirá una acumulación de carga en la región intermolecular, y por tanto  $\lambda_2 < 0$ . En el caso contrario (como por ejemplo repulsiones estéricas) tendremos la situación opuesta con lo que  $\lambda_2 > 0$ . Esto nos permite realizar las representaciones de  $s$  frente a  $sign(\lambda_2)\rho$  y clasificar las diferentes interacciones de forma apropiada. Los puentes de hidrógeno se encontrarán a densidades grandes y valores negativos, las repulsiones estéricas estarán a valores altos de densidad y signo positivo y las interacciones de dispersión se encontrarán alrededor del valor de densidad 0. Para ayudar a la interpretación es posible realizar representaciones de la función  $s$  a diferentes isovalores coloreando la isosuperficie de acuerdo al valor de  $sign(\lambda_2)\rho$ . Un buen ejemplo de esto es el dímero de fenol, en la Figura 2.4, donde podemos ver los tres tipos de interacciones. Como se puede observar, tenemos un puente de hidrógeno, representado como un círculo azul, a una densidad de 0,25 u.a. aproximadamente con un valor negativo del segundo autovalor del hessiano. A 0,2 u.a. podemos encontrar la repulsión estérica, que aparece en el centro de los anillos. Finalmente, alrededor del valor 0 de densidad electrónica, encontramos los picos asociados a las isosuperficies verdes relacionadas con las interacciones de dispersión.

### 2.1.5 Ecuaciones de estado

En la naturaleza, el comportamiento de todos los sistemas macroscópicos está determinado por la termodinámica. Bajo condiciones hidrostáticas y presión y temperatura constantes, la función termodinámica que determina la estabilidad es la energía libre de Gibbs:

$$G(P, T; \mathbf{x}) = E(V, S; \mathbf{x}) + PV(\mathbf{x}) - TS(V, T; \mathbf{x}) = A(V, T; \mathbf{x}) + PV(\mathbf{x}), \quad (2.30)$$

donde  $E$  es la energía interna,  $P$  es la presión a la que está sometido el sistema,  $V$  es el volumen que ocupa el sistema,  $T$  es su temperatura en valor absoluto,  $S$  es la entropía,  $A$  es la energía de Helmholtz y  $\mathbf{x}$  es un vector que contiene los

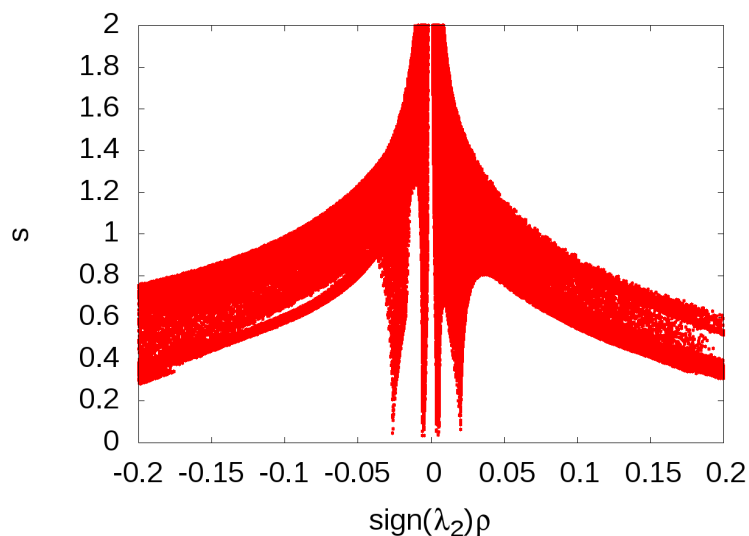
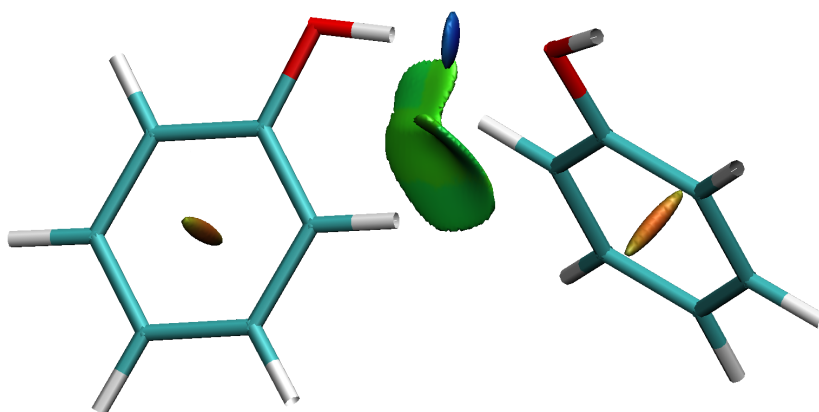
(a)  $s$  vs  $sign(\lambda_2)\rho$ (b) Gráficas del isovalor 0.5 de  $s$ , las superficies azules son los valores negativos y las rojas los valores positivos.

Figura 2.4 – NCI en dímeros de fenol

parámetros geométricos del sistema.

En condiciones estáticas,  $T = 0K$  y sin vibraciones de punto cero, la ecuación anterior se convierte en:

$$H(P; \mathbf{x}) = E(V; \mathbf{x}) + PV(\mathbf{x}), \quad (2.31)$$

donde  $H$  es la entalpía, que ahora se convierte en el potencial termodinámico que define la estabilidad. También podemos relacionar los pares  $(E, V)$  con la

presión utilizando la siguiente igualdad:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T=0} = -P, \quad (2.32)$$

que se obtiene derivando la ecuación 2.31 respecto de  $V$  a  $T$  constante. Esta ecuación nos permite definir la ecuación de estado estática (*Equation of State*, *EOS*). Es posible hacer la derivación incluyendo la temperatura, con lo que resulta:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (2.33)$$

y, por tanto se puede encontrar una relación de tipo  $f(P, V, T) = 0$ . Si derivamos más veces es posible definir el módulo de compresibilidad:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad (2.34)$$

que nos da una idea de la compresibilidad del sólido. Cuanto más alto sea su valor menos compresible será el material. Hay muchos tipos diferentes de EOS en los estudios de los sólidos: Murnaghan, Birch-Murnaghan de orden  $n$ , Vinet o Poirier-Tarantola entre otras [??].

### 2.1.6 Vibraciones

Las vibraciones se definen como movimientos repetitivos alrededor de un punto de equilibrio. En los sistemas químicos esto se puede entender como el movimiento de los átomos alrededor de su geometría de equilibrio. El estudio de estos movimientos da lugar a los estudios vibracionales, tanto de tipo experimental como mediante simulaciones computacionales. Para caracterizar las vibraciones se recurre a la descripción de los desplazamientos atómicos mediante modos normales de vibración, que son aquellos patrones de movimiento en el que todas las partes del sistema se mueven con la misma frecuencia. Estas frecuencias de vibración tienen valores determinados para cada modo normal.

En sistemas moleculares se puede encontrar que una molécula con  $n$  átomos tiene  $3n$  grados de libertad ( $3n$  formas diferentes de mover los átomos), de los cuales 3 estarán asociados a traslaciones de la molécula por el espacio y 3 (o 2 en el caso de una molécula lineal) estarán asociados a rotaciones de la molécula.



Teniendo en cuenta esto, se llega a que una molécula no lineal de  $n$  átomos tiene  $3n-6$  grados de libertad de vibración, que, en función de su simetría, originarán una serie de modos normales de vibración, que pueden estar o no degenerados. Estos modos pueden nombrarse en función del tipo de movimiento que describen los átomos: tensión simétrica, tensión antisimétrica, flexión, etc. En la Figura 2.5 se ve un ejemplo de cada uno de los movimientos con su nombre.

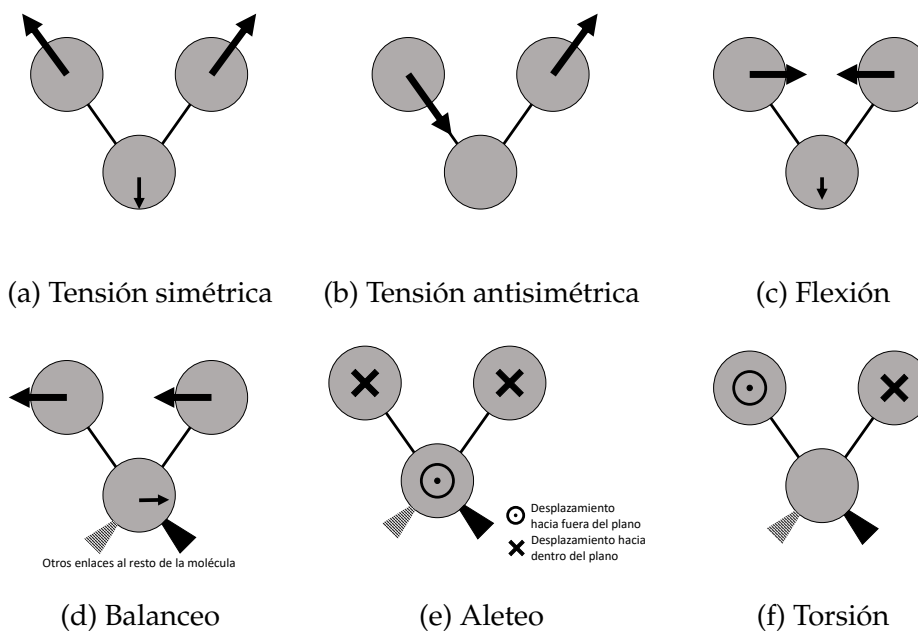


Figura 2.5 – Nomenclatura de los diferentes tipos de vibración molecular

La descripción completa de las vibraciones de los sistemas incluye encontrar el valor de la frecuencia de vibración de cada modo normal y los desplazamientos atómicos asociados. En el valor de la frecuencia influirá obviamente las fuerzas de interacción entre los átomos. Como la superficie de energía potencial ( $U(\mathbf{R})$ ) que relaciona las coordenadas de los átomos con la energía del sistema tiene una forma muy compleja que impide trabajar fácilmente con ella, se suele realizar el estudio mediante una expansión de Taylor generalizada

$$U = U_{eq} + \sum_{\alpha}^N \sum_i^3 \left( \frac{\partial U}{\partial u_{\alpha i}} \right)_{eq} u_{\alpha i} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \sum_{i, j}^3 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}} \right)_{eq} u_{\alpha i} u_{\beta j} + \dots, \quad (2.35)$$

donde  $N$  es el número de átomos y  $\alpha, \beta \dots$  son índices que recorren todos los átomos,  $i$  y  $j$  son índices que recorren las dimensiones del espacio ( $x, y, z$ )

y  $u_{\alpha i}$  es el desplazamiento fuera del equilibrio del átomo  $\alpha$  en la dirección  $i$ . Si tenemos en cuenta que en la geometría de equilibrio  $U$  presenta un mínimo, entonces

$$\left( \frac{\partial U}{\partial u_{\alpha i}} \right)_{eq} = 0. \quad (2.36)$$

Si además fijamos el cero de energía al valor de  $U_{eq}$  y despreciamos todos los términos de orden superior a 2, obtenemos la expresión de  $U$  en la aproximación armónica:

$$U \simeq \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \sum_{i, j}^3 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}} \right)_{eq} u_{\alpha i} u_{\beta j}. \quad (2.37)$$

Para que esta aproximación sea válida, los desplazamientos atómicos deben ser pequeños. Se pueden ver mejor estas relaciones estudiando una molécula diatómica. En este caso se reduce el problema a un problema monodimensional en el que la energía potencial en la aproximación armónica es:

$$U = \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 U}{du^2} \right)_{eq} u^2 \quad ; \quad u = R - R_{eq} \quad (2.38)$$

siendo  $r_{eq}$  el valor de la distancia interatómica de equilibrio y  $r$  el valor de la distancia interatómica en cualquier momento. Si nos fijamos, esta ecuación es muy similar a la ley de Hooke  $U = \frac{1}{2} K u^2$ , con lo que

$$\left( \frac{d^2 U}{du^2} \right)_{eq} = K. \quad (2.39)$$

Sus soluciones conocidas son las del oscilador armónico. En el caso que nos ocupa ahora, si tenemos dos átomos de masas  $m_\alpha$  y  $m_\beta$  tendremos

$$x = A \cos(\omega t + \delta) \quad ; \quad \omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad ; \quad \mu = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \quad (2.40)$$

donde  $A$  es la amplitud del movimiento,  $\mu$  es la masa reducida del sistema,  $K$  es la constante de fuerza del enlace,  $\delta$  es la fase inicial y  $\omega$  es la frecuencia angular, que se puede relacionar con la frecuencia con  $\omega = 2\pi\nu$ . Se puede observar cómo si aumentamos la constante de fuerza del enlace o disminuimos las masas involucradas en la vibración la frecuencia asociada aumentará su valor. En la Figura 2.6 se compara la curva de energía potencial típica de una diatómica y la que se obtiene en la aproximación armónica al potencial.

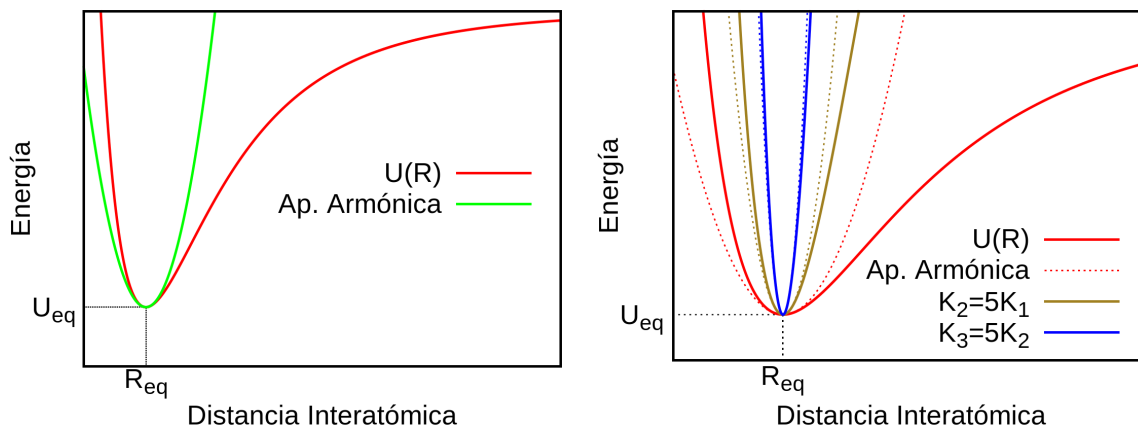


Figura 2.6 – Comparación entre la aproximación armónica y la curva de energía potencial real de una diatómica.

La imagen refuerza el concepto de que esta aproximación sólo es válida para desplazamientos muy pequeños desde la geometría de equilibrio. Se puede ver también que cuanto mayor sea la constante de fuerza las dos curvas serán más similares una a la otra.

En el caso poliatómico, la relación del potencial con la expansión de Taylor de los desplazamientos en coordenadas cartesianas (eq. 2.35) contiene muchas constantes cruzadas. Se puede demostrar (ver [? ]) cómo la utilización de los modos normales de la molécula permite simplificar mucho la expresión del potencial, permitiendo así una analogía más útil con los osciladores armónicos. En general para una molécula poliatómica se tiene:

$$U = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} C_i Q_i^2 \quad ; \quad C_i = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial^2 Q_i} \right)_{eq} \quad ; \quad \nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{C_i} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_i}{\mu_i}}, \quad (2.41)$$

habiendo eliminado ya las traslaciones y las rotaciones pues no contribuyen al movimiento vibracional. Se puede observar que el hecho de utilizar los modos normales conduce a describir el sistema como una serie de osciladores armónicos independientes. Los modos normales se obtienen a partir de combinaciones de movimientos descritos mediante coordenadas cartesianas o internas, ponderándolos con la masa asociada a cada átomo mediante transformaciones del tipo  $Q_i = \sum_j c_{i,j} \sqrt{m_j} u_j$ , donde los  $c_{i,j}$  son coeficientes que se obtienen al resolver las ecuaciones de movimiento (ver [? ]).

Todo este tratamiento es el tratamiento clásico que proviene de la resolución de las ecuaciones del movimiento de Newton. Al estar tratando sistemas microscópicos, estos osciladores armónicos se comportarán de forma cuántica. Debemos entonces resolver la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios. Aquí, las coordenadas normales de cada modo vuelven a simplificar el análisis ya que permiten que el Hamiltoniano sea separable (ver [? ]) y por lo tanto se puede estudiar cada modo normal  $i$  de forma independiente como si fuera un oscilador armónico cuántico:

$$(\hat{T}_i + U_i)\Psi_i = E_i\Psi_i ; \quad \hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} ; \quad U_i = \frac{1}{2}C_iQ_i^2 ; \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6. \quad (2.42)$$

Las soluciones de este oscilador armónico cuántico son conocidas y se pueden encontrar en muchos libros de texto (por ejemplo ver [? ]) y sus soluciones para la energía en nuestro sistema, son

$$E_i = (v_i + \frac{1}{2})h\nu_i ; \quad v_i = 0, 1, 2, \dots ; \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (2.43)$$

donde  $E_t = \sum_i E_i$ . Se puede ver que al realizar el tratamiento cuántico aparecen niveles vibracionales en el sistema, con lo que el sistema no puede estar en cualquier estado vibracional si no en unos determinados  $\Psi_i$ . Además se encuentra que el estado de mínima energía del sistema tiene energía vibracional distinta de 0,  $\sum_i E_i(v = 0) = \sum_i \frac{1}{2}h\nu_i$ , que se llama energía de punto 0. De forma análoga al caso clásico se puede escribir el valor de la frecuencia fundamental de cada modo en función de una constante de fuerza y una masa reducida asociada al modo normal

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_i}{\mu_i}} ; \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6. \quad (2.44)$$

De esta forma se puede relacionar las masas de los átomos involucrados y la constante de fuerza asociada a los desplazamientos atómicos asociados a cada modo normal con la frecuencia correspondiente. En la Figura 2.7 se presenta un esquema resumen de los rangos de frecuencias donde aparecen los distintos tipos de modos normales para enlaces simples, dobles, triples dependiendo de si el hidrógeno está o no involucrado.

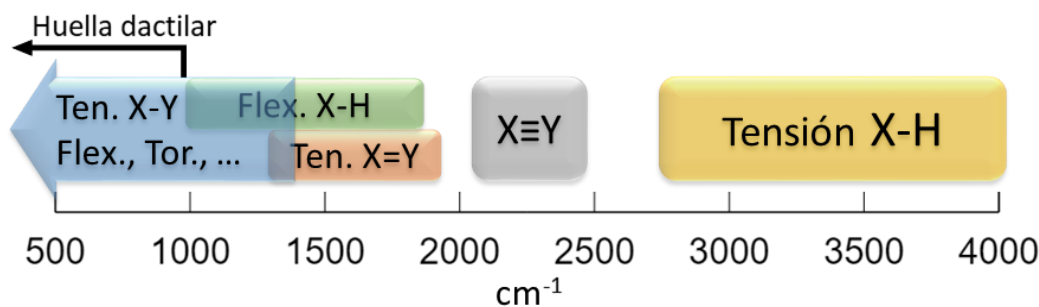


Figura 2.7 – Resumen de valores de frecuencias de vibración para diferentes enlaces

Generalmente se expresan las frecuencias vibracionales en unidades de número de ondas,  $\text{cm}^{-1}$ , en lugar de  $\text{s}^{-1}$ . La relación se obtiene fácilmente utilizando la velocidad de la luz,  $c$ , y su relación con la frecuencia y la longitud de onda:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad ; \quad \lambda\nu = c \Rightarrow \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{\omega}{2\pi c}. \quad (2.45)$$

Si nos fijamos en la Figura 2.7 podemos razonar cómo los enlaces de orden superior se encuentran a frecuencias mayores, debido a que tienen una constante de fuerza mayor. También se puede comprender cómo al enlazarse átomos más ligeros la  $\mu$  de los diferentes modos es menor y, por tanto, sus frecuencias son mayores. Con el mismo razonamiento se comprende por qué los modos de átomos pesados se encuentran a frecuencias más bajas. En la comparación entre modos de tensión y otros modos, como por ejemplo modos de flexión, se puede observar que las tensiones tienen constantes de fuerza mucho mayores que los demás modos, de ahí que aparezcan a frecuencias superiores. Cuesta más (en términos energéticos) variar una longitud que un ángulo de enlace.

### 2.1.6.1 Fonones

En el caso de los estudios de vibraciones en sólidos, el número de modos pasa a ser  $3N$ , siendo  $N$  el número de átomos del cristal. El estudio comienza de forma similar al caso de moléculas poliatómicas pero tiene en cuenta que el potencial es periódico y se repite cada vector de red entero, con lo que se pueden aplicar las condiciones de contorno periódicas de Born-von Karman. Esto

nos permite simplificar las posibles soluciones de una sucesión de infinitos osciladores resumidos en una simple celda unidad en función del espacio recíproco (ver [? ]). Como ejemplo de esto se puede estudiar un sistema sencillo como una cadena lineal infinita de átomos iguales que interaccionan sólo con sus primeros vecinos, el desarrollo y resolución se puede ver en diversos textos como en la referencia [? ]. Las frecuencias en éste caso pueden relacionarse con la constante de fuerza asociada a la fuerza de enlace interatómica ( $K$ ) y la masa del átomo ( $m$ ) por la relación

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K}{m}(1 - \cos(ka))} \quad ; \quad k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} \quad ; \quad n = 0, 1, \dots \quad (2.46)$$

$k$  y la dependencia de  $\omega$  con ella aparece debido a la imposición de las condiciones de contorno periódicas. Se ve que  $k$  depende del valor de  $a$ , el parámetro de la red, y de  $N$ , el número de átomos en la cadena. El número  $n$  es un entero que va recorriendo los números naturales. Si nos fijamos, no hace falta representar  $k$  en todos los valores de los números naturales ya que también tiene naturaleza periódica. Por eso se suelen representar sólo los valores situados entre  $-\frac{\pi}{a}$  y  $\frac{\pi}{a}$ , que es la primera zona de Brillouin. También puede uno fijarse que si  $N$  es un número muy grande los valores cada vez estarán más juntos unos a otros, hasta el punto en el que si se asume que  $N$  es infinito (aproximación de cristal perfecto infinito) se tiene que  $k$  se convierte en una variable continua periódica cada  $\frac{2\pi}{a}$ . Las curvas originadas por éstas soluciones se llaman curvas de dispersión. En la Figura 2.8 podemos ver la curva de dispersión para el ejemplo de una cadena monoatómica lineal.

Si complicamos ligeramente el sistema y se estudia una cadena diatómica lineal, en la que todos los átomos son iguales pero están unidos por enlaces de diferente constante de fuerza ( $K$  y  $G$  con  $K > G$ ) se puede realizar un estudio similar al anterior, pero en éste caso la solución tiene dos modos normales, y por lo tanto dos ramas en la curva de dispersión

$$\omega_i^2(k) = \frac{K + G}{m} + (-1)^i \frac{1}{m} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos(ka)} \quad ; \quad i = 1, 2. \quad (2.47)$$

Si hacemos una representación similar a la anterior obtenemos la Figura 2.9.

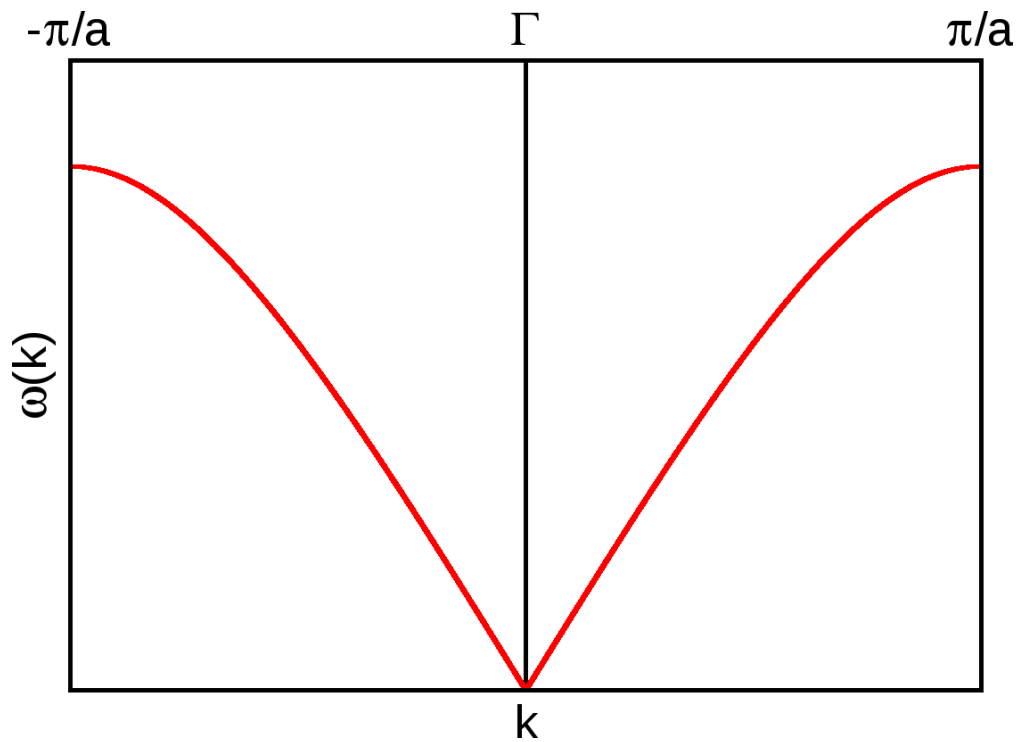


Figura 2.8 – Curva de dispersión de una cadena monoatómica lineal

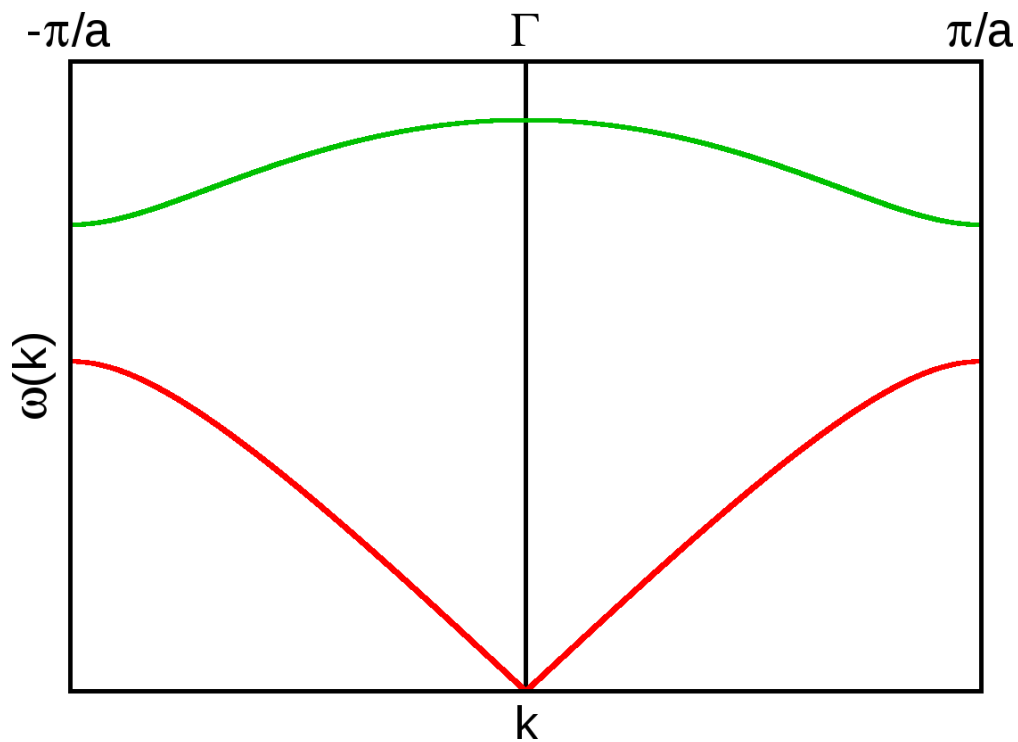


Figura 2.9 – Curva de dispersión de una cadena diatómica lineal

Se puede observar cómo para valores de  $k = 0$  una de las ramas tiende a 0 mientras la otra tiende a un valor determinado. Éstas ramas son clasificadas en acústicas y ópticas respectivamente. Las ramas acústicas representan el movimiento de traslación de la celda unidad completa como una unidad fija mientras que los modos ópticos representan los movimientos internos de los átomos dentro de una celda unidad. Con esto se puede comprender de una forma relativamente sencilla cómo los modos en  $k = 0$  recuperan la concepción de modos normales de vibración moleculares e, igual que en el caso de las moléculas, se obtiene un valor de frecuencia 0 para las traslaciones, que estarían asociadas a los modos acústicos.

Como última generalización se podría tener una red de Bravais tridimensional con una base poliatómica. El análisis es similar a los casos anteriores, pero el estudio de tantas posibles interacciones se simplifica si se pasa a utilizar una metodología matricial. Ahora el número  $k$  se ha convertido en un vector que varía en toda la primera zona de Brillouin. Tras una serie de operaciones algebraicas y cambios de variable (desarrollo completo en [? ]), se puede llegar a la ecuación de autovalores,

$$D(k)\epsilon_i(k) = \lambda_i(k)\epsilon_i(k), \quad (2.48)$$

donde  $D(k)$  es la llamada matriz dinámica del sistema, que contiene la información de todas las derivadas segundas cruzadas del potencial respecto a los desplazamientos transformadas al espacio recíproco.  $\lambda$  es la matriz diagonal de autovalores propios que nos permite obtener las frecuencias asociadas a cada modo, y  $\epsilon_i$  son los llamados vectores de polarización, ortonormales entre ellos y que permiten construir los modos normales del movimiento atómico asociado a cada autovalor  $\lambda_i$ . Estos vectores de polarización se pueden clasificar en función de su relación entre la dirección de propagación del fonón y el sentido de vibración de los átomos. Así se pueden clasificar las ondas (tanto acústicas como ópticas) en modos longitudinales (si la vibración ocurre en la misma dirección de propagación) o transversales (si la vibración ocurre perpendicular al sentido de propagación).



Como se ve en las ecuaciones, todos valores obtenidos tras la diagonalización de la matriz dinámica dependen del valor del vector  $k$ . Esto da lugar a las curvas de dispersión en función del camino que se siga con  $k$ . En la Figura 2.10 se representa el comportamiento de las ramas de dispersión en función de una dirección general de  $k$  para un sólido cristalino con 2 átomos en la base.

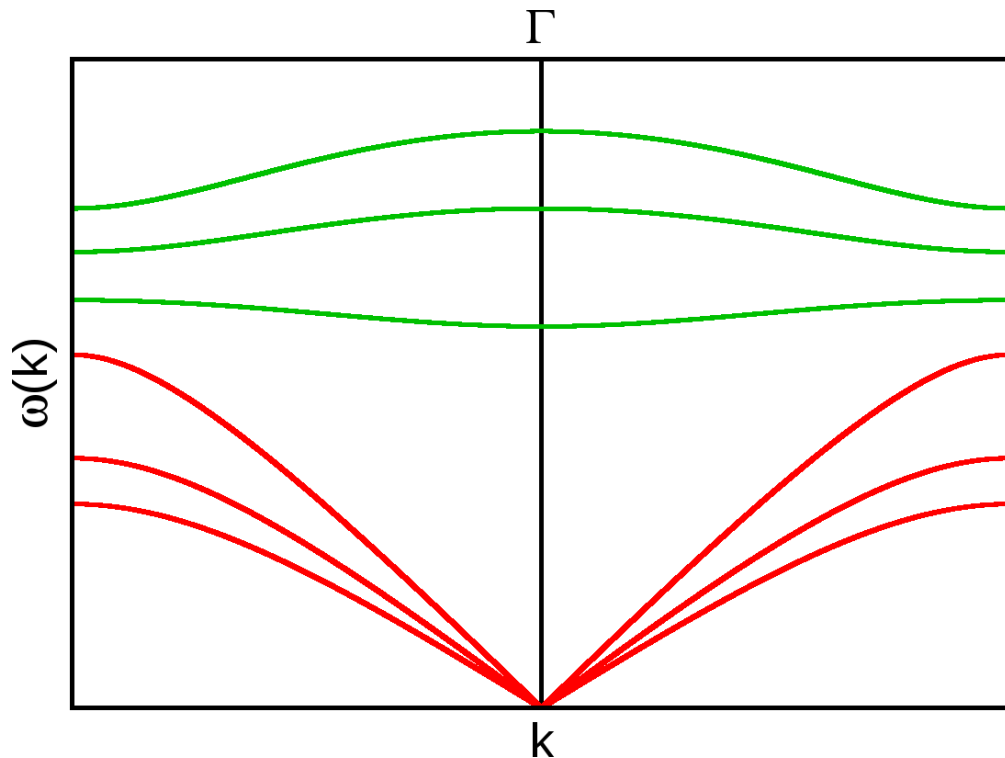


Figura 2.10 – Curva de dispersión de un cristal 3D con dos átomos.

Podemos ver que se han generado 6 ramas diferentes, ya que  $N = 2$  y, por tanto,  $3N = 6$ . Vemos también que hay 3 ramas acústicas, relacionadas con los 3 posibles movimientos de traslación de la celda en el espacio, y 3 ópticas, relacionados con las interacciones atómicas dentro de la celda. La frecuencia de cada modo puede relacionarse con los autovalores con la ecuación  $\omega_i(k) = \sqrt{\frac{\lambda_i}{\mu_i}}$ , siendo  $\mu_i$  la masa reducida de cada modo. Si vamos al límite  $k = 0$ , llamado punto  $\Gamma$ , se pueden encontrar las frecuencias vibracionales observables por espectroscopía de infrarrojo o Raman.

Una generalización aún mayor sería incluir más de 2 átomos por celda unidad. En ese caso se producirían 3 ramas acústicas y  $3N - 3$  ramas ópticas relacionadas.

## 2.2 Detalles computacionales

Para la realización de las simulaciones computacionales de la estructura electrónica cristalina se ha utilizado el programa Quantum Espresso [? ], que utiliza la aproximación de DFT con condiciones de contorno periódicas incluyendo pseudopotenciales. En este trabajo se han utilizado pseudopotenciales de tipo PAW para todos los átomos. El funcional de cambio y correlación empleado fue el PW86PBE (intercambio de Perdew-Wang 86 y correlación de Perdew-Burke-Erzenhof)[? ? ? ]. Las interacciones de dispersión fueron simuladas mediante el modelo XDM, que se explica en profundidad en el apartado 2.2.1. En estudios anteriores se ha demostrado que este nivel metodológico funciona adecuadamente para estudiar tanto geometrías en equilibrio como geometrías fuera del equilibrio [? ].

Las energías de corte para las ondas planas se fijaron a un valor de 60 Ry, comprobando que la energía había convergido a ese valor. El espacio recíproco fue dividido en una rejilla de Monkhorst-Pack [? ] de  $2 \times 2 \times 2$  puntos. El valor de convergencia para el procedimiento de campo autoconsistente se fijó a  $10^{-8}$  Ry. La optimización de las geometrías fue realizada utilizando el método de Broayden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [? ], que está incluido en el paquete de Quantum Espresso y permite relajar los parámetros de red y las posiciones cristalográficas de los átomos en la celda.

Las ecuaciones de estado se pueden obtener de forma numérica mediante un procedimiento estándar. Se calcula la energía del sistema a diferentes volúmenes fijos, relajando el sistema a cada volumen, obteniendo así pares Energía-Volumen. Estos pares son descritos por ecuaciones conocidas ajustando sus parámetros mediante el uso del programa Gibbs2 [? ? ? ].

En esta Tesis Doctoral los estudios NCI se realizan utilizando las funciones de onda resultantes de los cálculos con condiciones de contorno periódicas. Se utilizó el programa NCIPLLOT [? ], incluido en el código CRITIC2 [? ]. A continuación se puede ver un ejemplo de un input con las opciones más comunes:

## 2.2. DETALLES COMPUTACIONALES

---

```
crystal rho.cube      !Lee la estructura
load rho.cube        !Lee la información volumétrica

nciplot              !Indica que se realiza un cálculo NCI
  oname 0GPa         !Prefijo de los archivos de salida
  nstep 200 200 200 !número de pasos en cada dirección x, y, z
  cutoffs 0.2 2.0   !valores de corte para rho y s en las rep. 2D
  cutplot 0.2 0.5   !Valores de corte para rho y s en las rep. 3D
  molmotif          !indica que se dibujen moléculas completas
endnciplot          !fin del entorno NCI
```

Las opciones están explicadas como comentarios en el texto del input. rho y s hacen mención a la densidad electrónica ( $\rho$ ) y el gradiente reducido de la densidad ( $s$ ) respectivamente (ver sección 2.1.4). La salida del cálculo produce un fichero de extensión dat donde se incluyen parejas de tipo  $(\rho, s)$  que pueden ser dibujadas con `GNUplot`, también se producen dos archivos de tipo cube con la información de  $s$  y la información de  $sign(\lambda_2)\rho$ , ficheros llamados grad y dens respectivamente, y un fichero vmd que contiene un script para el programa de visualización VMD que permite una visualización rápida de las isosuperficies.

Para el dibujo de las estructuras se ha utilizado el programa VESTA [? ], que está especialmente preparado para el trabajo con sistemas periódicos y el uso de ficheros con información en 3D.

Para la obtención de las frecuencias y modos vibracionales de los diferentes sistemas se utilizaron dos métodos diferentes dependiendo del sistema. Para las estructuras de clatrato de baja presión, debido a su gran tamaño, resultó inviable la realización de cálculos vibracionales de la estructura completa, por lo que se decidió tomar un *cluster* de dos cajas adyacentes, una de cada tipo. Tras relajar la estructura asegurándonos de que las posiciones geométricas no cambiaban, se realizó el cálculo de frecuencias vibracionales de los modos que nos interesan con el programa Gaussian09 [? ]. En el caso de las fases de alta presión, al ser su tamaño menor, pudimos realizar los cálculos vibracionales del sólido comple-

to utilizando la metodología DFPT (*Density Functional Perturbation Theory*, [? ]) incluida en el paquete de programas de Quantum Espresso.

### 2.2.1 Fuerzas de dispersión

Las interacciones no covalentes, como aquellas que surgen en los sistemas que se estudian en esta Tesis Doctoral, no son descritas de forma adecuada por los funcionales de DFT comunes, como PW86PBE o B3LYP [? ?]. Esto ocurre porque no se tienen en cuenta los efectos de interacción de dispersión, que son interacciones de largo rango no descritas por funcionales semilocales o híbridos. Diversos funcionales y metodologías para corregir estas imprecisiones han sido desarrolladas en los últimos años [?]. En esta Tesis Doctoral hemos utilizado la metodología XDM (*exchange-hole dipole moment*) [? ? ?].

Este método es similar al que incluye las llamadas correcciones de Grimme [? ? ?]. Se trata de una corrección perturbativa ya que añade un término de corrección de dispersión a la energía obtenida mediante el cálculo con algún funcional, que llamaremos energía de base. La energía total se puede escribir como:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{base}} + E_{\text{disp}}, \quad (2.49)$$

donde la corrección de dispersión es una suma por parejas que recorre todos los pares de átomos  $A, B$  en el sistema y utiliza las distancias interatómicas  $R_{AB}$ :

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{A>B} \sum_n \frac{C_n^{AB} f_n(R_{AB})}{R_{AB}^n}. \quad (2.50)$$

Los valores  $C_n$  se llaman coeficientes de dispersión y pueden ser calculados, por ejemplo, mediante simulaciones DFT dependientes del tiempo (TDDFT) o, alternativamente, métodos de función de onda. La función  $f_n$  es una función escalar llamada función de amortiguación, que tiende a 0 a medida que  $R_{AB}$  tiende a 0 y que tiende a 1 a medida que  $R_{AB}$  tiende a  $\infty$ . El papel de esta función de amortiguación es desactivar la corrección de dispersión en rangos de distancias cortos y tener en cuenta los errores producidos por la aproximación

relacionada con el uso de una suma por parejas. En los cálculos DFT con corrección de dispersión la función amortiguadora también sirve para corregir valores espurios o comportamientos erráticos del funcional de cambio y correlación en la descripción de la parte no dispersiva de las interacciones no covalentes. La suma anterior va, idealmente, hasta infinito, pero en la práctica esta suma es truncada a valores alrededor de  $n = 10$ , ya que órdenes superiores aportan una contribución despreciable a la energía de dispersión [? ]. Por tanto, la suma es restringida a las contribuciones de dipolo-dipolo con  $n = 6$  que sirve para caracterizar las dispersiones de largo rango y a los términos de orden superior de la interacción dipolo-cuadrupolo ( $n = 8$ ) y cuadrupolo-cuadrupolo ( $n = 10$ ), que no son términos despreciables para energía de dispersión.

Los términos básicos de la fórmula anterior son los coeficientes de interacción,  $C_n$ , para valores de  $n = 6, 8, y 10$ . La metodología XDM, de forma similar a las correcciones D2 y D3 de Grimme, ofrece métodos de cálculo de estos coeficientes de dispersión. En la aproximación XDM los  $C_n$  son calculados de forma no empírica utilizando un método basado en el modelo del hueco de cambio de Becke y Roussel [? ]. La interacción de dispersión entre dos átomos neutros separados se representa como la interacción electrostática de sus huecos de cambio asociados. El hueco de cambio promediado esféricamente en el modelo de Becke-Roussel se puede representar como una exponencial a partir de una distancia respecto del punto de referencia. Tiene 3 parámetros, que se pueden encontrar forzando ciertas condiciones que el hueco de cambio debe cumplir. Utilizando el modelo de Becke-Roussel los cálculos de las interacciones dipolo-dipolo entre dos electrones en dos posiciones determinadas puede ser calculada utilizando solamente la densidad electrónica y la densidad de energía cinética de Kohn-Sham, convirtiendo así al método XDM en una aproximación de tipo meta-GGA de los coeficientes de dispersión. Estos coeficientes han demostrado ser precisos con un error menor del 10 % y pueden ser calculados para cualquier orden de la interacción [? ]. Además, el método XDM ha sido capaz de conseguir gran precisión tanto en el estudio de sistemas en fase gas [? ] como en las fases condensadas [? ? ? ].

Los parámetros XDM utilizados en este trabajo son los de la referencia [? ]:  $a_1=0.136$  y  $a_2=3.178$  Å. Se han mantenido constantes en todos los sistemas para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

## Bibliografía

- [] Roothaan, C. C. J. *Reviews of Modern Physics* **1951**, 23, 69–89.
- [] Roothaan, C. C. J. *Reviews of Modern Physics* **1960**, 32, 179–185.
- [] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Annalen der Physik* **1927**, 389, 457–484.
- [] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, 136, B864.
- [] Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, 140, A1133.
- [] Perdew, J. P.; Schmidt, K. *American Institute of Physics Conference Series; American Institute of Physics Conference Series; 2001; Vol. 577; pp 1–20.*
- [] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [] Tao, J. M.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401.
- [] Van Voorhis, T.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 400–410.
- [] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [] Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Int. J. Quantum Chern. Quantum Chern. Symp.* **1992**, 26, 319.
- [] Mori-Sánchez, A.-J. C. P.; ; Yang, W. *Chemical Reviews* **2012**, 112, 289–320.
- [] Bloch, F. *Zeitschrift für Physik* **1929**, 52, 555–600.
- [] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid state physics*; Harcourt College, 1976.

- [] Fenniri, H.; Packiarajan, M.; Vidale, K. L.; Sherman, D. M.; Hallenga, K.; Wood, K. V.; Stowell, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3854–3855.
- [] Kruse, P.; Johnson, E. R.; DiLabio, G. A.; Wolkow, R. A. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 807–810.
- [] Sheiko, S. S.; Sun, F. C.; Randall, A.; Shirvanyants, D.; Rubinstein, M.; Lee, H.; Matyjaszewski, K. *Nature* **2006**, *440*, 191–194.
- [] DiLabio, G. A.; Piva, P. G.; Kruse, P.; Wolkow, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16048–16050.
- [] Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- [] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford Science Publications, 1990.
- [] Matta, C. F.; Boyd, R. J. In *In The quantum theory of atoms in molecules*; Matta, C. F., Boyd, R. J., Eds.; Wiley-VCH, 2007; pp 1–34.
- [] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [] Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683–686.
- [] Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sanchez, P.; Contreras-Garcia, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498.
- [] Arfken, G. *Mathematical Methods for Physicists*; Academic Press: Orlando, 1985.
- [] Blanco, M. A.; Francisco, E.; Luaña, V. *Comp. Phys. Comm.* **2004**, *158*, 57.
- [] Otero-de-la Roza, A.; Luaña, V. *Comp. Phys. Comm.* **2011**, *182*, 1708.
- [] Otero-de-la Roza, A.; Abbasi-Pérez, D.; Luaña, V. *Comp. Phys. Comm.* **2011**, *182*, 2232.
- [] Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations. The theory of infrared and Raman vibrational spectra*; Dover, 1995.

- [] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloé, F. *Quantum Mechanics*; Wiley, 1991.
- [] Giannozzi, P. et al. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502.
- [] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800.
- [] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *78*, 1396.
- [] Arabi, A. A.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 014104.
- [] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [] Fletcher, R. *Practical Methods of Optimization*; Wiley, New York, 1980.
- [] Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J.-P.; Beratan, D. N.; Yang, W. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 625.
- [] Otero-de-la Roza, A.; Johnson, E. R.; Luaña, V. *Comp. Phys. Comm.* **2014**, *185*, 1007.
- [] Momma, K.; Izumi, F. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [] Frisch, M. J. et al. *Gaussian 09*; Gaussian, Inc. , Wallingford CT, 2010; Vol. Revision B. 01.
- [] Baroni, S.; de Gironcoli, S.; Corso, A. D.; Giannozzi, P. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 515–562.
- [] DiLabio, G. A.; Otero-de-la Roza, A. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Ed.; Wiley-VCH, Hoboken, NJ, 2014.
- [] Johnson, E. R.; Mackie, I. D.; DiLabio, G. A. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 1127–1135.
- [] Becke, A. D.; Johnson, E. R. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154101.
- [] Johnson, E. R.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174104.
- [] Becke, A. D.; Johnson, E. R. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 154108.



- [] Grimme, S. *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comp. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- [] Otero-de-la Roza, A.; Johnson, E. R. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 054103.
- [] Becke, A. D.; Roussel, M. R. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 3761.
- [] Otero-de-la Roza, A.; Johnson, E. R. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 204109.
- [] Otero-de-la Roza, A.; Johnson, E. R. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 174109.
- [] Otero-de-la Roza, A.; Johnson, E. R. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 054103.
- [] Otero-de-la Roza, A.; Cao, B. H.; Price, I. K.; Hein, J. E.; Johnson, E. R. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 7879–7882.

## CAPÍTULO

### 3

# EXPERIMENTACIÓN Y DESARROLLO DE NUEVOS EQUIPOS

Con el doble objetivo de (i) disponer de equipamiento propio para observar el comportamiento de hidratos de gas bajo presión hasta 1 GPa y (ii) llevar a cabo medidas de espectroscopía Raman, hemos optado por el desarrollo de una nueva cámara que alcance presiones de 1 GPa y permita el análisis *in situ* por espectroscopía. Generalmente en estos entornos de trabajo se utilizan cámaras de acero inoxidable diseñadas hasta una determinada presión, o bien modificaciones de celdas de yunque de diamante (DAC).

En este capítulo se describirá el diseño de la nueva cámara de alta presión, los equipos auxiliares, los protocolos de carga y medida analítica y el método espectroscópico que se utiliza para observar la formación de clatratos de gas y

su evolución con la presión hasta 1 GPa.

## 3.1 Nueva cámara VHPPC

La nueva cámara se bautizó como VHPPC (*Very High Pressure Planetological Chamber*). Su desarrollo tenía el objetivo principal de conseguir un sistema con ventana óptica que permitiera alcanzar 1 GPa de presión.

Para ello se partió de un adaptador comercial de tuberías de alta presión de la marca *HiP, High Pressure* (EEUU) diseñado para soportar 1,034 GPa. Sus dimensiones son 3,5" de lado (88,90 mm) y 1,5" de grosor (38,10 mm). Este adaptador cuenta con 4 accesos laterales roscados de 3/4" (19,05 mm) rematados en una base cónica de 3/16" (4,76 mm) de base mayor y 3/32" (2,38 mm) de base menor y un ángulo entre las paredes del cono de 60°. La conexión interna es en forma de cruz unida por canales de 3/32" (2,38 mm). En la Figura 3.1 se presentan la forma y dimensiones de la cámara descrita. Todas las piezas metálicas están hechas de acero inoxidable 316.

Para el acceso óptico se propuso el uso de un zafiro cónico de alta pureza (*Roditi*, Reino Unido) con dimensiones de 2,38 mm y 10,76 mm en sus bases. El ángulo que forman las paredes laterales del cono son 59° para asentarse correctamente y poder soportar la presión en su contacto con la cámara metálica. Además, tras varias pruebas, se decidió cubrir la parte en contacto con el metal con Teflon®/PFTE para asegurar la estanqueidad y evitar la ruptura del zafiro en caso de tener que desmontar la cámara.

El montaje final de la cámara incluye su conexión mediante tuberías de alta presión, de 3/8" (9,53 mm) de diámetro externo y 1/16" (1,59 mm) de diámetro interno, a los sistemas auxiliares de medida de presión, intensificador de presión y toma de carga y descarga que describiremos más en detalle más adelante. Tras realizar las conexiones se obtiene la situación dibujada en la Figura 3.2.

Una vez planificadas la orientación y las conexiones se procedió a realizar el montaje total de las conexiones y equipos auxiliares. El sistema que se obtuvo se presenta en la Figura 3.3 y se puede ver esquematizado en la Figura 3.4. La

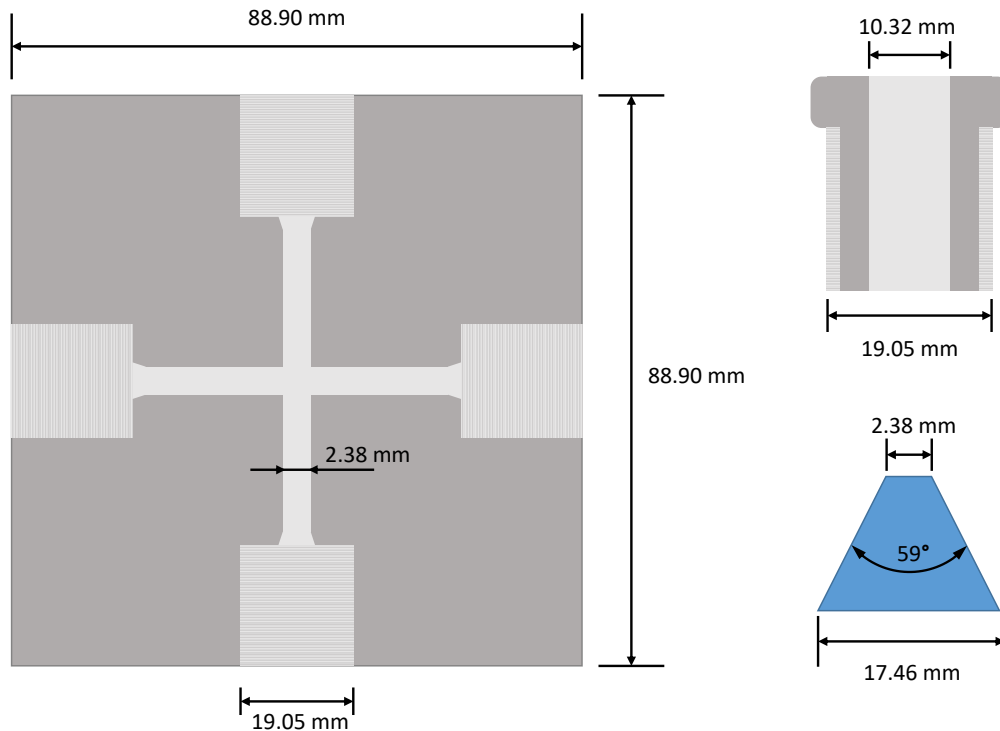


Figura 3.1 – Diagrama de la VHPPC, el zafiro y la rosca de sujeción con sus medidas. El grosor de la cámara es de 38.1 mm

válvula 6 es la que se utilizó para separar el circuito de alta presión del de baja presión mediante el uso de un adaptador para conectar los dos tipos de tuberías diferentes. Además, se incluyeron dos purgas para poder variar la presión en ambos lados del intensificador. En las siguientes secciones se profundizará en el funcionamiento y los protocolos asociados a este montaje.

## 3.2 Equipos auxiliares

En esta sección procederemos a la descripción de los equipos que se sitúan alrededor de la VHPPC y que nos permiten variar las condiciones termodinámicas en su interior. La instrumentación incluye tuberías y accesorios de alta presión, baja presión y elementos auxiliares no sometidos a presión.

Para la parte de alta presión (HP en los diagramas) las tuberías que utiliza-

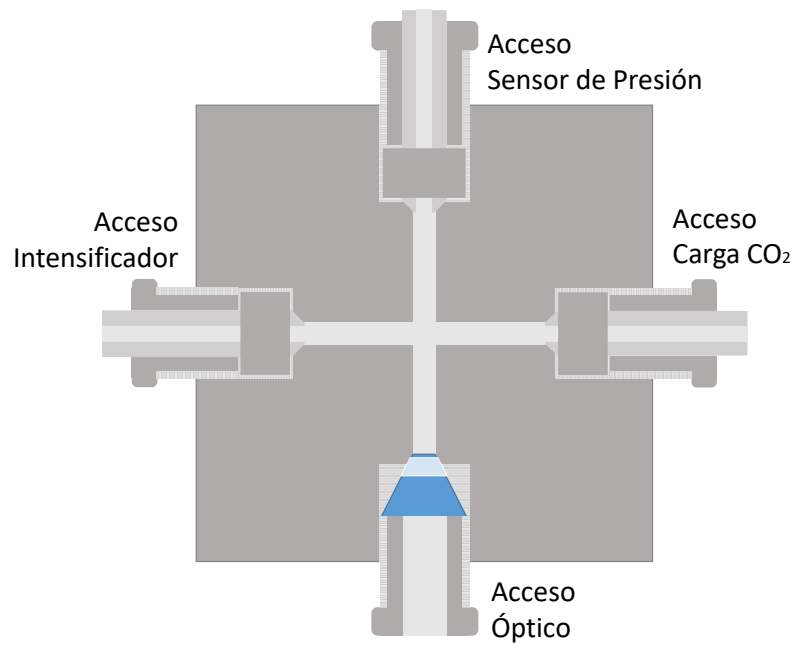


Figura 3.2 – Detalle del montaje de la VHPPC

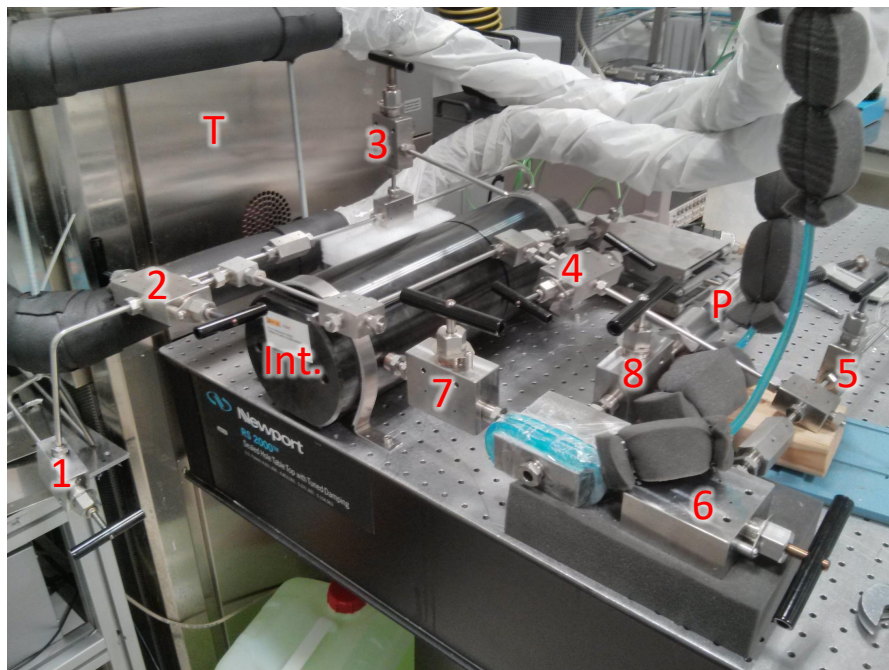


Figura 3.3 – Imagen de la cámara montada con los demás equipos auxiliares conectados.

mos de conexión pueden soportar hasta 1,034 GPa con un diámetro externo de 3/8" (9,53 mm) y fabricado en acero inoxidable 304. Estas tuberías vienen rosca-

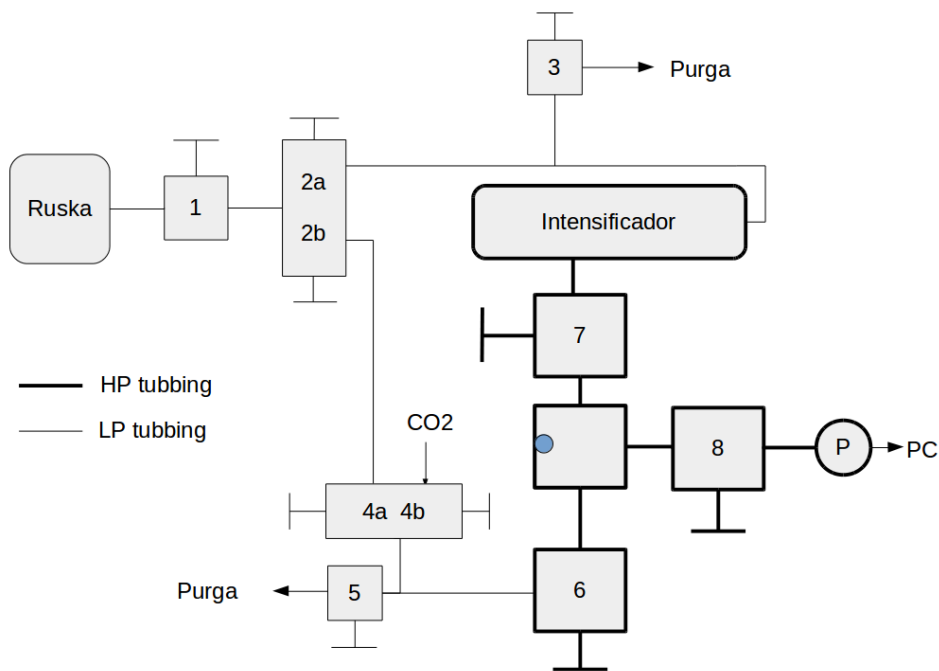


Figura 3.4 – Esquema del montaje con los equipos auxiliares.

das para incluir una arandela de sujeción. Los diferentes dispositivos auxiliares, como el intensificador de presión y el sensor de presión, se conectan mediante las tuberías con válvulas de aguja fabricadas en acero inoxidable endurecido 17-4 PH y tapones con roscas en sentido contrario a las de las tuberías. De esta manera se asegura que al apretar las tuercas no se afloja la conexión. En la Figura 3.5 se presenta un esquema del funcionamiento de las conexiones.

Las tuberías de baja presión (LP en los diagramas) vienen preparadas para presiones de 41,3 MPa con un diámetro externo de 1/4" (6.35 mm). Las conexiones entre estas tuberías serán análogas a las de alta presión anteriormente descritas (Ver Figura 3.5). Todas estas piezas están fabricadas en acero inoxidable 316. El circuito de baja presión se utilizará para conectar la toma de dióxido de carbono (99,998 % de pureza, *Praxair*, EEUU), el compresor hidráulico Ruska 7615 capaz de producir una presión máxima de 275,0 MPa, y la toma de baja presión del intensificador de presión que multiplica la presión por un factor 10.

El compresor hidráulico funciona mediante el control neumático de un pistón que comprime el líquido transmisor, en nuestro caso agua destilada, gracias

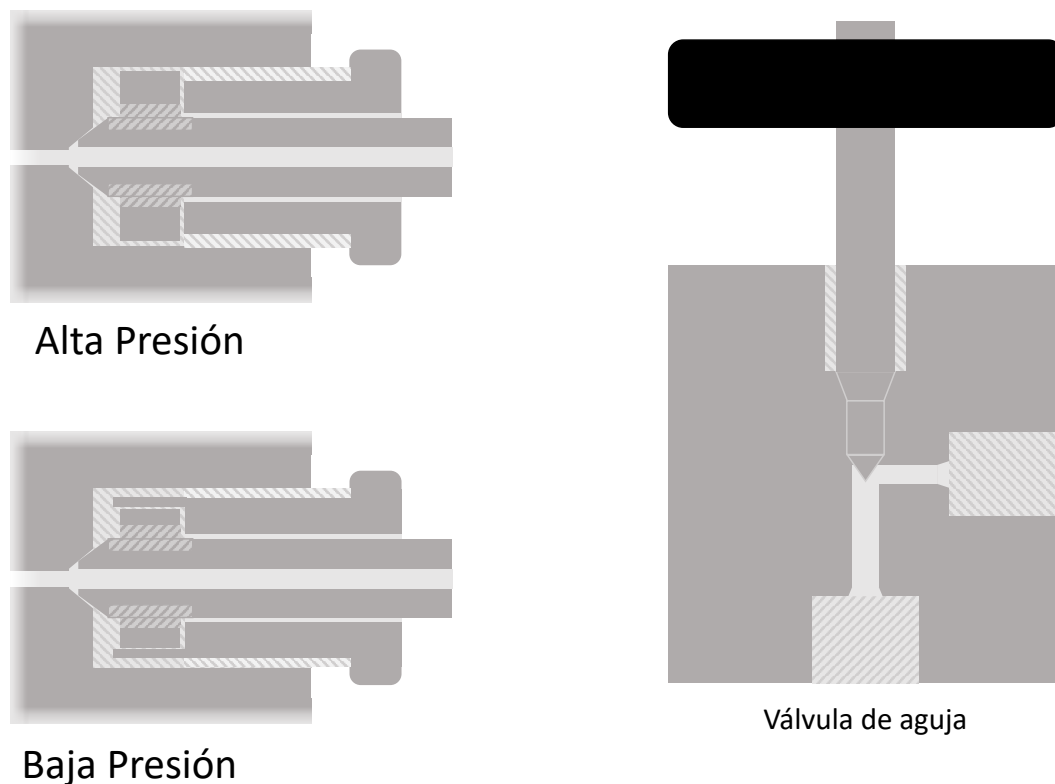


Figura 3.5 – Esquemas de conexiones de alta y baja presión y de las válvulas de aguja. Los números indican cada una de las válvulas empleadas en el montaje.

a que está conectado a una toma de aire comprimido a 0,5 MPa de presión. Este compresor está diseñado para tener una gran precisión que le permite ajustar la presión hasta las decenas de kPa.

El intensificador de presión (*HiP*, EEUU) está fabricado principalmente en acero 4340 de alta dureza para soportar los esfuerzos a los que se ve sometido. Internamente está compuesto por un pistón móvil que comunica la toma trasera (de baja presión) y la salida lateral (de alta presión) con una relación de áreas de 10:1, por lo que el sistema multiplica la presión introducida a la zona de baja presión aproximadamente por 10.

Externamente se incorpora un termopar de tipo T (cobre-constantán con un error de  $\pm 0,01$  K, *HiP*, EEUU) que se pone en contacto con el zafiro para estar lo más cerca posible de la muestra. El sensor de presión es el modelo PX91P0-200KSI de *Omega Engineering* (Reino Unido) y está preparado para soportar pre-

siones de 1,379 GPa con un rango de medida lineal de 4 mA a 0 Pa hasta 20 mA a 1,379 GPa. Los datos de estos dos sensores son recogidos en un multímetro digital que se conecta a un ordenador con un programa de Labview que permite el registro automático cada 10 segundos.

El control de la temperatura se lleva a cabo con un criostato Unistat 815w (Huber, Alemania) que funciona con aceite de silicona. Su rango de trabajo está entre 203 y 323 K. Para enfriar la celda hacemos pasar este aceite a través de unas tuberías flexibles que rodean la zona de contacto del metal con el zafiro (Ver Figura 3.3).

### 3.3 Técnica de análisis *in situ*: Espectroscopía Raman

Las frecuencias de vibración de un sistema contienen información sobre la resistencia mecánica que opone el conjunto de interacciones inter e intramoleculares de los átomos involucrados en él a la deformación molecular. Consideremos, por ejemplo, un conjunto de moléculas aisladas en fase gas, cuando las mismas son condensadas a la fase líquida se producirán interacciones intermoleculares adicionales que modificarán la energética de la molécula aislada produciendo un cambio en sus frecuencias de vibración. Así pues, podemos describir una vibración como un sensor molecular que responde a cualquier estímulo externo que modifique las interacciones energéticas del sistema. Esta idea aparentemente sencilla es precisamente la que hace que la espectroscopía vibracional sea una herramienta muy poderosa para la caracterización de sistemas como los hidratos de gas. Efectos como la temperatura, la presión, cambios composicionales, transiciones de fase e interacciones *host-guest* producirán cambios en las interacciones del sistema que se traducirán en modificaciones de las frecuencias de vibración. Entre las espectroscopías vibracionales, la espectroscopía Raman se ha convertido en una de las técnicas con mayor proyección para el estudio de hielos e hidratos con interés planetario. Su capacidad para realizar medidas sin preparación previa de la muestra y de forma no destructiva, unidas a una instrumentación relativamente sencilla con capacidad de realizar



medidas *in situ* y *ex situ* en celdas o cámaras planetarias son solo algunos de los ejemplos que justifican la idoneidad de esta técnica para el estudio de estos sistemas y por tanto la elección de la misma como herramienta de diagnóstico en esta Tesis Doctoral. En esta sección describiremos los fundamentos teóricos, equipo experimental y los procedimientos de análisis de la espectroscopía Raman.

#### 3.3.1 Fundamentos de la espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en el análisis de la luz dispersada por un material como consecuencia de su excitación con una fuente de radiación láser. Cuando la luz incide sobre el sistema la mayor parte de la radiación es dispersada a la misma energía (dispersión Rayleigh o elástica), sin embargo, aproximadamente uno de cada  $10^6 - 10^8$  fotones es dispersado con una energía distinta a la incidente dando lugar al fenómeno de dispersión inelástica o dispersión Raman, que es precisamente la que contiene información estructural y energética del sistema. Desde un punto de vista microscópico este intercambio de energía producido en la dispersión Raman se produce como consecuencia de que el campo eléctrico de la luz induce una oscilación de los electrones de la molécula o cristal dando lugar a la creación de dipolos eléctricos inducidos capaces de reemitir la radiación. El tratamiento riguroso de la dispersión inelástica requiere la utilización del formalismo de la electrodinámica cuántica [? ], sin embargo, aunque no es capaz de describir todos los aspectos del proceso, el formalismo semi-clásico es capaz de dar una visión intuitiva y semicuantitativa de la dependencia de la luz dispersada con la frecuencia y las reglas de selección.

##### 3.3.1.1 Tratamiento semi-Clásico de la Dispersión: Frecuencia Raman

Como hemos indicado anteriormente, el fenómeno de dispersión ocurre como consecuencia de la creación de dipolos eléctricos inducidos debido a la perturbación de los electrones por acción del campo eléctrico de la luz incidente.

Clásicamente, estos dipolos se definen como:

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (3.1)$$

Donde  $E$  es el vector del campo eléctrico de la luz incidente a la frecuencia  $\omega$ , y  $\alpha$  es el tensor de polarizabilidad de la molécula o cristal. El tensor de polarizabilidad es el resultado de la deformación de la nube electrónica del sistema como consecuencia de la interacción con el campo eléctrico incidente sobre todas las coordenadas nucleares. Dado que cualquier sistema molecular o cristal presenta modos normales vibracionales que modifican la configuración instantánea de las posiciones atómicas incluso a la temperatura del cero absoluto, el tensor de polarizabilidad presenta componentes instantáneos que son función de las coordenadas normales de vibración  $q$ . De este modo el tensor de polarizabilidad se puede definir como el desarrollo en serie de Taylor sobre dichas coordenadas:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_i \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right) q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \dots \quad (3.2)$$

Si consideramos que la deformación de la polarizabilidad sobre cualquier modo vibracional cumple la aproximación armónica, los términos superiores al lineal son despreciables y por tanto obtenemos que la variación  $\alpha$  se puede expresar como:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_i \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right) q_i \quad (3.3)$$

donde, en esta aproximación, la variación temporal del modo normal  $q_i$  viene dada por

$$q_i = q_{i0} \cos(\omega_i t + \delta_i) \quad (3.4)$$

siendo  $q_{i0}$  la amplitud de vibración,  $\omega_i$  la frecuencia normal de vibración del modo y  $\delta_i$  la fase del modo vibracional. Sustituyendo la expresión 3.4 en 3.3 obtenemos la dependencia temporal del tensor de polarizabilidad sobre cada modo normal de vibración

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_i \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right) q_{i0} \cos(\omega_i t + \delta_i) \quad (3.5)$$

Por tanto, para un campo eléctrico plano oscilante y monocromático de frecuencia  $\omega_0$  obtenemos que el dipolo eléctrico inducido en el sistema es

$$\begin{aligned} \mu = & \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \\ & + \frac{1}{2} E_0 \sum_i \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right) q_{i0} \cos[(\omega_0 + \omega_i)t + \delta_i] + \\ & + \frac{1}{2} E_0 \sum_i \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right) q_{i0} \cos[(\omega_0 - \omega_i)t + \delta_i] \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde el primer término de la expresión 3.6 se corresponde con la dispersión Rayleigh y hace referencia a la creación de un dipolo eléctrico inducido con la misma frecuencia de oscilación que el campo eléctrico incidente, y los demás términos hacen referencia a la dispersión inelástica o dispersión Raman. Así pues, la dispersión Raman surge de la modulación de la frecuencia del campo eléctrico incidente por el modo de vibración como consecuencia del acoplamiento entre el movimiento nuclear y el campo eléctrico incidente.

Un análisis más detallado de la expresión 3.6 muestra que la dispersión Raman puede modular la frecuencia del campo eléctrico incidente de dos maneras simultáneas. La primera supone que la frecuencia de la luz dispersada disminuye una cantidad respecto a la incidente, igual a la dada por cada modo de vibración y, por tanto, hay una transferencia neta de energía en la que la molécula o cristal pasa a un estado vibracional excitado. Esta radiación dispersada se conoce como dispersión Raman *Stokes*. En la segunda, conocida como dispersión Raman anti-*Stokes*, la radiación dispersada presenta una frecuencia igual a la suma de las frecuencias de la radiación incidente y del modo vibracional. En este caso la molécula en un estado vibracional excitado cede su energía pasando a un estado vibracional menor.

#### 3.3.1.2 Tratamiento semi-Clásico de la Dispersión: Intensidad Raman

Desde un punto de vista clásico un dipolo eléctrico oscilante de frecuencia  $\omega_0$  emite una potencia espectral,  $P$ , dada por

$$P = \frac{4\pi^3 \omega^4 |\mu_0|^2}{3\epsilon_0 c^3} \quad (3.7)$$

Donde  $\varepsilon_0$  y  $c$  son la permitividad eléctrica y la velocidad de la luz en el vacío y  $|\mu_0|$  es el módulo del dipolo eléctrico. En el caso de la dispersión de luz, el dipolo eléctrico inducido viene definido por la expresión 3.1, y por tanto la potencia espectral de dispersión es:

$$P = \frac{4\pi^3\omega^4(\alpha E)^2}{3\varepsilon_0c^3} \quad (3.8)$$

O lo que es lo mismo, en función de la intensidad de luz incidente  $I = \frac{1}{2}\varepsilon_0E^2c$

$$P = \frac{8\pi^3\omega^4\alpha^2I}{3\varepsilon_0^2c^4} \quad (3.9)$$

Como se ha descrito en el apartado anterior, el dipolo eléctrico inducido contiene tres términos; la contribución Rayleigh, la Raman Stokes y la Raman anti-Stokes cuyas frecuencias de oscilación son respectivamente,  $(\omega_0 - \omega_i)$  y  $(\omega_0 + \omega_i)$ . Por lo tanto, si combinamos la ecuación 3.9 anterior con la expresión 3.6 obtendremos las potencias espectrales para la dispersión elástica, así como, la inelástica asociada al modo vibracional.

$$P = \underbrace{\frac{8\pi^3\omega^4\alpha_0^2I}{3\varepsilon_0^2c^4}}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\frac{8\pi^3(\omega_0 - \omega_i)^4I}{3\varepsilon_0^2c^4} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}\right)^2}_{\text{Raman Stokes}} + \underbrace{\frac{8\pi^3(\omega_0 + \omega_i)^4I}{3\varepsilon_0^2c^4} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}\right)^2}_{\text{Raman anti-Stokes}} \quad (3.10)$$

y por tanto la sección eficaz Raman en la teoría clásica para dicho modo será:

$$\sigma = \frac{P}{I} = \underbrace{\frac{8\pi^3\omega^4\alpha_0^2}{3\varepsilon_0^2c^4}}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\frac{8\pi^3(\omega_0 - \omega_i)^4}{3\varepsilon_0^2c^4} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}\right)^2}_{\text{Raman Stokes}} + \underbrace{\frac{8\pi^3(\omega_0 + \omega_i)^4}{3\varepsilon_0^2c^4} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}\right)^2}_{\text{Raman anti-Stokes}} \quad (3.11)$$

Así pues, cuando un haz de radiación atraviese una muestra se atenuará una cantidad dada por:

$$I = I_0e^{-\sigma N_\nu l} \quad (3.12)$$

donde  $N_\nu$  es la concentración de osciladores del modo vibracional  $i$  y  $l$  es la longitud del paso óptico. Dado que la atenuación de la intensidad depende del número de osciladores del modo vibracional, no se puede decir que la intensidad Raman sea directamente proporcional a la concentración del sistema, no obstante, dado que el número de osciladores es función de la concentración, un análisis de intensidad Raman sí puede proporcionar resultados cuantitativos.

El tratamiento clásico de la intensidad de dispersión Raman predice de forma correcta la necesidad de un cambio en el tensor de polarizabilidad asociado al modo de vibración para que este sea activo en el espectro, así como, la dependencia de la intensidad con la cuarta potencia de frecuencia de excitación. Dado que la espectroscopía Raman vibracional usa fuentes de excitación cuya frecuencia cae en la zona del espectro electromagnético visible, la utilización de frecuencias más próximas al azul proporcionarán señales Raman más intensas. Sin embargo éstas tienen el inconveniente de la interferencia con otros fenómenos como la fluorescencia. Por ello en esta Tesis Doctoral hemos utilizado como longitud de onda de excitación 532.0 nm que se corresponde a la zona del espectro asociado al verde y supone un compromiso entre la maximización de la señal Raman y la minimización de interferencias fluorescentes.

#### 3.3.1.3 Equipo Raman CAB

Para realizar las medidas Raman a través de la ventana óptica de la cámara se utilizó el espectrómetro disponible en las instalaciones del Centro de Astrobiología (CAB). Se trata de un espectrómetro iHR550 (*Horiba Jobin Yvon*, Francia) que cuenta con 4 redes de difracción de 600, 1200, 1800 y 2400 surcos/mm montadas en un sistema que permite cambiarlas automáticamente. El espectrómetro cuenta con un detector de tipo *Charge Coupled Device* (CCD) de  $1024 \times 256$  píxeles y un tamaño de píxel de  $26 \times 26 \mu\text{m}$ . La refrigeración de la CCD se realiza mediante bombas de calor de efecto Peltier alcanzando una temperatura de trabajo de  $-70^\circ\text{C}$  para minimizar el ruido térmico. La entrada tras la conexión por fibra óptica presenta una rendija regulable entre 0 y  $200\mu\text{m}$ . Si aumentamos la cantidad de surcos por mm o reducimos el tamaño de la rendija aumentamos la resolución espectral de nuestra medida, pero a cambio perdemos intensidad de las señales. Esta intensidad se puede mejorar si aumentamos el tiempo de exposición de la muestra.

Acoplado a este espectrómetro por fibra óptica de  $200 \mu\text{m}$  tenemos una sonda criogénica especialmente diseñada para encajar en el hueco de la ventana de nuestra cámara (*Microbeam*, España) con una lente de 22 mm de distancia

focal configurada para medir en *backscattering* (retrodispersión), con lo que la excitación y la señal se recogen por la misma lente pero se transportan por fibras ópticas independientes. Como fuente de excitación se utilizó un láser de Nd:YAG con una longitud de onda de salida de 532 nm y una potencia de 200 mW regulable. En la Figura 3.6 se presenta una imagen donde se puede ver la sonda montada en la cámara unida por fibra óptica al láser y al espectrofotómetro.

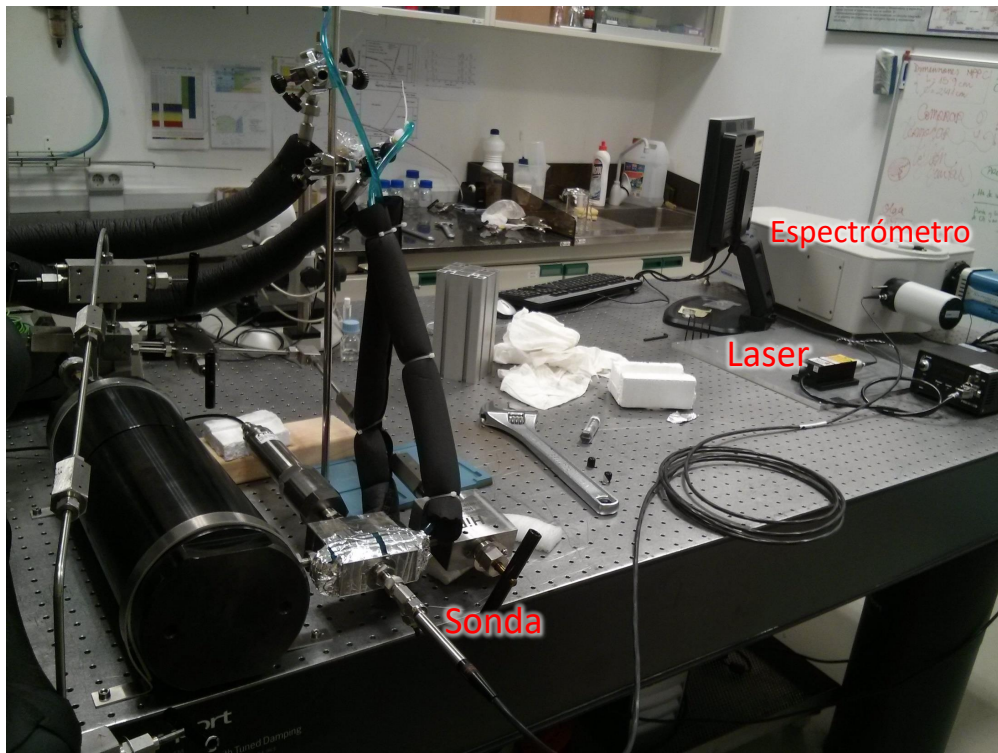


Figura 3.6 – Imagen del equipamiento espectroscópico en uso en la VHPPC

Para la toma de espectros se ha utilizado el programa Labspec 6 que viene incluido con el sistema de control del espectrómetro. Para el análisis de los espectros se ha utilizado el programa Origin 8. Los espectros presentados en esta Tesis Doctoral se llevaron a cabo con el monocromador de 1200 surcos/mm. El rango espectral con este monocromador es de  $993.9 \text{ cm}^{-1}$  por lo que nuestro equipo nos da una resolución espectral entre  $1$  y  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3.4 Técnicas y Protocolos

En esta sección explicaremos qué procedimientos se han llevado a cabo para la carga y descarga, presurización y despresurización y medidas espectroscópicas utilizando el montaje y equipos anteriormente descritos.

### 3.4.1 Carga de celda y variación de presión y temperatura

Para la descripción de los protocolos de carga y descarga de la celda en diferentes situaciones es importante tener en mente los esquemas de montaje que se van a utilizar para saber qué válvulas se abren y se cierran en cada momento. Las primeras pruebas se llevaron a cabo con agua pura con lo que se puede realizar un montaje más simple que en el caso de la mezcla CO<sub>2</sub>-agua. En la Figura 3.7 vemos este esquema más simple sin las válvulas que no son necesarias.

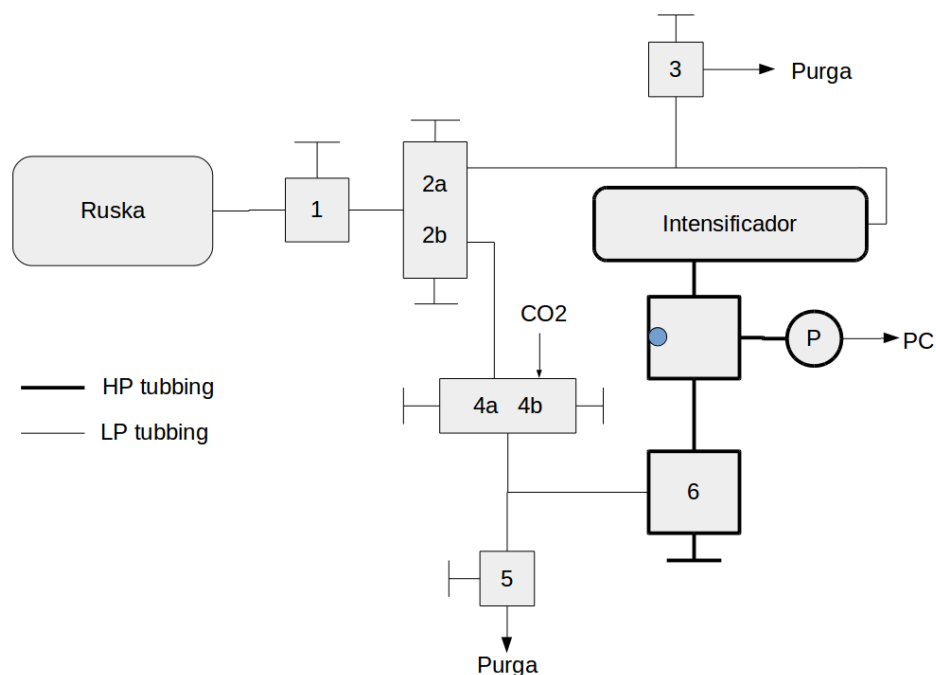


Figura 3.7 – Esquema de montaje para comprobar el funcionamiento de la cámara con agua pura.

El protocolo para la carga de este sistema con agua es el siguiente:

1. Comenzamos con todas las válvulas cerradas salvo V3 y V5 (las purgas).
2. Abrimos V1, V2b, V4a y V6. Con esto se realiza la conexión entre el compresor y la cámara.
3. Con el compresor bombeamos agua hasta que hayamos purgado el sistema de las burbujas de aire que pudiera haber dentro.
4. Cerramos V5, fijamos una presión objetivo inicial baja ( $\sim 10$  MPa) y dejamos estabilizar.

Tras estos procesos el sistema debería tener las válvulas V1, V2b, V3, V4a, y V6 abiertas y las válvulas V2a, V4b y V5 cerradas. La válvula V3 conviene tenerla abierta todo el tiempo que no se esté utilizando el intensificador para evitar que pueda haber subidas de presión por el desplazamiento del pistón, causando algún *feedback loop* que pudiera resultar en una subida repentina de la presión del sistema, lo que podría llevar a fallos mecánicos.

Una vez estabilizada la presión en la cámara podemos proceder a llevar a cabo el **protocolo de aumento de presión**:

1. Aumentamos la presión mediante el compresor hidráulico hasta 100 MPa en escalones de entre 10 y 20 MPa. Dejamos estabilizar en cada escalón.
2. Cerramos V6, con lo que aislamos la zona de alta presión de la zona de baja presión.
3. Cerramos V1, así aislamos el compresor del resto del circuito.
4. Abrimos V5 y así eliminamos la presión que hay en el circuito entre V1 y V6, la dejamos abierta durante el resto del proceso.
5. Cerramos las válvulas V2b y V4a

Si se ha seguido correctamente el protocolo deberían estar abiertas las válvulas V3 y V5 y cerradas V1, V2, V4 y V6. El sensor de la cámara debería detectar una presión constante de 100 MPa y el tramo de tubería que va desde V1 hasta V6 debería estar a presión ambiente. La válvula V4 se mantiene cerrada por seguridad para asegurar la separación de la purga de la cámara (V5) del agua que pudiera llegar desde el compresor hidráulico en el caso de que la válvula V2 fallara.



Hasta ahora la presión se realizaba de forma directa desde el compresor hidráulico, pero a partir de este punto pasaremos a usar la combinación del compresor hidráulico más el intensificador de presión. Antes de continuar hay que purgar de aire el circuito que va desde el compresor hasta el intensificador. Para ello se mantienen abiertas las válvulas V1, V2a y V3 y se hace circular agua impulsada por el compresor. Una vez purgado el circuito podemos proceder a **aumentar la presión con el intensificador**. Seguiremos los siguientes pasos:

1. Fijar la presión del compresor a 8 MPa.
2. Abrimos V1 y dejamos estabilizar la presión.
3. Cerramos V3 una vez purgado el circuito.
4. Abrimos V2a lentamente y dejamos estabilizar la presión. En este punto ya estamos aplicando presión con el intensificador, pero como la cámara está a una presión (100 MPa) mayor que lo que podemos presurizar ahora mismo con el intensificador (8 MPa intensificados 10 a 1, por lo tanto 80 MPa) el sensor debería seguir leyendo 100 MPa.
5. Aumentamos la presión del compresor a 12 MPa, ahora sí estamos realizando compresión directa mediante el intensificador. Este proceso requiere unos minutos para estabilizarse. Una vez estable la presión del sensor debería marcar aproximadamente 120 MPa.

A partir de ahora se puede modificar la presión variando la presión aplicada (teniendo en cuenta el factor de intensificación de 10) y fijar la presión que queramos, o nos permita el sistema, hasta 1 GPa. Durante este proceso las válvulas V1, V2a y V5 deberían estar abiertas y las válvulas V2b, V3, V4 y V6 deberían estar cerradas. Si fuera necesario reducir la presión por alguna emergencia se puede abrir cualquiera de las purgas V3 o/y V5 sin daño para el equipo.

A la par que la presión se puede **variar la temperatura de forma independiente**. Simplemente hace falta marcar la temperatura deseada en el criostato y dejar estabilizar el sistema. Como los tubos flexibles que llevan el aceite de refrigeración están por fuera de la cámara hace falta pegarlos con cinta adhesiva y es recomendable recubrir la parte delantera de la cámara con poliestireno

expandido para aislar térmicamente la zona. Debido a que el circuito es externo y el montaje es metálico, con lo que conduce muy bien el calor, habrá que tener en cuenta el desfase térmico entre la temperatura del fluido de refrigeración y la temperatura interior de la cámara. Tras un estudio preliminar midiendo la temperatura directamente dentro de la cámara vemos que hay un desfase de unos 20 K, desfase que no nos produce un problema mayor en esta fase experimental ya que no está planeado a corto plazo bajar la temperatura por debajo de 268 K y el sistema criostático es capaz de alcanzar 200 K.

Una vez realizado el experimento o la prueba hay que seguir una serie de pasos para **reducir la presión** de forma estable y que nos permita reiniciar el siguiente experimento de forma sencilla. Recordemos que partimos de una situación en la que las válvulas V1, V2a y V5 están abiertas y las demás están cerradas:

1. Cerramos la válvula V1 para aislar el compresor del resto del sistema.
2. Abrimos despacio la válvula V3 para purgar el lado de baja presión del sistema, recogemos el agua sobrante en un recipiente. Dejamos la válvula V3 abierta.
3. Cerramos la válvula V2a.
4. Abrimos lentamente la válvula V6 para terminar de descomprimir la cámara, recogiendo el agua de salida en un recipiente.

Tras esto el sensor de presión debería medir aproximadamente 0,1 MPa de presión (presión atmosférica), las válvulas V3, V5 y V6 deberían estar abiertas y las válvulas V1, V2 y V4 deberían estar cerradas, con lo que tenemos la cámara despresurizada y lista para comenzar otro experimento. A modo de resumen general en la Tabla 3.1 se incluye la posición de todas las válvulas a lo largo de las diferentes situaciones.

En el caso de los experimentos que involucran dióxido de carbono vamos a utilizar el montaje completo (ver Figura 3.8). El procedimiento es muy similar al anterior, por lo que enunciaremos los pasos pero sólo explicaremos la función de estos si es una situación que no teníamos antes. También vamos a asumir

### 3.4. TÉCNICAS Y PROTOCOLOS

Situación	P. Compresor	V1	V2a	V2b	V3	V4a	V4b	V5	V6	P. Cámara
Comienzo	En espera	C	C	C	A	C	C	A	C	0,1
Purga	Empujar	A	C	A	A	A	C	A	A	0,1
Llenado	10	A	C	A	A	A	C	C	A	10
Pres.	100	A	C	A	A	A	C	C	A	100
Cambio 1	100	A	C	A	A	A	C	C	C	100
Cambio 2	100	C	C	A	A	A	C	C	C	100
Cambio 3	100	C	C	A	A	A	C	A	C	100
Cambio 4	8	C	C	C	A	C	C	A	C	100
Int. 1	8	A	C	C	A	C	C	A	C	100
Int. 2	8	A	C	C	C	C	C	A	C	100
Int. 3	8	A	A	C	C	C	C	A	C	100
Int. 4	12	A	A	C	C	C	C	A	C	120
Exp.	P	A	A	C	C	C	C	A	C	10P
Despres. 1	P	C	A	C	C	C	C	A	C	10P
Despres. 2	En espera	C	A	C	A	C	C	A	C	100
Despres. 3	En espera	C	C	C	A	C	C	A	C	100
Despres. 4	En espera	C	C	C	A	C	C	A	A	0,1

Tabla 3.1 – Resumen de la apertura y cierre de válvulas en el protocolo de pruebas con agua. Las presiones del compresor y de la cámara están expresadas en MPa.

que el circuito que conecta el compresor hidráulico con el intensificador está purgado.

El protocolo a seguir ahora es:

1. Todas las válvulas cerradas salvo V3 y V5.
2. Abrimos V1, V2b, V4a, V6, V7 y V8 para llenar de agua todo el sistema.
3. Cerramos V5 y presurizamos a 5 MPa.
4. Cerramos V7 y V8 para aislar el intensificador y el sensor de presión con líquido a 5 MPa.
5. Cerramos V1, V2b y V4a.
6. Abrimos V5 y despresurizamos la cámara y el circuito entre V4 y V7/V8.
7. Cerramos V5.

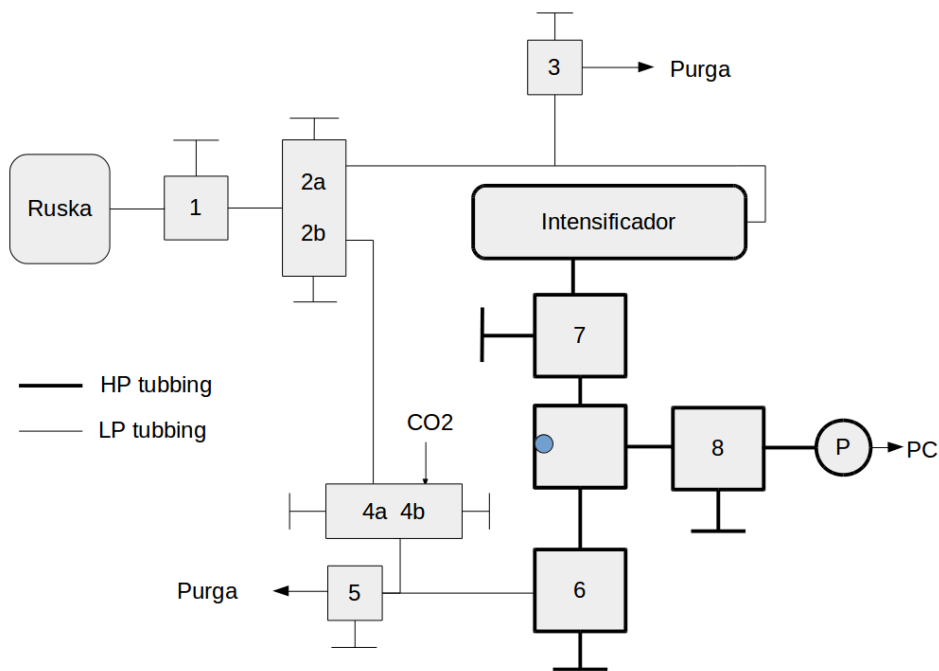


Figura 3.8 – Montaje para los experimentos de agua y CO<sub>2</sub>

Tras estos pasos deberíamos tener las válvulas V1, V2, V4, V5, V7 y V8 cerradas y V3 y V6 abiertas. La cámara se encuentra a presión atmosférica.

Ahora se procede a la **carga del CO<sub>2</sub>** dentro de la cámara. Ésta se puede realizar por dos métodos, carga directa de gas a la cámara o precarga de hielo introduciendo en la cámara directamente hielo picado enfriado a 193 K en una cámara de ultracongelación. Para este último caso es necesario que la cámara esté previamente enfriada a una temperatura de 271–272 K para que el hielo no se deshaga. Éste procedimiento favorece la mezcla y difusión del CO<sub>2</sub> en el agua y reduce el tiempo de equilibrado y disolución necesario en comparación a si se realiza el contacto simple CO<sub>2</sub>–agua líquida.

En ambos casos los pasos a seguir para la carga del CO<sub>2</sub> son los siguientes:

1. Ajustar la presión de salida de la botella de CO<sub>2</sub> a un valor entre 3 y 4 MPa.
2. Abrir despacio la válvula V4b dejando equilibrar unos minutos.
3. Cerrar la válvula V4b.

### 3.4. TÉCNICAS Y PROTOCOLOS

---

Con esto ya hemos completado nuestra carga del CO<sub>2</sub>. Ahora procedemos a terminar de mezclar el agua, nos aseguramos de que la mayor parte del CO<sub>2</sub> se encuentra en la región cercana a la ventana y subimos la presión:

1. Abrimos la válvula V4a y dejamos equilibrar la presión proporcionada por el compresor.
2. Cerramos la válvula V6, aislamos la zona de alta presión.
3. Cerramos V1, aislamos el compresor.
4. Abrimos V5, dejamos el circuito desde V1 hasta V6 a presión ambiente.
5. Cerramos V2b y V4a
6. Abrimos V7 y V8 y dejamos equilibrar la presión.

En esta situación deberíamos tener las válvulas V1, V2, V4 y V6 cerradas y las válvulas V3, V5, V7 y V8 abiertas. El sensor de presión debería leer un valor alrededor de 4 MPa ya que cargamos con agua a 5 MPa y luego con CO<sub>2</sub> entre 3 y 4 MPa para asegurarnos de que cuando abramos V7 y V8 el agua dentro de esos circuitos empujemos todo el CO<sub>2</sub> contra la ventana de zafiro.

A partir de aquí el protocolo de presurización con el intensificador y de despresurización es el mismo que en el caso anterior ya que al mantenerse V7 y V8 abiertas funcionan como si no hubiera válvula realmente. En la Tabla 3.2 se presenta un resumen de los pasos a seguir en el caso de los experimentos con agua y dióxido de carbono.

Situación	P. Compresor	V1	V2a	V2b	V3	V4a	V4b	V5	V6	V7	V8	P. Cámara
Comienzo	En espera	C	C	C	A	C	C	A	C	C	C	1
Purga	Empujar	A	C	A	A	A	C	A	A	A	A	1
Llenado	5	A	C	A	A	A	C	C	A	A	A	5
Prep. 1	5	A	C	A	A	A	C	C	A	C	C	5
Prep. 2	5	C	C	C	A	C	C	A	A	C	C	0,1
Prep. 3	5	C	C	C	A	C	C	C	A	C	C	0,1
Carga CO <sub>2</sub>	5	C	C	C	A	C	A	C	A	C	C	3
Prep. 5	4	C	C	C	A	C	C	C	A	C	C	3
Prep. 6	4	A	C	A	A	A	C	C	A	C	C	4
Prep. 7	4	A	C	A	A	A	C	C	C	C	C	4
Cambio 1	4	C	C	A	A	A	C	C	C	C	C	4
Cambio 2	4	C	C	A	A	A	C	A	C	C	C	4
Cambio 3	0,3	C	C	C	A	C	C	A	C	A	A	4,5
Int. 1	0,3	A	C	C	A	C	C	A	C	A	A	4,5
Int. 2	0,3	A	C	C	C	C	C	A	C	A	A	4,5
Int. 3	0,3	A	A	C	C	C	C	A	C	A	A	4,5
Int. 4	1	A	A	C	C	C	C	A	C	A	A	10
Exp.	P	A	A	C	C	C	C	A	C	A	A	10P
Despres. 1	P	C	A	C	C	C	C	A	C	A	A	10P
Despres. 2	En espera	C	A	C	A	C	C	A	C	A	A	4,5
Despres. 3	En espera	C	C	C	A	C	C	A	C	A	A	4,5
Despres. 4	En espera	C	C	C	A	C	C	A	A	A	A	0,1

Tabla 3.2 – Resumen de la apertura y cierre de válvulas en el protocolo de experimentos con agua y CO<sub>2</sub>. Las presiones del compresor y de la cámara están expresadas en MPa.

### 3.4.2 Medidas Raman

La confianza de las medidas espectrales es función de las características técnicas del instrumento con el que se realizan, y por tanto, para validar los espectros adquiridos con cualquier espectrofotómetro es necesario realizar un calibrado tanto de la respuesta instrumental en el eje de frecuencias como en el

eje de intensidades. Los protocolos y materiales de calibración también dependen del tipo de técnica e instrumento utilizado. Aquí se describirán únicamente aquellos relevantes para el equipo y técnica utilizada en la presente Tesis Doctoral.

#### 3.4.2.1 Calibración de frecuencias

En el caso de la espectroscopía Raman la calibración en el eje de frecuencias requiere en general de dos procedimientos, calibración de la frecuencia de excitación y calibración píxel-frecuencia.

En el primero de los casos, dado que la frecuencia Raman es una magnitud relativa entre las frecuencias de excitación y la producida por la dispersión inelástica del sistema, es necesario calibrar la primera con el fin de evitar errores sistemáticos en la determinación de las frecuencias Raman. Actualmente los equipos de espectroscopía Raman disponen de fuentes de excitación láser monocromáticas con una anchura de banda de pocos nm y gran estabilidad. Por ello no es necesario realizar este tipo de calibración en cada experimento. Sin embargo, es siempre aconsejable asegurarse de que el cero de frecuencia Raman dada por el software de medida se corresponde con la frecuencia central de excitación del láser. Una forma de realizar esta comprobación consiste en la adquisición de la banda de excitación del láser a potencias lo suficientemente bajas para evitar la saturación de la intensidad y determinar el valor de frecuencia que proporciona el máximo de intensidad. En la Figura 3.9 se muestra la adquisición de dicha banda con el equipo iHR-550 en longitud de onda y en frecuencia Raman. Como puede observarse el máximo de intensidad está centrado a la longitud de onda de excitación de 532.0 nm que se corresponde con el cero de frecuencia Raman.

Para el caso de la calibración píxel-frecuencia debemos tener en cuenta que los espectrofotómetros con detectores *charge coupled device* (CCD) registran la intensidad de fotones que inciden sobre una matriz bidimensional de píxeles, donde el número de filas representa el número de píxeles sobre el que se produce la acumulación y amplificación de la señal, y el número de columnas se

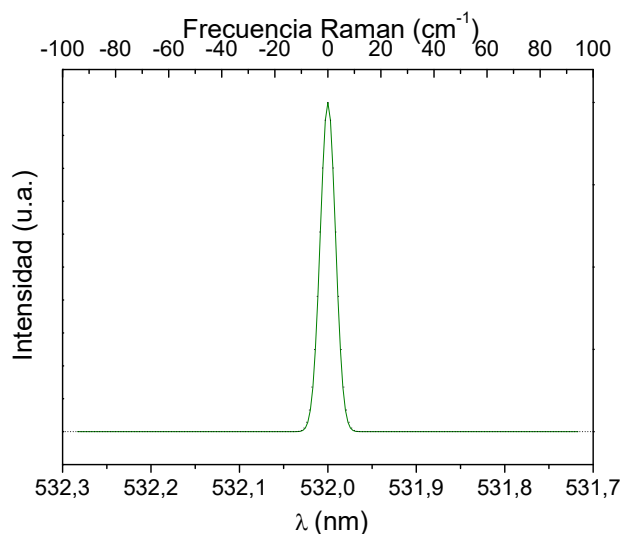


Figura 3.9 – Frecuencia del máximo de intensidad

correlaciona con el rango de longitudes de onda detectadas. De este modo, el registro del espectrofotómetro produce un resultado de intensidad frente a número de píxel. Este sistema de detección implica la transformación de número de píxel (columna) en longitud de onda o frecuencia Raman. En general los equipos comerciales de espectroscopía Raman incorporan un calibrado interno que proporciona dicha transformación. Sin embargo, las horas de uso y/o cambios en las configuraciones de medida pueden hacer que dichos calibrados internos no sean válidos y se produzcan diferencias de varios  $\text{cm}^{-1}$ . Por ello es aconsejable que en cada conjunto de medidas se realice al menos un calibrado píxel-frecuencia Raman que nos permita maximizar la resolución del equipo. En nuestro caso hemos utilizado como sustancia patrón el ciclohexano líquido [?]. Como se puede observar en la Figura 3.10, esta sustancia presenta modos vibracionales activos en Raman en todo el rango espectral de interés para el estudio de los clatratos ( $0\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) con secciones eficaces de dispersión elevadas que permiten la adquisición del espectro con relaciones señal-ruido mayores a 1000 en tiempos inferiores a 10s.

El protocolo de calibración consiste en la medida del espectro Raman del ciclohexano líquido en la región espectral de interés. Una vez registrado se determina la posición del píxel al que aparece cada banda de vibración y se represen-



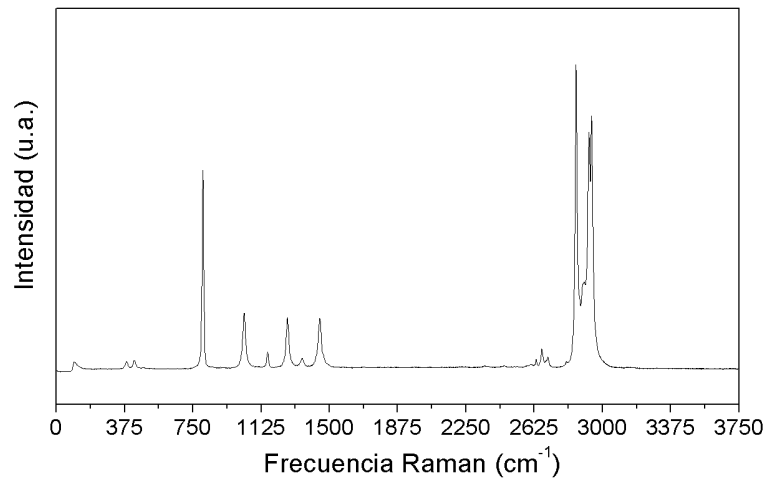


Figura 3.10 – Espectro Raman del ciclohexano

ta frente a la frecuencia Raman tabulada en la bibliografía [? ]. Como ejemplo, en la Figura 3.11 representamos un espectro del ciclohexano medido con la red de difracción de 1200 líneas por milímetro frente al número de píxeles para un rango espectral de 750 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , que se corresponde a la región de interés donde aparece la resonancia de Fermi del  $\text{CO}_2$ .

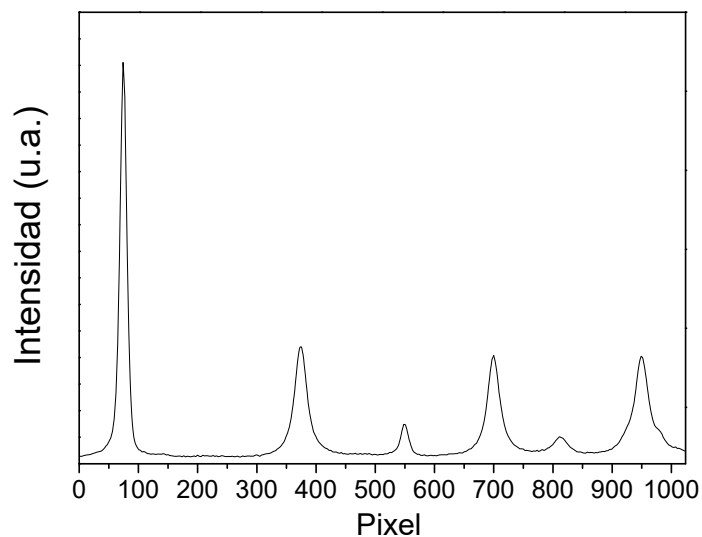


Figura 3.11 – Espectro del ciclohexano entre 750 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Los valores de píxel a los que se obtiene el máximo de intensidad y su fre-

cuencia Raman tabulada se recogen en la Tabla 3.3. Si representamos los valores bibliográficos de estos modos vibracionales, en  $\text{cm}^{-1}$ , frente al valor experimental, en píxel (Figura 3.12), vemos cómo los datos se ajustan a un polinomio de segundo orden, obteniendo una desviación estándar del ajuste de  $1.7 \text{ cm}^{-1}$ . A partir de este ajuste transformamos el eje de abscisas de nuestros espectros a unidades de frecuencia Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Píxel	Frec. Raman [? ]
74	801,3
373	1028,3
549	1157,6
700	1266,4
811	1348,0
949	1444,0

Tabla 3.3 – Relación ajuste píxel-frecuencia tabulada del ciclohexano.

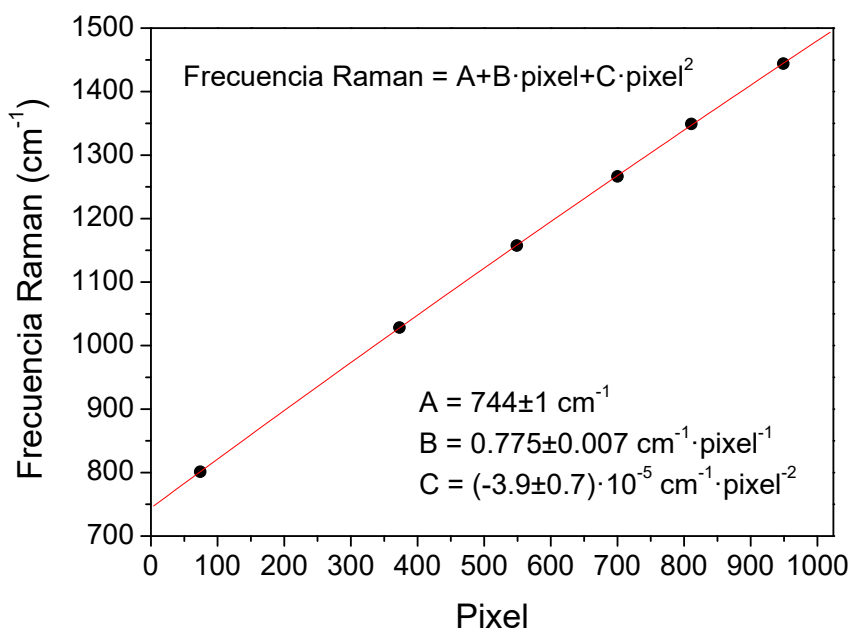


Figura 3.12 – Ajuste polinómico píxel-frecuencia.

#### 3.4.2.2 Determinación de parámetros espectroscópicos

El análisis espectral Raman tiene como objetivo determinar los parámetros espectroscópicos de frecuencia, anchura de banda y sección eficaz (intensidad) de cada una de las bandas de interés presentes en el espectro, de tal manera que a partir de ellos se pueda realizar la asignación y estudio de los parámetros estructurales y energéticos del sistema. Este tipo de análisis está influido tanto por la resolución como por la relación señal-ruido espectral. Por ello es necesaria la utilización de criterios espectroscópicos fiables y tratamientos numéricos que permitan determinar, dentro de la precisión espectral, los parámetros antes mencionados. En esta tesis hemos utilizado una metodología de dos pasos; la primera basada en la derivación espectroscópica [?] que permite obtener tanto el número de contribuciones como la frecuencia y anchura de banda de las mismas y la segunda basada en el análisis de perfiles que permite determinar la intensidad.

La metodología de derivación espectroscópica se basa en el cálculo de las sucesivas derivadas de la intensidad respecto a la frecuencia. Su principal ventaja reside en que los cambios de pendiente en las bandas se traducen en oscilaciones amplificadas, extremos y puntos de inflexión en los espectros derivados permitiendo así determinar con gran precisión el número de contribuciones y la frecuencia a la que aparecen. Además, dado que el tratamiento numérico que requiere se basa en el cálculo de diferencias finitas, a priori no produce modificaciones en la forma de la señal a diferencia de otras metodologías como las transformadas de Fourier. Sin embargo, su utilización tiene el inconveniente de que a medida que aumenta el orden de la derivada espectral se produce una amplificación significativa del ruido respecto a la señal.

En el caso de la espectroscopia Raman la relación señal-ruido de los espectros permite en general la utilización de, como máximo, espectros derivados de segundo orden. Como ejemplo en la Figura 3.13 representamos un perfil de banda lorentziano, típico de la espectroscopía Raman, y su segunda derivada. Como se puede observar, los máximos del espectro y, por tanto, la frecuencia central de vibración se corresponden a un mínimo en la segunda derivada,

mientras que los máximos en la segunda derivada nos permiten obtener la anchura de banda a media altura (*FWHM*). Así pues, los mínimos de la segunda derivada del espectro Raman permiten conocer el número y la posición de cada una de las contribuciones presentes en él, independientemente de su intensidad y de lo próximas en frecuencia que se encuentren unas de otras; siempre y cuando la resolución del espectro lo permita.

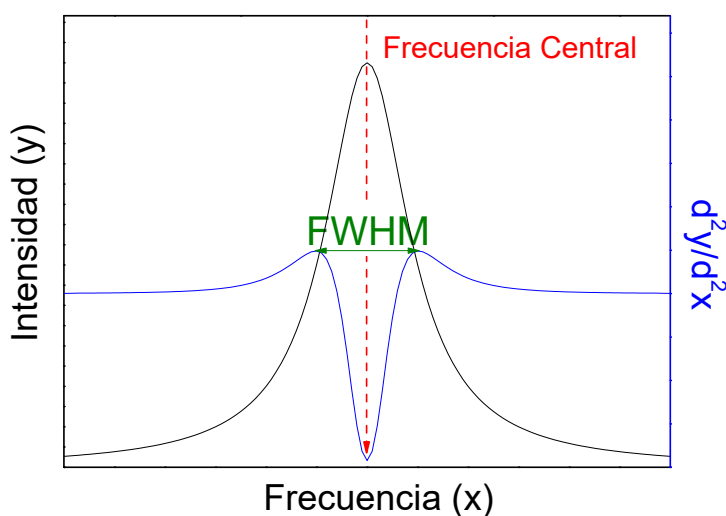


Figura 3.13 – Relación entre una banda de Lorentz y su derivada.

En el caso de tener dos bandas de diferente intensidad, pero muy próximas en frecuencia Raman se vuelve indispensable llevar a cabo este análisis puesto que únicamente a partir de la segunda derivada del espectro podemos diferenciar las contribuciones presentes bajo la envolvente de la banda. A modo de ejemplo, en la Figura 3.14 se muestra la suma de dos contribuciones lorentzianas de las características mencionadas y su derivada segunda.

Como se puede observar, este análisis permite la determinación unívoca de las frecuencias centrales de cada contribución, hecho indispensable en el estudio de sistemas multicomponentes como en el caso de la presente Tesis Doctoral donde los clatratos coexisten con otras fases cuyas frecuencias de vibración son similares.

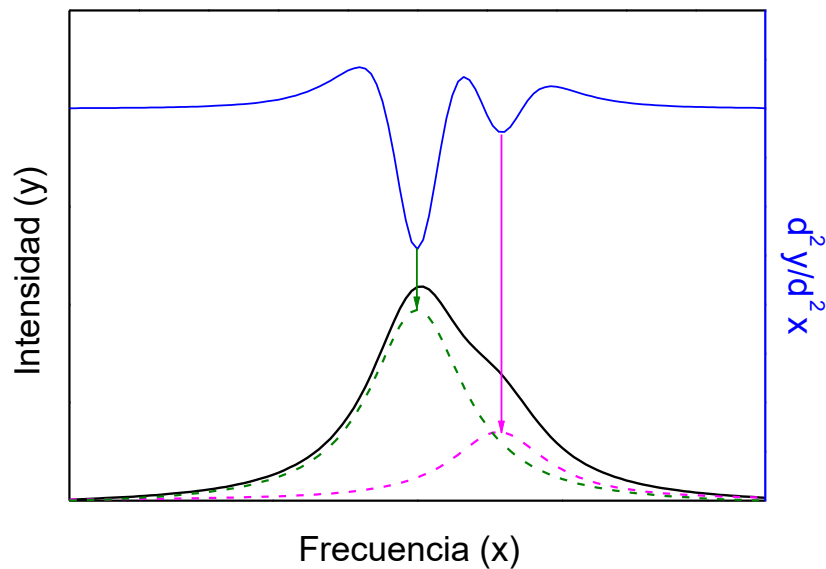


Figura 3.14 – Derivada segunda de una banda con múltiples contribuciones.

En el caso en el que estudiemos la intensidad de las diferentes señales Raman hay que tener en cuenta que la distribución de intensidades de una banda es el resultado de la convolución de todos los elementos ópticos, mecánicos y físico-químicos que modulan la amplitud y fase de la señal. En el caso de la espectroscopia Raman podemos definir ésta como la convolución de la respuesta instrumental (rendija, detector, filtro etc.) junto con la respuesta a la dispersión inelástica de cada modo vibracional del sistema de estudio. En general la determinación de la respuesta instrumental es complicada y difícil de obtener experimentalmente, por lo que en muchos casos se asume que la intensidad de una contribución espectral viene determinada por una forma de banda o perfil concreto. De este modo, la intensidad de cada contribución se puede calcular mediante un ajuste no lineal a dicho perfil seleccionado. Los perfiles más utilizados en espectroscopia Raman son lorentzianos, gaussianos o una combinación lineal de ellos, de manera que su ajuste depende de tres parámetros; frecuencia central de vibración, anchura a media altura e intensidad máxima o área.

Cuando una misma envolvente de banda presenta varias contribuciones existen varios conjuntos de parámetros que pueden dar lugar a una minimi-

zación local del cuadrado de las diferencias debido a la alta dependencia que existe entre ellos. En estas situaciones se inducen errores graves en la determinación de la intensidad del espectro y, por tanto, es necesario fijar mediante algún criterio los valores iniciales de alguna de las frecuencias o anchuras. Así pues, la metodología de derivación espectroscópica constituye un complemento indispensable a la hora de realizar el análisis de perfiles a sistemas multicomponentes ya que reduce los grados de libertad del ajuste al fijar las frecuencias centrales y anchuras. Para demostrar la capacidad de análisis propuesta por esta metodología combinada y la importancia de fijar algunos parámetros de ajuste mediante criterios espectroscópicos, en la Figura 3.15 representamos a la izquierda el resultado de un análisis de perfiles fijando los parámetros de frecuencia central obtenidos mediante la derivación espectroscópica y a la derecha el análisis de perfiles sin fijar ningún parámetro. La envolvente de banda se ha simulado como la suma de dos contribuciones lorentzianas idénticas a las mostradas en la Figura 3.14. La primera lorentziana está centrada en  $x=0$ , tiene una anchura de 2 unidades y un área de 3.2 unidades cuadradas, mientras que la segunda está centrada en  $x=1.45$ , tiene una anchura de 2 unidades y un área de 1 unidad cuadrada.

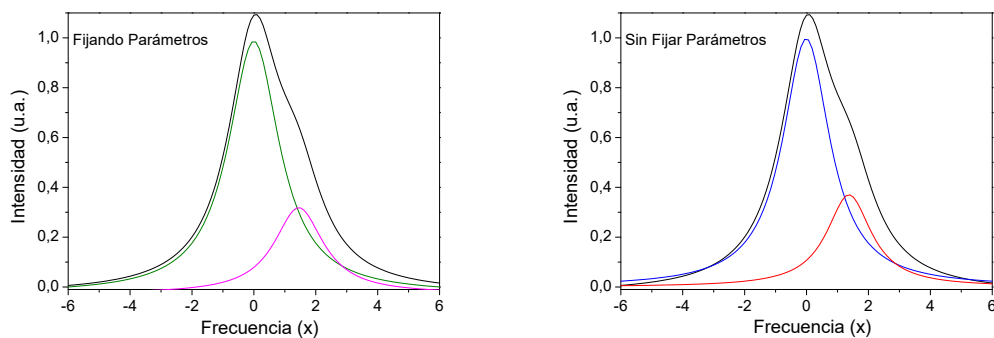


Figura 3.15 – Comparación análisis de perfiles fijando y sin fijar parámetros.

La simple inspección visual de ambos ajustes indica que en el análisis sin fijar los parámetros las colas de ambos perfiles quedan por encima de la envolvente de banda. Esto indica un error tanto en la anchura como en el área del perfil, hecho que no se produce en el análisis utilizando la derivación espectros-

### 3.4. TÉCNICAS Y PROTOCOLOS

cópica. Los resultados de ambos ajustes junto con su error se muestran en la Tabla 3.4.

	Fijando Parámetros		Sin Fijar Parámetros		Bandas Reales	
	Banda 1	Banda 2	Banda 1	Banda 2	Banda 1	Banda 2
Centro	0	1,45	-0,01±0,01	1,37±0,03	0	1,45
Anchura	2,003±0,005	1,96±0,02	1,86±0,03	1,75±0,07	2	2
Área	3,193±0,007	1,048±0,007	2,91±0,06	1,02±0,08	3,2	1

Tabla 3.4 – Comparación entre análisis de perfiles fijando y sin fijar parámetros.

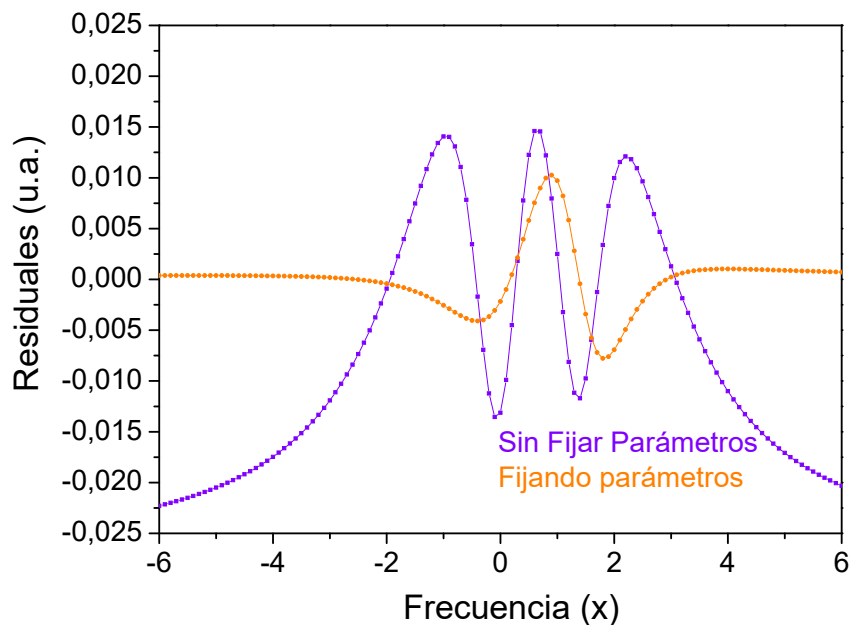


Figura 3.16 – Comparación de residuales entre los ajustes fijando parámetros y sin fijarlos.

Como se puede observar a partir de los resultados del análisis de perfiles sin fijar los parámetros, pequeñas modificaciones en la frecuencia central de la banda inducen errores en la anchura y área debido a la dependencia entre parámetros. Incluso en este caso favorable donde la envolvente de banda está sintetizada, y por tanto presenta una relación señal ruido hipotética infinita, se cometen desviaciones entorno al 3%. De hecho, el análisis de los residuales

de la Figura 3.16 muestra una disminución de un orden de magnitud en las diferencias cuando las frecuencias centrales se fijan en el ajuste e indican que las colas de los perfiles se adaptan mejor a la envolvente de banda ya que en los extremos su valor tiende de manera asintótica a cero.

## Bibliografía

- [ ] Long, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*; Wiley, 2002.
- [ ] McCreery, R. Standar Raman Spectra. <http://www.chem.ualberta.ca/~mccreery/ramanmaterials.html>.
- [ ] Talsky, G. *Derivative Spectrophotometry: Low and Higher Order*; Wiley, 2004.





## **Parte III**

# **Resultados y Discusión**



## CAPÍTULO

### 4

# CLATRATOS DE BAJA PRESIÓN

## 4.1 Clatrato *sI* de Metano

### 4.1.1 Estructura

La celda unidad de la fase estable de baja presión del clatrato hidrato de metano tiene 46 moléculas de agua y en ella se pueden contabilizar ocho jaulas o cajas. Dos de estas jaulas están constituidas por doce caras pentagonales ( $5^{12}$ ) formando un dodecaedro ligeramente alargado. Las denominaremos jaulas pentagonales o jaulas P. Las otras seis cajas son trapezoedros truncados hexagonales o tetracaidecaedros de doce caras pentagonales y dos hexagonales ( $5^{12}6^2$ ). Nos referimos a ellas como jaulas hexagonales o jaulas H. En la Tabla 4.1 recogemos las posiciones de los átomos de oxígeno no equivalentes en la celda unidad de esta fase *sI*. Incluimos las posiciones de los centros de las dos cajas. Se debe tener en cuenta que los átomos de carbono de las moléculas de gas

huésped, CH<sub>4</sub> o CO<sub>2</sub>, están situados en estas posiciones centrales [? ].

Átomo	x	y	z	Pos. Wyckoff
O1	0	0.5	0.25	6c
O2	0.183	0.183	0.183	16i (x,x,x)
O3	0	0.310	0.123	24k (0,y,z)
Centro P	0	0	0	2a
Centro H	0	0.25	0.5	6d

Tabla 4.1 – Parámetros estructurales experimentales de la fase *sI* de los clatratos hidratos de gas.

En la Figura 4.1 se dibuja la estructura cristalina de esta fase junto a los dos tipos de jaulas. Las bolas rojas representan los átomos de oxígeno y las bolas blancas representan átomos de hidrógeno. Es importante tener en cuenta que una vez que las coordenadas de los hidrógenos son fijadas en posiciones específicas, la simetría puede bajar hasta el grupo espacial triclínico *P1*. Debemos resaltar que, ya sea en los experimentos (donde los átomos de hidrógeno no ocupan coordenadas específicas) o en las simulaciones (los átomos de hidrógeno están inequívocamente localizados), la estructura cristalina del clatrato está *soportada* principalmente por el armazón de la subred formada por los átomos de oxígeno. Es este armazón el que nos permite definir la celda unidad de esta fase.

Hemos llevado a cabo dos optimizaciones geométricas diferentes de la celda unidad. La primera la realizamos tanto en la estructura con las cajas vacías (*sI*) como en el sistema que denominamos *sI-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O*. Debemos indicar que en este último caso todas las cavidades están ocupadas con la molécula huésped. En el primer nivel de optimización, todos los grados de libertad se relajan sin ninguna restricción dentro del grupo espacial triclínico (*P1*). Estos cálculos son muy caros en términos de tiempo computacional y nos proporcionan la geometría de equilibrio de los dos sistemas de clatrato (vacío y con metano) a presión cero. En la Tabla 4.2, recogemos los parámetros de red y los ángulos de la celda

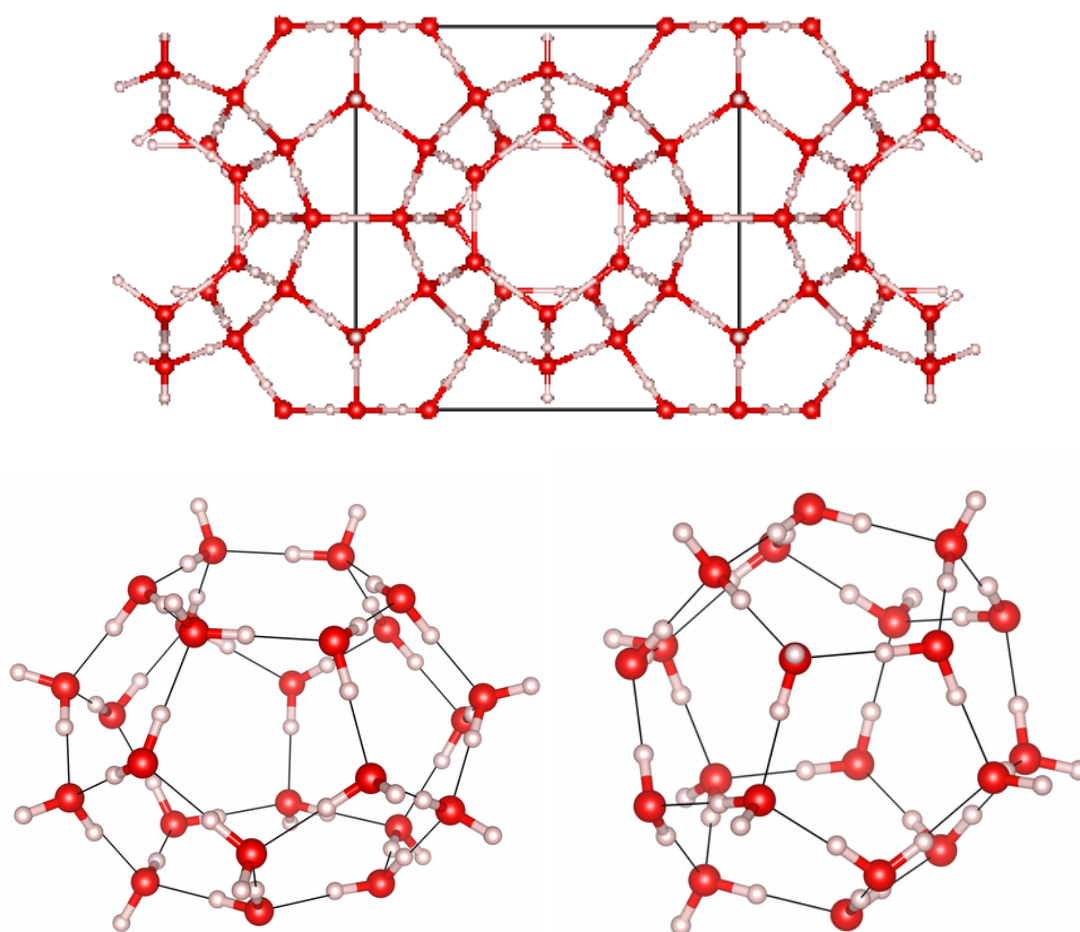


Figura 4.1 – Estructura cristalina de la fase *sI* (arriba), y cajas H (izquierda) y P (derecha)

unidad obtenidos a partir de estos cálculos. El parámetro de red promedio no se desvía apreciablemente de los valores específicos  $a$ ,  $b$  y  $c$  para cada estructura. En todos los casos, los ángulos de la red son muy cercanos a los 90 grados. Hay que tener en cuenta que los parámetros de celda en los dos sistemas son muy próximos entre ellos, siendo un poco mayores en el clatrato vacío. El átomo de carbono de las moléculas huésped se encuentra en el centro de cada jaula de acuerdo con nuestros cálculos.

En el segundo tipo de cálculos, llevamos a cabo optimizaciones de las posiciones atómicas en diferentes volúmenes suponiendo una celda unidad cúbica. Estos resultados serán los que se discutirán más adelante cuando introduzcamos los efectos de la presión. Aquí mostramos a presión cero los parámetros de

#### 4.1. CLATRATO *sI* DE METANO

Parámetro	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V (Å <sup>3</sup> )
<i>sI</i>	11.665	11.650	11.646	89.90	89.83	89.92	1582.72
CH <sub>4</sub> @ <i>sI</i>	11.646	11.657	11.633	89.87	89.83	89.94	1579.32

Tabla 4.2 – Parámetros de la celda unidad para el clatrato *sI* vacío y con moléculas de CH<sub>4</sub> en todas sus cajas, *sI*-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O. Se utilizan unidades de Å y grados.

red y el volumen de equilibrio (entre paréntesis) para el clatrato *sI* vacío y el clatrato *sI*-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O, respectivamente: 11.673 Å (1590.55 Å<sup>3</sup>) y 11.663 Å (1586.47 Å<sup>3</sup>). Omitimos las coordenadas atómicas optimizadas del oxígeno e hidrógeno que muestran valores muy similares a los de los cálculos en los que permitimos relajación completa. De estos resultados concluimos que la restricción cúbica es una opción razonable para simular los sistemas de hidratos, y también está en concordancia con la asignación experimental que utiliza ocupaciones fraccionarias para los átomos de hidrógeno. En lo que respecta a la comparación con los datos experimentales disponibles (solo en *sI*-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O), nuestros valores calculados están en buen acuerdo con los parámetros de red observados a 123 K (11.877 Å [? ]) y a 280 K (11.964 Å [? ]). Consideramos que el efecto de la temperatura es el de aumentar el parámetro de red. Además, nuestras posiciones cristalográficas de los oxígenos no varían notablemente con respecto a las experimentales, siendo la mayoría de las diferencias alrededor de 0.005 (coordenadas cristalográficas) o menores. También se debe tener en cuenta que estas coordenadas internas permanecen con valores similares en el clatrato vacío (ver Apéndice A). Como resultado, nuestra distancia O-O intermolecular calculada (~ 2.71Å), que es la distancia más relevante en la estructura, está de acuerdo con el valor experimental de alrededor de 2.75 Å encontrado en varios hidratos de gas con la estructura *sI* [? ].

### 4.1.2 Energías de formación

Veamos ahora los resultados de nuestro estudio sobre la energética del sistema cuando se modifica la orientación de la molécula de metano en el interior de las cajas. Para ello se llevaron a cabo optimizaciones parciales en las cuales las coordenadas de la molécula huésped se congelaron con valores determinados de acuerdo a las configuraciones que nos interesaba explorar, y se permitió la relajación del resto de la celda unidad. La diferencia de energía entre la energía más baja y la más alta de todas las configuraciones exploradas es solamente de 0.5 kcal/mol, independientemente de si la jaula era la P o la H. Eso significa que el metano puede rotar libremente dentro de ambas jaulas y no tiene preferencia por una orientación u otra.

Presentamos ahora los resultados de las energías involucradas en la saturación de todas las cavidades con moléculas  $\text{CH}_4$ . En primer lugar, realizamos cálculos utilizando modelos de clúster de 65 y 77 átomos para las jaulas P y H, respectivamente. Del análisis de estos resultados, se puede concluir que la interacción de dispersión es el término estabilizador más importante. En segundo lugar, vamos a analizar los resultados de la energética de las ocupaciones progresivas de las jaulas P y H por moléculas de metano utilizando el enfoque periódico. En cada paso incluimos una molécula más y optimizamos las coordenadas del sistema. La liberación de energía se calcula con respecto al clatrato vacío y las moléculas  $\text{CH}_4$  en fase gaseosa. Todos estos resultados se muestran en la Figura 4.2, donde los números sobre las flechas representan la energía liberada en el paso correspondiente.

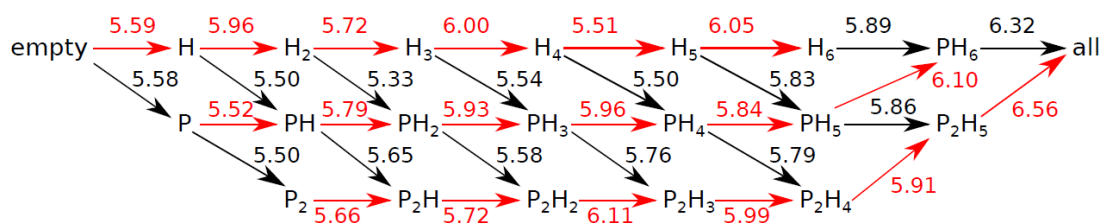


Figura 4.2 – Energética de la ocupación progresiva de las cajas P y H por moléculas de  $\text{CH}_4$  hasta la saturación.



Obtenemos una diferencia de energía al pasar del clatrato vacío a la saturación (las ocho cavidades están ocupadas) de 47.04 kcal/mol. Está claro que no hay una preferencia significativa del metano por una u otra caja, obteniendo una energía media de ocupación de 5.88 kcal/mol para las cajas H y 5.69 kcal/mol para las cajas P. Estos valores están de acuerdo con los valores teóricos calculados y citados por Marion *et al.* [? ]. En general, asumiendo la difusión perfecta y el exceso de moléculas huésped en la formación del clatrato, el sistema debe tender a la saturación.

### 4.1.3 Ecuaciones de Estado

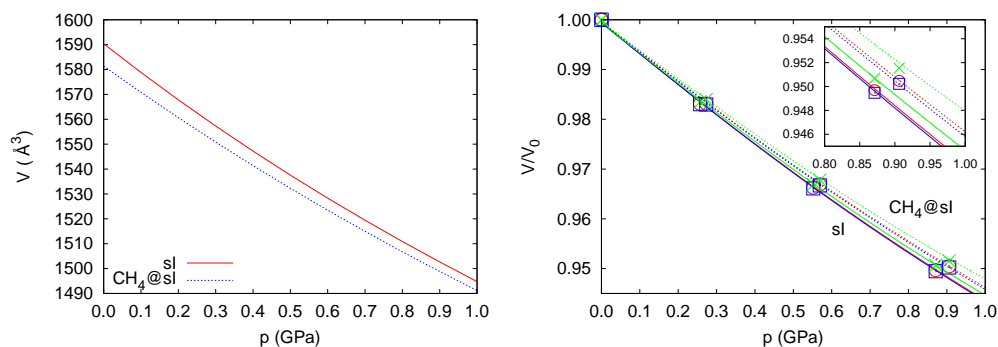
Hemos estudiado los efectos de la presión hidrostática sobre la estructura vacía *sI* y llena de metano, *sI-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O* y sobre la energía involucrada en el proceso de formación del clatrato hidrato de gas. Tenemos resultados hasta 1 GPa, más allá del rango de estabilidad de presión de esta fase [? ].

Las ecuaciones de estado estáticas (EOS) de los dos clatratos, *sI* y *sI-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O* se muestran en el diagrama de presión-volumen (*p-V*) de la Figura 4.3 (izquierda). A partir de los puntos energía-volumen calculados, podemos evaluar puntos presión-volumen por medio de ajustes numéricos y analíticos. En este tipo de sistemas es habitual fijar el valor de la primera derivada de la presión del *bulk modulus* a presión cero,  $B'_0 = 4$ , y asumir una dependencia lineal de *B* con la presión,  $B = B_0 + B'_0 \times p$ . Encontramos así valores de  $B_0$  de 15.7 GPa y 16.5 GPa para el clatrato vacío *sI* y lleno, respectivamente. Estos valores también son consistentes con el ritmo de disminución del volumen relativo de estos sistemas al aumentar la presión, como se muestra en la Figura 4.3 (derecha).

Como las cajas no solapan unas con otras y además rellenan completamente la celda unidad, es posible llevar a cabo una partición de la compresibilidad del clatrato ( $\kappa$ ) (similar a la que se propone utilizando átomos de Wigner o poliedros [? ? ]) en términos de contribuciones de las cajas P y H:

$$\kappa = f_P \kappa_P + f_H \kappa_H, \quad (4.1)$$

donde  $f_P$  y  $f_H$  son los volúmenes relativos (fracciones de ocupación) en la celda



(a) Diagrama Volumen-Presión

(b) Diagrama volumen normalizado-presión para el clatrato (círculos) y las cajas P (cruces) y H (cuadrados)

Figura 4.3 – Efectos de presión en el clatrato  $sI$ - $\text{CH}_4@H_2O$  (líneas punteadas) y en clatrato vacío (línea continua).

unidad de cada caja y  $\kappa_P$  y  $\kappa_H$  sus correspondientes compresibilidades, respectivamente:

$$\kappa_P = -\frac{1}{V_P} \frac{\partial V_P}{\partial p}, \quad \kappa_H = -\frac{1}{V_H} \frac{\partial V_H}{\partial p}, \quad f_P = \frac{2V_P}{V}, \quad f_H = \frac{6V_H}{V}. \quad (4.2)$$

En estas ecuaciones  $V_P$  y  $V_H$  representan los volúmenes de las cajas P y H, respectivamente.

Como no todas las jaulas P (o H) tienen el mismo volumen, una determinación precisa de los parámetros de las EOS para estas jaulas no es sencillo. Usando valores promedio, hemos evaluado las tendencias que los volúmenes normalizados de estas jaulas exhiben cuando se aplica presión (ver Figura 4.3 (derecha)). Las jaulas H son mayores que las jaulas P y ocupan alrededor del 80 % de la celda unidad. Como consecuencia, las jaulas H son más compresibles que las P, con compresibilidades más altas y más bajas, respectivamente, que el sistema global (ver el recuadro de la Figura 4.3 (derecha)). Estas EOS para cada caja podrían ser transferidas a otras fases ( $sII$ ,  $sH$ ) del clatrato hidrato de  $\text{CH}_4$  donde estas jaulas también están presentes.

También examinamos cómo la estabilización de la fase  $sI$ , inducida por la ocupación del metano, cambia a medida que se aplica presión. Usando valores

promedio, nuestros cálculos informan que la estabilización del clatrato hidrato de metano con respecto al clatrato vacío aumenta a medida que la presión aumenta al menos hasta 1 GPa aproximadamente 1 kcal/mol.

### 4.1.4 Vibraciones

Los resultados en este apartado provienen de cálculos de estructura electrónica en un agregado de átomos o clúster que consiste en una caja P y una caja H compartiendo una cara pentagonal. El análisis está limitado a los modos vibracionales más importantes del agua y la molécula de metano huésped. Para el agua, discutimos los modos de tensión (en inglés stretching,  $S_{H_2O}$ ) y los modos de flexión (en inglés bending,  $B_{H_2O}$ ), mientras que para el metano se evalúan los modos de tensión simétrico y antisimétrico (SS y AS, respectivamente).

Realizamos optimizaciones de la geometría del metano y de los átomos del agua de estos agregados *in vacuo* obteniendo las frecuencias en el mismo nivel de teoría que en los cálculos de cluster. Los valores calculados para el metano son  $3044\text{ cm}^{-1}$  (SS) y  $3067\text{ cm}^{-1}$  (AS), y para el agua  $1619\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{H_2O}$ ),  $3618\text{ cm}^{-1}$  ( $SS_{H_2O}$ ) y  $3783\text{ cm}^{-1}$  ( $AS_{H_2O}$ ).

En la Tabla 4.3, presentamos las frecuencias de los modos normales relevantes del clatrato *sI*- $CH_4@H_2O$ . Como la simetría en el clúster se ha perdido, promediamos los valores de los componentes originalmente degenerados por simetría. Para los modos del agua hay muchas contribuciones, de forma que damos los valores de la frecuencia más baja y más alta en la banda. Como los modos de vibración de tensión simétrica y antisimétrica del agua son muy difíciles de clasificar, decidimos recoger bajo el símbolo  $S_{H_2O}$  los valores de las frecuencias de esta banda. Las dependencias de las frecuencias con el tipo de caja se han estudiado también. Incluimos un subíndice P o H (para las jaulas P y H, respectivamente) en la nomenclatura de cada modo normal.

El efecto del confinamiento de la molécula de metano produce un desplazamiento al azul en las frecuencias del metano, con cambios más grandes en la caja P que en la caja H debido al tamaño más pequeño de la cavidad P. La influencia de la presión no es muy importante en los modos de tensión de las moléculas

$P$ (GPa)	$SS_P$	$SS_H$	$AS_P$	$AS_H$	$B_{H_2O}$	$S_{H_2O}$
0.009	3069	3050	3194	3140	1680–1809	3059–3504
0.282	3070	3050	3194	3173	1681–1812	3022–3492
0.578	3074	3051	3200	3174	1681–1818	2997–3480
0.915	3077	3052	3204	3177	1683–1819	2970–3467

Tabla 4.3 – Frecuencias de vibración relevantes, en  $\text{cm}^{-1}$ , del clatrato hidrato de metano  $sI\text{-CH}_4\text{@H}_2\text{O}$ .

de metano. Esto se ve bien al comprobar que los cambios en sus valores son pequeños, a excepción del modo  $AS_H$ . Con respecto a los modos normales del agua, hemos comprobado en cálculos similares de la estructura vacía  $sI$  que las frecuencias son bastante independientes de la molécula huésped, aunque se aprecian desplazamientos hacia el azul ( $B_{H_2O}$ ) y al rojo ( $S_{H_2O}$ ) en la formación del clatrato. La presión no tiene ningún efecto significativo en los modos de flexión del agua. Sin embargo, los modos de tensión se desplazan hacia el rojo alrededor de  $80 \text{ cm}^{-1}$  cuando la presión aumenta hasta 1 GPa. Esto es una consecuencia del fortalecimiento de los enlaces de H inducidos por presión hidrostática.

#### 4.1.5 NCI

En esta sección describiremos las interacciones no covalentes, que son el tipo principal de interacciones químicas en estos sistemas. Estudiamos cómo estas interacciones se ven afectadas en cada caja por la presión y la orientación de la molécula huésped. Comparamos los resultados de los cálculos en los agregados finitos con los obtenidos en los sistemas periódicos y no encontramos una diferencia sustancial entre ellos. Por lo tanto, podemos concluir que no hay ningún efecto apreciable entre cajas que se pueda detectar utilizando el gradiente reducido de la densidad electrónica (NCI) y se puede decir que no existen interacciones entre moléculas huésped de diferentes cajas. En la Figura 4.4 podemos ver las superficies NCI a dos presiones diferentes en ambos tipos de jaulas de la

estructura *sI*-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O.

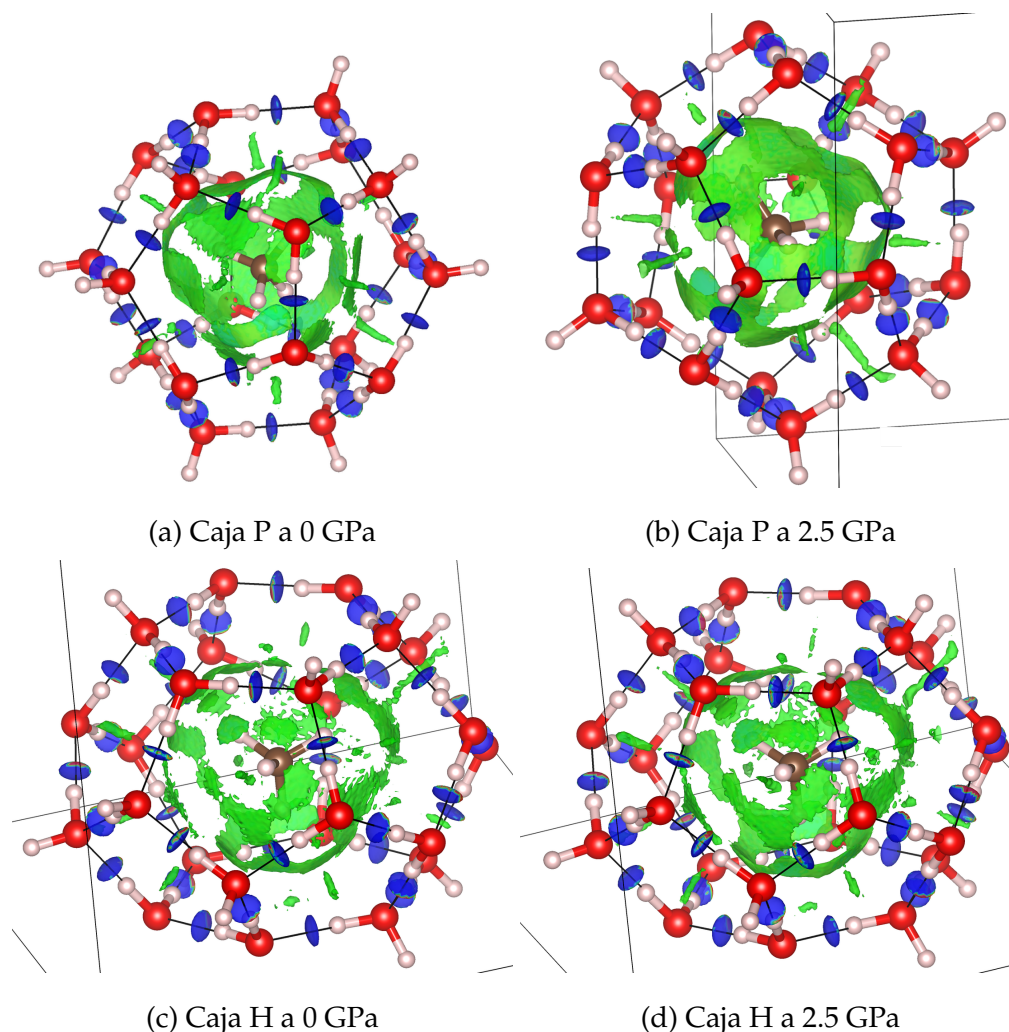


Figura 4.4 – Representaciones NCI del hidrato *sI*-CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O.

El código de color muestra en azul los enlaces de hidrógeno (interacción atractiva) y en verde las interacciones de dispersión. Las isosuperficies tienen un valor 0.5 de  $s$  en el rango de densidad (-0.03,0.03 u.a.), azul significa valores negativos. La primera observación que podemos hacer es que, como la caja P es más pequeña que la caja H, la cantidad de interacciones de dispersión es mayor en la caja P que en la H. Esto concuerda con la dependencia  $r^{-6}$  de la dispersión con la distancia ( $r$ ). En estudios recientes se ha demostrado que el volumen de NCI es proporcional a la corrección de dispersión [? ]. También podemos ver las interacciones entre las moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno. No hemos encontrado ninguna interacción fuerte entre el armazón de agua y

las moléculas huésped. El efecto de la presión es disminuir el volumen de las jaulas de modo que se aprecia un aumento en la cantidad de interacciones de dispersión entre la molécula de metano y las paredes de la jaula porque los átomos de metano están más cerca de los del agua. También hay otro efecto de la presión: la fortaleza de los enlaces de hidrógeno aumenta a medida que se aplica presión. Esto se ilustra con claridad en la Figura 4.5.

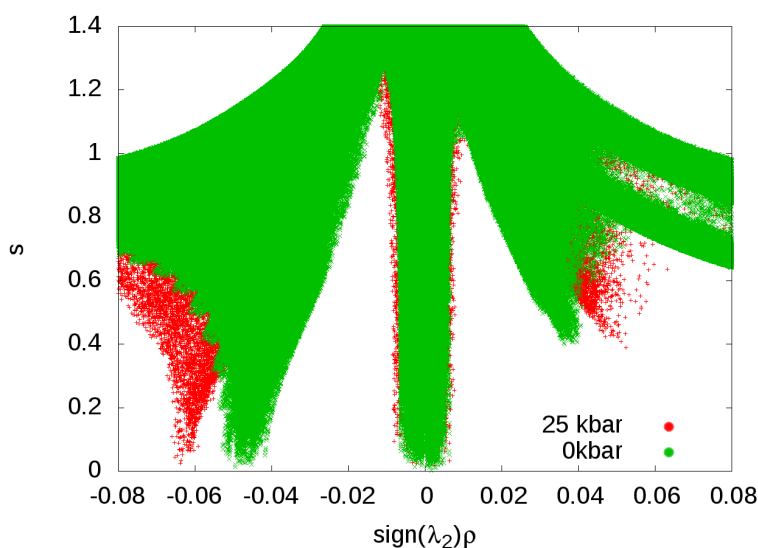


Figura 4.5 – Diagrama  $s$  vs  $\rho$  del clatrato  $sI\text{-CH}_4@H_2O$  a 0 y a 2.5 GPa

Las fuerzas de dispersión se encuentran alrededor de valores nulos de la densidad mientras que los valores de la densidad para los enlaces de hidrógeno están alrededor de 0.05 u.a. en la región negativa del diagrama. El efecto de la presión es desplazar los enlaces de hidrógeno hacia densidades más altas. Las fuerzas de dispersión se ven afectadas en mucha menor medida por este efecto.

## 4.2 Clatrato sI de Dióxido de Carbono

### 4.2.1 Estructura

Los cálculos de estructura electrónica periódicos en los que se relaja la geometría de la estructura cúbica conducen a un parámetro de la celda unidad  $a$

= 11.642 Å para la geometría de equilibrio de la fase saturada  $sI$ -CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O y  $a$  = 11.673 Å para el clatrato vacío. Estos valores están en buen acuerdo con el parámetro de red experimental (11.83 Å) obtenido por Henning a 77 K [? ]. El parámetro de red experimental es ligeramente más alto que nuestro valor calculado, y esto se puede atribuir a la expansión térmica del sistema. Usando los datos recopilados por Udachin *et al.* [? ], extrapolamos linealmente el parámetro de red para corregir el efecto de la energía vibracional de punto cero. Este procedimiento produce un parámetro de red de aproximadamente 11.72 Å. En el apéndice, recogemos las posiciones calculadas de todos los átomos de oxígeno e hidrógeno. Merece la pena mencionar que, en comparación con el clatrato vacío, la molécula huésped produce una ligera reducción del parámetro de red. Esto puede ser explicado por la atracción entre las moléculas huésped y el armazón del sistema acuoso anfitrión. Aunque las fuerzas de repulsión juegan un papel decisivo en la estabilización de la estructura del clatrato al evitar su colapso (particularmente bajo presión), el carácter atractivo de la interacción huésped-anfitrión en la geometría de equilibrio es compatible con el análisis del gradiente reducido de la que se discute a continuación.

Las distancias promedio obtenidas para la estructura de equilibrio de presión cero son: 1.171 Å para el enlace C-O, 0.999 Å para el enlace covalente O-H, 1.711 Å para los enlaces de hidrógeno y 2.710 Å para las distancias O-O intermolecular. En el caso de la molécula de CO<sub>2</sub> libre, la distancia de enlace calculada es 1.172 Å y el valor experimental es 1.162 Å [? ]. Para la fase del hielo  $I_h$ , nuestros valores calculados para el enlace covalente O-H, el enlace de hidrógeno O-H y la distancia O-O son, respectivamente, 1.001 Å, 1.701 Å y 2.702 Å. Los valores experimentales correspondientes son 1.004 Å, 1.747 Å y 2.751 Å a 60 K [? ]. Estos números resaltan la precisión y consistencia de nuestros métodos computacionales, y la similitud estructural entre el clatrato hidrato y el hielo  $I_h$ . El átomo de carbono en la molécula de CO<sub>2</sub> está ligeramente desplazado del centro geométrico de la jaula. Esto también ha sido observado experimentalmente [? ], siendo el desplazamiento observado alrededor de 0.05 Å para las jaulas P y 0.14 Å en el caso de las jaulas H.

La partición del espacio de la celda unidad produce un volumen de 151.54 Å<sup>3</sup> para la caja P y 212.46 Å<sup>3</sup> para la caja H. En comparación, el hidrato vacío muestra un volumen de 152.39 Å<sup>3</sup> y 214.44 Å<sup>3</sup>, respectivamente. Debemos resaltar de nuevo la reducción inducida en la red por las interacciones atractivas huésped-anfitrión. Ambas jaulas disminuyen su volumen cuando la molécula huésped es introducida, pero la reducción de volumen es ligeramente menor en el caso de la jaula P debido a su tamaño más pequeño en comparación con la jaula H, que hace que su armazón acuoso sea menos compresible.

#### 4.2.2 Energías de formación

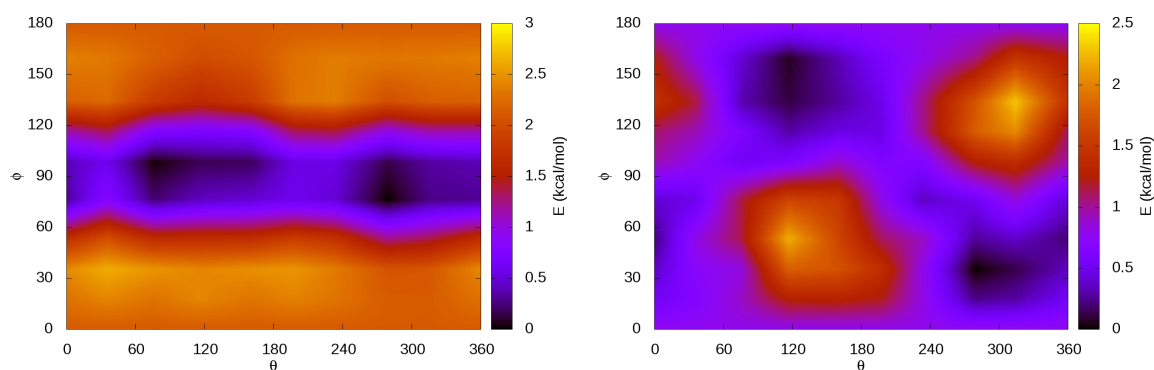


Figura 4.6 – Mapa de energía para la caja H (izquierda) y para la caja P (derecha).  $\phi$  es el ángulo con respecto al eje  $c$  y  $\theta$  es el ángulo con respecto al eje  $a$ . Los colores más oscuros se corresponden con las orientaciones de menor energía.

Nuestros resultados para los cálculos realizados variando la orientación de la molécula de CO<sub>2</sub> dentro de cada una de las dos cajas se ilustran en la Figura 4.6. En el caso de la jaula P, observamos que la energía más baja se encuentra cuando el CO<sub>2</sub> tiene el eje internuclear apuntando al centro de una de las caras pentagonales. En el caso de la jaula H, la energía mínima aparece cuando la línea internuclear de la molécula CO<sub>2</sub> es paralela a las caras hexagonales ( $\phi = 90^\circ$ ). Estas geometrías están representadas en la Figura 4.7.

Además de la configuración de energía más baja, encontramos que en la jaula H el CO<sub>2</sub> presenta un plano de movimientos atómicos permitidos donde el eje molecular es paralelo a las caras hexagonales. Esta observación está de



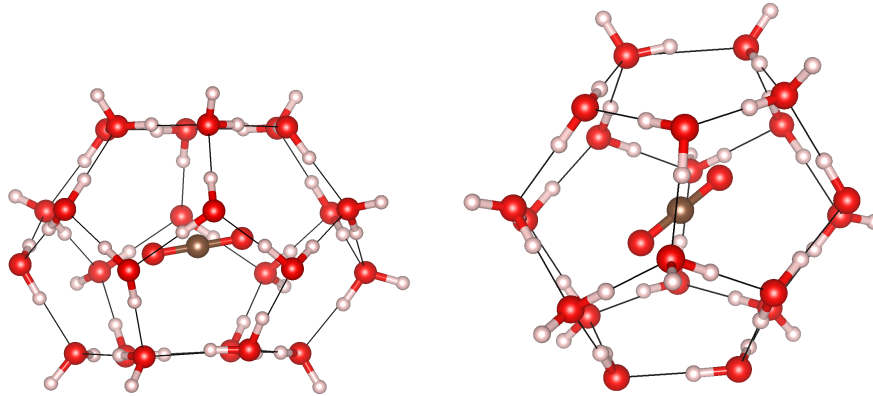


Figura 4.7 – Configuraciones optimizadas de la molécula huésped  $\text{CO}_2$  dentro de la caja H (izquierda) y P (derecha).

acuerdo con medidas de difracción previas [? ?]. En estos experimentos, el refinamiento Rietveld de los datos de difracción mostró un mejor ajuste cuando los átomos de oxígeno de la molécula de  $\text{CO}_2$  dentro de la jaula H se considera que ocupan las posiciones de un toro. Estos resultados están de acuerdo con nuestro plano de rotación centrado en  $\phi = 90^\circ$  con un intervalo de alrededor de  $20^\circ$  en ambas direcciones, en sentido horario y antihorario. En la referencia [?] también se determinó que la orientación más frecuente de la molécula, que se correspondería con la configuración estable, no es totalmente paralela a las caras hexagonales, sino que tiene un ángulo de inclinación entre  $6,5^\circ$  y  $14,4^\circ$ . Después de una exploración detallada de la Figura 4.7, observamos que el color azul oscuro asociado con la energía más baja ( $\phi = 90^\circ$ ) para la orientación del  $\text{CO}_2$  en la jaula H tiene una anchura pequeña que está de acuerdo con el ángulo de inclinación experimental.

### 4.2.3 Energías de ocupación

En la Figura 4.8 presentamos un diagrama de flechas (similar al que hemos visto para el hidrato de metano) que nos informa de la energía liberada cuando una molécula de  $\text{CO}_2$  es añadida a una caja P (flecha negra) o a una caja H (flecha roja) de la celda unidad del clatrato  $\text{CO}_2@H_2O$ .

La figura muestra que la ocupación completa es energicamente favorable,

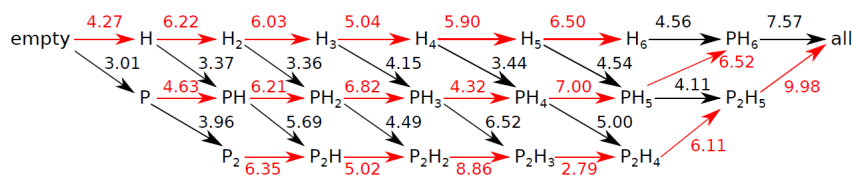


Figura 4.8 – Energía liberada (en kcal/mol) después de la adición de una molécula de CO<sub>2</sub> a una caja P (flechas negras) o a una caja H (flechas rojas) del clatrato *sI*-CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O.

con una energía total liberada después de la saturación de 46.09 kcal/mol. Además, la estabilización debida a la ocupación de las jaulas por CO<sub>2</sub> aumenta con la presión en un valor de alrededor de 3 kcal/mol a 1 GPa. Por lo tanto, la presión parece favorecer la saturación del hidrato del clatrato. Hasta la fecha, sólo se conoce una estructura hidrato vacía y se espera que sea estable a presiones negativas [?]. En general, nuestros cálculos estáticos nos permiten afirmar que siempre que haya un exceso de moléculas de CO<sub>2</sub> en el medio ambiente, el proceso de llenado en esta fase *sI* es energéticamente favorable, aunque los efectos entrópicos también necesitan ser considerados.

La figura también muestra que la diferencia en energía entre las jaulas H y P es pequeña pero significativa, y predecimos que el CO<sub>2</sub> ocupará las jaulas H preferentemente. Esto está de acuerdo con experimentos previos [?] a presión ambiente y 173 K, donde se encontró que todas las jaulas H estaban ocupadas, pero las jaulas P solo estaban ocupadas en una proporción de 0,71. Experimentalmente, la ocupación parcial de las jaulas P puede ser explicada por la cinética más lenta debido al menor tamaño de la jaula y la consiguiente menor preferencia energética del CO<sub>2</sub> por esta caja. La existencia de defectos en el clatrato real también puede prevenir la saturación, así como la diferencia de entropía entre la molécula huésped en fase gaseosa y dentro del clatrato. En el caso de la jaula H, nuestros cálculos muestran que la energía liberada es más alta que en el caso de la jaula P, 6.03 kcal/mol frente a 4.56 kcal/mol. Este resultado contrasta con el obtenido cuando la molécula huésped es metano [?]. Como hemos visto en el apartado anterior, el metano no muestra una preferencia significativa

por un tipo de jaula sobre la otra, y desprende una cantidad similar de energía cuando entra a ocupar las jaulas P o H. Sin embargo, la cantidad total de energía liberada (47,04 kcal/mol) es prácticamente la misma independientemente de si saturamos la estructura *sI* del clatrato con dióxido de carbono o con metano. Esta mayor preferencia por la jaula H en el caso de moléculas CO<sub>2</sub> huésped se puede explicar por las diferentes interacciones con el armazón de agua debido a la configuración lineal. El hecho de que la simetría del CH<sub>4</sub> sea mayor que la del CO<sub>2</sub> produce un efecto isotrópico mayor en las interacciones del metano con las moléculas de agua en las dos cajas, P y H.

#### 4.2.4 Ecuaciones de Estado

Los efectos de presión sobre la estructura *sI* del clatrato CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O son cuantitativamente descritos por los parámetros de la EOS de Vinet recogidos en la Tabla 4.4. También se muestran datos análogos para las jaulas P y H. Los parámetros de la EOS de las jaulas son interesantes porque pueden ser transferidos a otras estructuras de clatrato que muestran las mismas geometrías de jaula.

	$V_0(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{GPa})$	$B'_0$
CO <sub>2</sub> @H <sub>2</sub> O	1577.87	15.42	5.59
P cage	151.54	15.75	5.46
H cage	212.46	15.41	5.09

Tabla 4.4 – Parámetros de la EOS de Vinet EOS  $V_0$ ,  $B_0$  and  $B'_0$  para el hidrato clatrato de dióxido de carbono y su cajas P y H.

La Tabla 4.4 muestra que los módulos de compresibilidad a presión cero para el clatrato y sus dos jaulas son muy similares, con la caja H ligeramente más compresible que la caja P. Esto es puramente un efecto de tamaño, ya que la jaula P es la más pequeña y la menos compresible de las dos. En la Figura 4.9, las curvas que muestran la evolución del volumen normalizado frente a la presión ilustran que las compresibilidades son similares para el cristal de clatrato y para las dos jaulas. En general, el comportamiento de la celda unidad

se corresponde con un promedio ponderado de los dos tipos de jaulas. El hecho de que las tres curvas no puedan diferenciarse apenas significa que este clatrato responde homogéneamente bajo presión hidrostática en lo que respecta a los volúmenes de las jaulas. Si este comportamiento homogéneo del volumen se debe a un promedio de las distorsiones de diferentes distancias de la jaula o corresponde a una respuesta isótropa de todo la red del clatrato lo veremos más adelante. Sin embargo, está claro a partir de estos resultados que la reducción de volumen de las jaulas P y H en la estructura *sI* del CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O bajo presión sigue aproximadamente el mismo comportamiento que el cristal global.

Nuestros parámetros de la EOS para el volumen se pueden comparar con resultados teóricos recientes de Jendi *et al.* [? ]. Como se discute en este estudio, la incorporación de interacciones de dispersión atractivas inducen una reducción en el parámetro de celda (y en el volumen) y, por lo tanto, mejoran el valor de  $B_0$ . Este hecho explica las ligeras discrepancias con respecto a nuestros valores de los valores de  $a = 11.90 \text{ \AA}$ ,  $V = 1687 \text{ \AA}^3$ , y  $B_0 = 10.40 \text{ GPa}$  obtenidos en los cálculos PBErev de Jendi *et al.* [? ]. Hay que observar también que su valor para  $B'_0 = 6.27$  es ligeramente más alto que el nuestro, cancelando así en gran parte la discrepancia en el diagrama presión-volumen.

#### 4.2.5 Deformación de las cajas

Dependiendo de la molécula huésped y/o la presión aplicada, la geometría local de las jaulas del clatrato puede mostrar diferentes distorsiones. Para determinar la deformación de una jaula, vamos a tomar como referencia el poliedro en el que las distancias desde su centro geométrico (G) a los centros de todas sus caras equivalentes (F) son las mismas. Proponemos descriptores para medir la desviación de la forma de la jaula de su geometría simétrica regular usando estas distancias. En el caso de la jaula P, definimos el índice de deformación de la jaula ( $D_P$ ) como la diferencia entre la distancia G-F más grande y la más corta.  $D_P$  es cero si el poliedro es regular y se vuelve más grande cuanto mayor es la distorsión de la jaula. En el caso de la jaula H, se requieren dos índices para medir la deformación. El primer índice de deformación ( $D_H$ ) es análogo a  $D_P$ , y

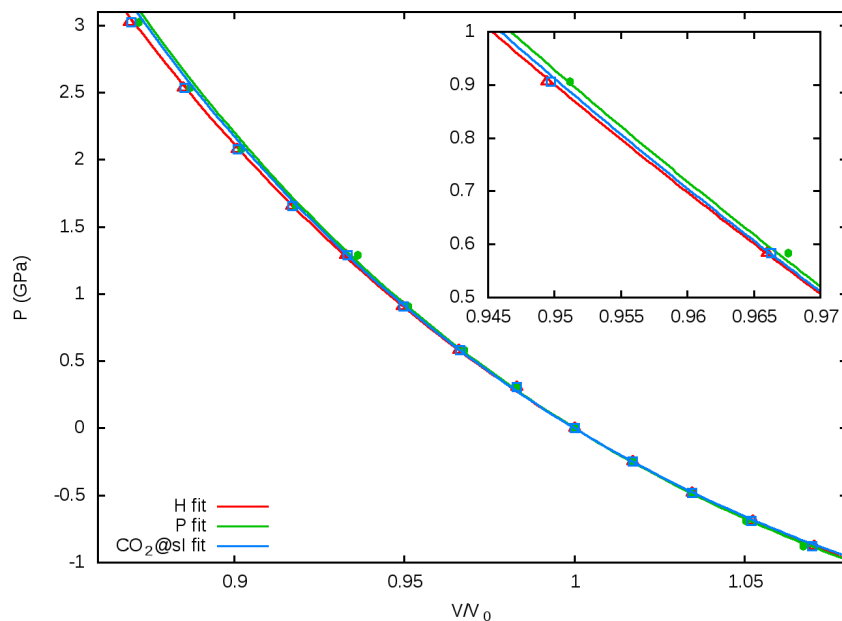


Figura 4.9 – EOS de Vinet y puntos calculados para la celdilla unidad y las cajas P y H. Se representan los volúmenes normalizados,  $V/V_0$ , con respecto a la presión,  $p$ .

se define de la misma manera excepto que utiliza las distancias a las doce caras pentagonales de la jaula H. El índice de inhomogeneidad ( $I_H$ ) es definido como la relación entre el promedio de las dos distancias G-F (hexagonal) y el promedio de las doce distancias G-F (pentagonal). Los valores por debajo de 1 indican formas achatadas de la caja H, mientras que si  $I_H$  es mayor que 1, entonces la jaula tiene una forma alargada. Los cambios de este índice con la presión están relacionados con una distorsión no homogénea de la jaula H.

En la Tabla 4.5, recogemos los valores calculados de estos índices para diferentes presiones en el clatrato vacío y completamente saturado.  $D_P$  y  $D_H$  son valores promediados sobre las dos jaulas ( $D_P$ ) y las seis jaulas ( $D_H$ ) de cada tipo. Comparando ambos sistemas a una presión dada, por ejemplo a  $p \sim 0$  GPa, vemos que en el caso del clatrato vacío los valores bajos de los índices  $D_P$  y  $D_H$  informan de la simetría regular de las jaulas. Sin embargo, bajo pequeñas presiones, las jaulas se ven afectadas por las moléculas huésped de  $\text{CO}_2$ , que conducen a distorsiones de jaula con valores de  $D_P$  ( $D_H$ ) que son más de diez veces (dos veces) mayores que los correspondientes valores en los clatratos vacíos, respec-

Vacío				Saturado			
$p(\text{GPa})$	$D_P$	$D_H$	$I_H$	$p(\text{GPa})$	$D_P$	$D_H$	$I_H$
3.60	0.0106	0.0663	0.8193	3.37	0.4035	0.3081	0.8184
3.01	0.0100	0.0679	0.8194	3.04	0.3688	0.2174	0.8188
2.53	0.0098	0.0675	0.8193	2.56	0.3457	0.1945	0.8188
2.07	0.0094	0.0671	0.8193	2.10	0.3366	0.1863	0.8188
1.73	0.0092	0.0634	0.8189	1.68	0.3172	0.1788	0.8188
1.33	0.0096	0.0633	0.8188	1.31	0.2561	0.1590	0.8191
0.97	0.0107	0.0633	0.8188	0.93	0.2543	0.1531	0.8190
0.65	0.0118	0.0635	0.8188	0.61	0.2297	0.1471	0.8190
0.36	0.0131	0.0639	0.8188	0.33	0.2061	0.1367	0.8189
0.10	0.0141	0.0640	0.8187	0.02	0.1936	0.1314	0.8189
-0.14	0.0152	0.0642	0.8187	-0.22	0.1815	0.1256	0.8189
-0.35	0.0164	0.0645	0.8187	-0.46	0.1708	0.1216	0.8189
-0.52	0.0167	0.0627	0.8185	-0.67	0.1626	0.1155	0.8188
-0.68	0.0150	0.0604	0.8183	-0.86	0.1536	0.1112	0.8187

Tabla 4.5 – Dependencia con la presión de los parámetros de deformación para el clatrato vacío y saturado de  $\text{CO}_2$  (ver el texto para el significado de los símbolos).  $D_P$  y  $D_H$  en Å.

tivamente. Estos valores de  $D_P$  y de  $D_H$  no proporcionan información sobre la isotropía estructural del clatrato ya que indican diferencias en distancias y no involucran ninguna dirección en el cristal. Observamos, por otro lado, que el índice de inhomogeneidad  $I_H$  permanece casi constante independientemente de si las jaulas H están vacías o completamente ocupadas. Este resultado está de acuerdo con el carácter homogéneo de las distorsiones inducidas por la presión discutidas anteriormente.

A pesar de que los índices  $D_P$  y  $D_H$  aumentan con la presión debido al hecho de que el espacio se reduce progresivamente, la planaridad de las jaulas H permanece más o menos constante con el índice  $I_H$  alrededor de 0.82. Por lo

tanto, las jaulas H muestran una forma similar (aplanada) en todo el rango de presión para clatratos vacíos y saturados. Esto significa que la distorsión relativa de las jaulas H a lo largo de los ejes  $a$  y  $c$  es casi despreciable. Podemos concluir que las distorsiones en el armazón de la red de agua son inducidas por las moléculas huésped o por la presión, pero la planaridad de las jaulas H es un rasgo característico de la estructura  $sI$ .

Nuestros resultados están de acuerdo con el factor de anisotropía de Zener  $A_Z$  calculado por Jendi *et al.* [? ].  $A_Z$  es una relación que implica las tres constantes elásticas de un cristal cúbico:  $A_Z = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$ , y su desviación frente a la unidad es una medida de la anisotropía elástica del sistema. Shimizu *et al.* [? ] notó que, aunque los polimorfos cúbicos de cristales moleculares como el  $\text{CO}_2$ -I,  $\text{H}_2\text{O}$ -VII,  $\text{SH}_2$  y  $\text{CH}_4$  muestran valores de  $A_Z$  entre 2 y 6, el valor experimental de este parámetro para la fase  $sI$  de  $\text{CH}_4@H_2O$  es alrededor de 1.2 en condiciones ambiente. Los valores calculados de Jendi *et al.* [? ] son 0.99 y 0.88 para el  $\text{CH}_4@H_2O$  y  $\text{CO}_2@H_2O$ , respectivamente. La isotropía elástica de la fase cúbica del hidrato clatrato se explica en términos de sus características estructurales peculiares [? ? ]. Nuestros resultados respaldan este comportamiento distintivo de la fase  $sI$ . El comportamiento isotrópico de esta estructura puede estar relacionada con el carácter no direccional de las débiles interacciones de tipo electrostático entre las moléculas huésped y las moléculas del armazón acuoso, y son discutidas más adelante.

### 4.2.6 Densidades

También podemos calcular la densidad de las estructuras con diferentes ocupaciones de moléculas de  $\text{CO}_2$  en las geometrías de equilibrio de la celda unidad. El clatrato vacío tiene una densidad de  $0,86 \text{ g/cm}^3$ , y el clatrato totalmente ocupado de  $1,24 \text{ g/cm}^3$ , con estructuras parcialmente llenas que muestran valores intermedios: una jaula H o P ocupada aumenta la densidad hasta  $0,91 \text{ g/cm}^3$  y cuando todas las jaulas H están ocupadas la densidad sube a  $1,15 \text{ g/cm}^3$ . En el caso de ocupación completa de las jaulas P, la densidad es  $0,95 \text{ g/cm}^3$ . Estas observaciones concuerdan con estudios previos [? ? ? ? ]. Como se ha mencio-

nado más arriba, los experimentos no encuentran una saturación total de todas las jaulas, con valores que oscilan entre 7,1 y 7,42 jaulas ocupadas por celda unitaria (de un total de 8) [? ]. El cambio de densidad relacionado con la ocupación de las jaulas es una de las contribuciones al cambio en la flotabilidad de estos hidratos [? ]. Las modificaciones inducidas por la presión podrían afectar críticamente a la distribución interna de materiales dentro de los objetos planetarios. Los efectos de esta influencia y del comportamiento bajo presión de varias fases de hielo y salmueras se muestran en la Ref. [? ], donde se propone una estructura alternativa de múltiples capas de Ganímedes. En nuestro caso, la densidad del hidrato clatrato de CO<sub>2</sub> totalmente ocupado es comparable a la del hielo V.

#### 4.2.7 Vibraciones

Hemos realizado cálculos de las frecuencias vibracionales de los modos normales de un agregado atómico en fase gaseosa consistente en dos jaulas adyacentes, una P y una H, tal y como se encuentran en el clatrato cristalino. Debido al gran número de átomos, (222 átomos, 660 modos de vibración), un análisis vibracional completo es difícil de llevar a cabo y tampoco conduce a una información relevante adicional respecto a la que se obtiene en las simulaciones que hemos llevado a cabo. Nosotros estamos interesados en los modos de tensión simétrica (SS) y antisimétrica (AS) de la molécula de CO<sub>2</sub> debido a su importancia en los estudios Raman e IR, respectivamente, de la fase cristalina *sI* del CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O. Estos modos locales de la molécula huésped son fáciles de identificar en nuestros cálculos. Obtenemos valores a presión cero de 1368 cm<sup>-1</sup> y 1358 cm<sup>-1</sup> para el modo SS en las jaulas P y H, respectivamente, siendo 2433 cm<sup>-1</sup> y 2422 cm<sup>-1</sup> los valores correspondientes para el modo AS. Tras comparar con nuestras frecuencias calculadas para la molécula libre, 1282 cm<sup>-1</sup> (SS) y 2283 cm<sup>-1</sup> (AS), observamos que las frecuencias de estas tensiones sufren un desplazamiento al azul debido al encapsulamiento de las moléculas en torno a ~ 80 cm<sup>-1</sup> para el modo SS y alrededor de ~ 150 cm<sup>-1</sup> para el modo AS. Este desplazamiento al azul es alrededor de 10 cm<sup>-1</sup> más alto en el caso de la jaula



P en comparación con la jaula H. Podemos interpretar estos resultados en términos de dos contribuciones. El efecto más fuerte se debe al confinamiento de la molécula huésped en la estructura *sI* cristalina. Este efecto se modula posteriormente con una corrección por el tamaño de la jaula. Cuanto menor es la jaula, mayor es la frecuencia de los modos SS y AS. La corrección del tamaño de la jaula es pequeña ya que, a pesar de que la diferencia en los volúmenes de las jaulas P y H es de más de  $60 \text{ \AA}^3$  (ver Tabla 4.4), el desplazamiento al azul es solo alrededor de  $10 \text{ cm}^{-1}$  más alto para la jaula P que para la jaula H.

Esta interpretación está respaldada por los efectos de presión calculados en las frecuencias SS y AS. El aumento de  $p$  hasta 2 GPa produce una reducción de volumen de aproximadamente  $15 \text{ \AA}^3$  y  $20 \text{ \AA}^3$  para las jaulas P y H, respectivamente (ver Figura 4.9). En el caso de la jaula pequeña (P), esta presión lleva a un desplazamiento al azul adicional de solo  $5 \text{ cm}^{-1}$  para la frecuencia del modo SS y alrededor de  $10 \text{ cm}^{-1}$  para el modo AS. Los valores correspondientes para la jaula H son más pequeños y los mismos para ambos modos ( $2 \text{ cm}^{-1}$ ). Hemos encontrado dificultades para comparar nuestros valores calculados con aquellos obtenidos experimentalmente porque en nuestros cálculos no podemos modelar la resonancia de Fermi que aparece cuando se mide el espectro Raman del  $\text{CO}_2$ , ya que éste tiene su origen en un efecto anarmónico. Sin embargo, si comparamos con los valores experimentales Raman del doblete formado alrededor de las frecuencias  $1278$  y  $1384 \text{ cm}^{-1}$  para el clatrato  $\text{CO}_2@H_2O$  [? ], encontramos un acuerdo razonable con nuestras frecuencias calculadas del modo SS en las jaulas P ( $1368 \text{ cm}^{-1}$ ) y H ( $1358 \text{ cm}^{-1}$ ).

También hemos evaluado la frecuencia de libración relacionada con la rotación impedida ortogonal al plano de rotación libre de la molécula de dióxido de carbono en la jaula H. La barrera energética para esta libración es de alrededor de  $3 \text{ kcal/mol}$  y la frecuencia asociada a esta libración es  $\nu = 45 \text{ cm}^{-1}$ . Si no nos equivocamos, este dato lo damos nosotros por primera vez y es consistente con la energía relativamente baja involucrada en la barrera rotacional. Pensamos que esta frecuencia y su intensidad podrían jugar el papel de sonda para detectar la existencia de clatratos de  $\text{CO}_2@H_2O$  en distintos ambientes incluidos

los de los objetos planetarios.

### 4.2.8 NCI

Para finalizar este apartado vamos a presentar los resultados de nuestro examen del tipo de interacciones y de la fuerza de las mismas entre la molécula huésped y la red de agua que actúa como anfitrión. Utilizamos de nuevo la herramienta computacional que detecta las interacciones no covalentes (NCI) [? ? ?]. En La Figura 4.10 mostramos dos representaciones diferentes de NCI. La primera contiene la isosuperficie de la función del gradiente reducido de la densidad (RDG)  $s = 0.5$  dentro de las jaulas P y H del cristal  $\text{CO}_2@H_2O$ . La segunda representación muestra cómo  $s$  cambia con el  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ . Los distintos colores de la isosuperficie siguen el código utilizado previamente para describir las interacciones no covalentes en los clatratos de metano: el rojo representa interacciones repulsivas, el azul representa interacciones atractivas y el verde representa fuerzas de dispersión.

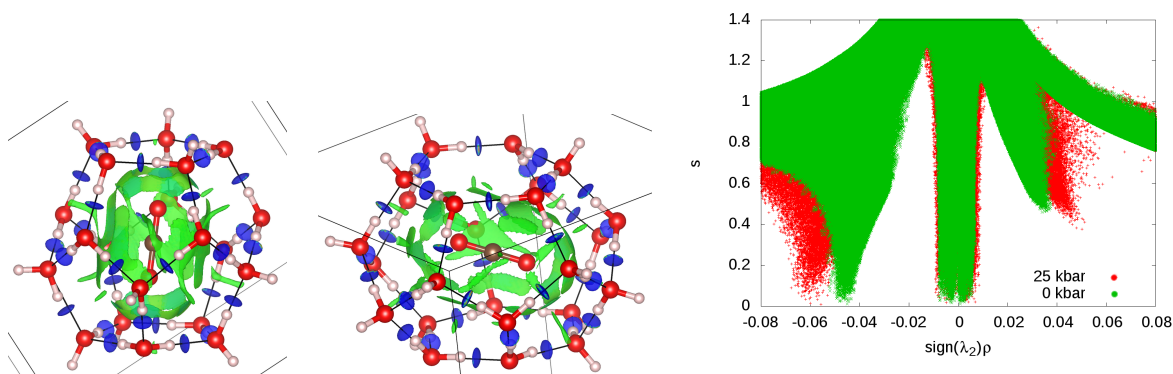


Figura 4.10 – Izquierda y centro: Isosuperficies de RDG ( $s = 0.5$ ). El color es determinado por el valor de la densidad multiplicado por el segundo valor propio ( $-0.03$  u.a. es azul y  $0.03$  u.a. es rojo). Se muestran la caja P (izquierda) y la caja H (centro), ambas en la orientación más estable de la molécula de  $\text{CO}_2$ . Derecha: dibujo de RDG frente a  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  para el cristal entero a dos presiones diferentes.

Como se esperaba, se encuentran enlaces de hidrógeno fuertes entre las mo-

léculas de agua, mientras que entre las moléculas huésped y el armazón acuoso el color verde revela interacciones de dispersión. A pesar de la linealidad de la molécula de dióxido de carbono, las áreas verdes se distribuyen por igual a su alrededor en la geometría de equilibrio, confirmando el carácter isotropo (no direccional) de la interacción. Hay que tener en cuenta que en la interacción electrostática con el armazón acuoso, el primer término del desarrollo multipolar en una molécula como el  $\text{CO}_2$  es debida al momento cuadrupolar. En la Figura 4.10 (derecha) vemos que el pico en  $-0.04$  u.a. asociado con la existencia de enlaces de H se desplaza hacia un valor absoluto más alto de  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  cuando la presión aumenta de 0 a 2.5 GPa. Esto significa que la fuerza de los enlaces de H aumentan en las estructuras del clatrato cuando se aplica presión. Al mismo tiempo, los dominios asociados a las interacciones de dispersión se hacen un poco más anchas. Esto indica que esos dominios están poblados por valores de densidad electrónica más altos. Dado que las interacciones dispersivas se han correlacionado con los volúmenes de las regiones NCI [? ], esta observación puede interpretarse como un aumento en la fuerza de las interacciones huésped-anfitrión. Además, nuestras simulaciones concluyen que no aparecen interacciones entre moléculas huésped alojadas en en diferentes jaulas.

## CAPÍTULO

### 5

# FASES DE ALTA PRESIÓN

En años recientes ha habido varias propuestas de posibles estructuras a las que el clatrato *sI* de CO<sub>2</sub> podría transitar al aumentar la presión. En este trabajo presentaremos el estudio que hemos llevado a cabo sobre las diferentes propuestas, centrándonos principalmente en la estructura termodinámicamente estable según nuestros cálculos y por tanto la candidata más probable. Las tres propuestas previas objeto de estudio podemos enumerarlas cronológicamente en la siguiente lista: (i) un hidrato similar al de la estructura MH-III de metano [? ], (ii) una estructura que previamente sólo había sido observada en la estructura C<sub>0</sub> del hidrato de hidrógeno [? ], y (iii) una posible alternativa similar a la C<sub>0</sub> que se encontró cercana en energía en estudios computacionales de los hidratos de H<sub>2</sub> [? ]. En todos estos casos la estructura del armazón acuoso ya no contiene cajas sino canales que atraviesan el sólido. A estas estructuras se las suele llamar no-clatrato o post-clatrato.

## 5.1 Estructuras post-clatrato

### 5.1.1 Estructuras estudiadas

En la Tabla 5.1 presentamos los parámetros de red optimizados para cada una de las estructuras estudiadas tanto en el sistema sin CO<sub>2</sub> como en el sistema con la máxima ocupación, en la que se alcanza una relación 1:2 entre moléculas de CO<sub>2</sub> y moléculas de agua. En el Apéndice A se recogen las posiciones optimizadas de todos los átomos para cada estructura. Para simplificar la notación, en esta sección llamaremos FIS<sub>A</sub> (de *Filled Ice Structure*) a la estructura derivada del hidrato MH-III [? ], FIS<sub>B</sub> o C<sub>0</sub> a la estructura derivada del hidrato C<sub>0</sub> del hidrógeno [? ], y FIS<sub>C</sub> o I<sub>h</sub>C<sub>0</sub> a la estructura derivada de la estructura I<sub>h</sub>-C<sub>0</sub> [? ].

Como se ve en la tabla, la estructura FIS<sub>A</sub> tiene una celda ortorrómbica, la FIS<sub>B</sub> una celda hexagonal y la FIS<sub>C</sub> es, de nuevo, ortorrómbica. A medida que se llenan con moléculas de CO<sub>2</sub> hasta su capacidad teórica máxima, se aprecian distorsiones en la geometría de las celdas respecto a su simetría ideal. Esto está relacionado con el efecto que produce la molécula de CO<sub>2</sub> sobre su entorno debido a su linealidad. La anisotropía del CO<sub>2</sub> se traslada, como hemos visto en la fase de baja presión, a la estructura donde se aloja. Dependiendo de la estructura, los parámetros de red sufren cambios más o menos drásticos al ir alojando al CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, en el caso de la estructura FIS<sub>A</sub>, inicialmente se produce una contracción similar a la que se encontraba en los clatratos de baja presión. Esta contracción es debida a la interacción atractiva de dispersión que establecen las moléculas del entramado de agua con las del huésped. Al ir introduciendo más moléculas de CO<sub>2</sub> llega un punto en el que los parámetros comienzan a aumentar debido a que ya no hay espacio suficiente y la estructura se debe expandir para poder acomodar adecuadamente todas las moléculas huésped.

En el caso de la estructura FIS<sub>B</sub>, el parámetro  $c$  crece de forma significativa en comparación con el parámetro  $a$ . Esto se debe a que el canal donde se acomodan las moléculas de CO<sub>2</sub> está orientado a lo largo del eje  $c$  de la celda unidad en una disposición helicoidal. Esto se puede ver más claramente en la Figura 5.1. Se han conectado los oxígenos de moléculas diferentes de CO<sub>2</sub> para

Estructura	$n_{H_2O}$	$n_{CO_2}$	$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$V (\text{Å}^3)$
Vacía FIS <sub>A</sub>	8	0	7,92	4,53	7,83	90°	90°	90°	280,7
1 CO <sub>2</sub> FIS <sub>A</sub>	8	1	8,61	4,45	7,49	88°	90°	90°	286,5
2 CO <sub>2</sub> FIS <sub>A</sub>	8	2	8,63	4,46	7,45	93°	90°	90°	286,3
3 CO <sub>2</sub> FIS <sub>A</sub>	8	3	9,05	4,64	7,59	92°	91°	97°	316,2
4 CO <sub>2</sub> FIS <sub>A</sub>	8	4	9,03	4,79	7,29	90°	90°	90°	315,3
Vacía FIS <sub>B</sub>	6	0	6,10	6,10	5,80	90°	90°	120°	187,3
1 CO <sub>2</sub> FIS <sub>B</sub>	6	1	6,08	6,06	5,97	95°	86°	119°	192,0
2 CO <sub>2</sub> FIS <sub>B</sub>	6	2	6,24	6,31	6,24	90°	91°	122°	208,7
3 CO <sub>2</sub> FIS <sub>B</sub>	6	3	6,55	6,55	7,25	90°	90°	120°	269,0
FIS <sub>B</sub> (Exp*)	6	1,69	6,2753	6,2753	6,2988	90°	90°	120°	214,8
Vacía FIS <sub>C</sub>	8	0	4,35	7,52	7,07	90°	90°	90°	231,0
1 CO <sub>2</sub> FIS <sub>C</sub>	8	1	4,50	8,23	6,85	85°	90°	90°	252,8
2 CO <sub>2</sub> FIS <sub>C</sub>	8	2	4,51	8,84	7,41	90°	92°	90°	295,0
3 CO <sub>2</sub> FIS <sub>C</sub>	8	3	4,58	9,76	7,19	87°	91°	93°	320,6
4 CO <sub>2</sub> FIS <sub>C</sub>	8	4	4,54	10,58	7,58	90°	92°	90°	363,8

\*Valor experimental tomado de Amos *et al.* [? ], T=260 K, P=0,4 GPa

Tabla 5.1 – Parámetros de red optimizados de las estructuras simuladas para el hidrato de CO<sub>2</sub> a alta presión, longitudes en Å.

orientar y marcar la organización helicoidal del canal.

También se observa una contracción inicial de los parámetros al introducir la primera molécula huésped debida a la interacción atractiva de dispersión que surge entre la molécula huésped y el armazón de moléculas de agua. La estructura FIS<sub>B</sub> sufre una deformación en sus ángulos importante que se vuelve a recuperar fácilmente al introducir más moléculas de CO<sub>2</sub>. Ésta es la estructura determinada por difracción de neutrones [? ] y aceptada actualmente como estructura experimental tras demostrarse un mejor ajuste a los datos experimentales de difracción que la estructura alternativa propuesta FIS<sub>A</sub>. Se puede ver que los parámetros de red están en buen acuerdo con la estructura con 2

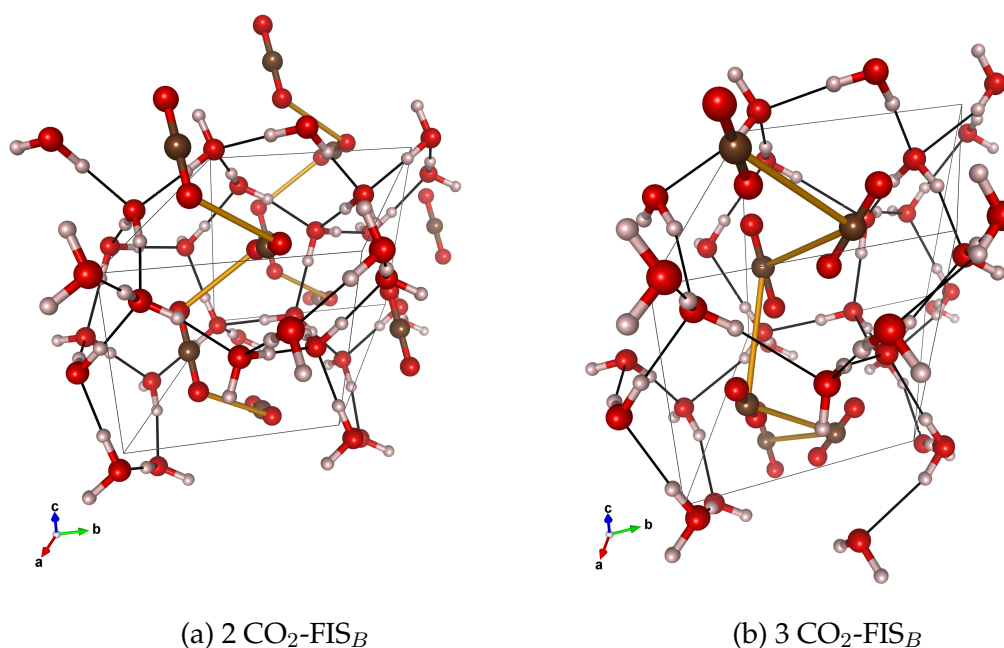


Figura 5.1 – Imágenes de la estructura FIS<sub>B</sub> destacando la organización con simetría helicoidal en el canal.

moléculas de CO<sub>2</sub> por celda unidad.

Por último, en la estructura FIS<sub>C</sub> el parámetro  $b$  crece de manera considerable, sufriendo un cambio de unos 3 Å según se alojan más moléculas de CO<sub>2</sub>. Además, en este caso no se aprecia contracción al introducir inicialmente la molécula huésped. Esto nos indica claramente que el entramado de moléculas de agua es más compacto en esta estructura que en los otros dos casos. La inclusión de moléculas huésped fuerza desde el comienzo una expansión de la estructura que conlleva una pérdida de estabilidad general del sistema. En la Figura 5.2 se presentan las celdas unidad de los sistemas optimizados.

Para las celdas ortorrómbicas, FIS<sub>A</sub> y FIS<sub>C</sub>, el número de moléculas de agua por celda unidad es 8 y el máximo número de moléculas huésped que se pueden alojar es 4. En el caso de la celda hexagonal (FIS<sub>B</sub>) el número de moléculas de agua por celda unidad es 6 y puede alojar hasta 3 moléculas huésped. También se puede observar cómo las tres estructuras ya no presentan cajas, como habíamos mencionado anteriormente, sino que tienen canales donde se pueden alojar las moléculas de CO<sub>2</sub>. En todos los casos las moléculas de CO<sub>2</sub> se sitúan

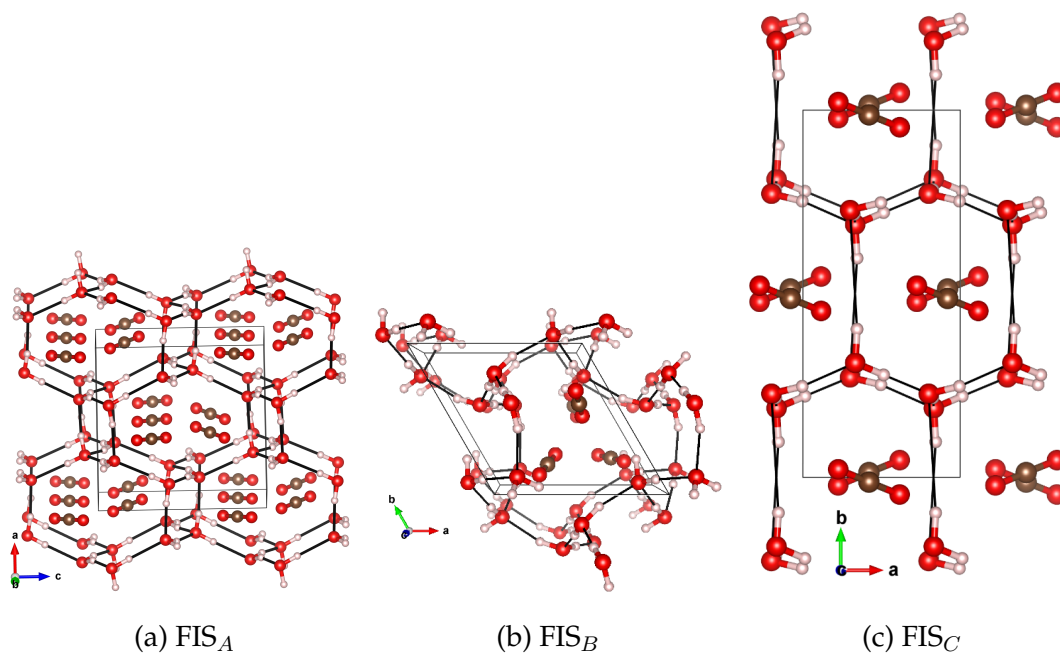


Figura 5.2 – Geometrías optimizadas de las posibles estructuras del hidrato de CO<sub>2</sub> a alta presión.

en una disposición oblicua unas respecto de otras cumpliendo la siguiente regla general: cuanto más espacio tengan en el canal más perpendiculares se orientarán unas respecto de las otras. Esta configuración recuerda a la organización que se produce en la estructura cúbica del hielo I de CO<sub>2</sub> y nos indica que está produciéndose cierta interacción entre las moléculas huésped. Esta situación no se daba en los clatratos de baja presión.

Las moléculas de agua se orientan siguiendo las reglas del hielo, con una geometría tetraédrica alrededor de los oxígenos con dos hidrógenos cerca unidos por enlaces covalentes y dos hidrógenos lejos unidos por puente de hidrógeno. Hay que tener en cuenta que, debido a las múltiples configuraciones posibles de las moléculas de agua, estos sistemas tienen desorden de protones. Para tener en cuenta estos efectos elegimos situar los protones en las posiciones que garantizaran un momento dipolar total de la celda nulo e intentando mantener en la medida de lo posible la simetría espacial de cada sistema. En el caso de la estructura FIS<sub>A</sub> se realizaron cálculos para encontrar la configuración de energía más baja de entre las estructuras que producían un momento dipolar nulo, ya



que la colocación de los hidrógenos producía una ruptura total de la simetría reduciéndola hasta P1. Para la estructura FIS<sub>B</sub> se eligió una simetría espacial que permitía colocar todos los hidrógenos sin desorden. El esqueleto de moléculas de agua de la estructura puede seguir la simetría espacial P3<sub>2</sub>, lo que anula el momento dipolar total de la celda. Al incluir las moléculas huésped, la estructura pierde la simetría puntual y ve reducido su grupo espacial al grupo P1. En el caso de la estructura FIS<sub>C</sub> partimos del estudio previo ya realizado para los hidratos de hidrógeno y utilizamos el esqueleto que ya había sido obtenido [? ], también con simetría P1.

Además de las estructuras completamente saturadas con moléculas huésped se estudiaron los posibles estados intermedios, en los que llenamos las estructuras parcialmente incluyendo moléculas de CO<sub>2</sub>, de una en una, hasta la saturación de cada sistema. Encontramos que la estructura de menor energía es la FIS<sub>B</sub>, que coincide con la determinación estructural más reciente de este sistema (ver [? ]). Los resultados que presentamos a continuación son los obtenidos en esta estructura FIS<sub>B</sub> que pasaremos a llamar estructura C<sub>0</sub>.

### 5.1.2 Ecuaciones de estado

Para extender el estudio de las diferentes ocupaciones de la estructura C<sub>0</sub> se obtuvo la ecuación de estado estática para el sistema vacío y con 1, 2 y 3 moléculas de CO<sub>2</sub> en su interior. Los ajustes se realizaron utilizando la ecuación de Vinet, para así poder comparar los parámetros de la EOS con los de las estructuras de baja presión. En la Tabla 5.2 se presentan los resultados para las diferentes ocupaciones.

Como se puede observar, al añadir moléculas huésped se produce una expansión del sistema debido al tamaño de las moléculas de CO<sub>2</sub>. Este efecto se vuelve mucho más acusado a medida que añadimos más moléculas al sistema. Además, se puede ver que el módulo de compresibilidad se encuentra en valores similares al de los clatratos de baja presión, siendo inferior en el caso de la estructura vacía y superior en el caso de ocupaciones parciales. En el caso de la saturación observamos una caída importante del valor del módulo de compre-

Estructura	$V_0(\text{Å}^3)$	$B_0$ (GPa)	$B_0$
$C_0$ vacía	1370.6	14.05	3.92
$C_0$ 1 $\text{CO}_2$	1399.1	17.55	2.04
$C_0$ 2 $\text{CO}_2$	1528.8	15.67	5.60
$C_0$ 3 $\text{CO}_2$	1969.8	9.86	6.77

Tabla 5.2 – Parámetros de EOS de Vinet para las diferentes ocupaciones de la estructura  $C_0$

sibilidad. Esto nos está indicando que en la situación de saturación el sistema está demasiado expandido y las interacciones de puente de hidrógeno se están debilitando rápidamente. Este hecho se verá más adelante, en la sección dedicada al estudio de la transición de fase, donde se encuentra que la estructura con 3 moléculas de  $\text{CO}_2$  es la menos favorable de todas.

El hecho de disponer de las ecuaciones de estado nos permite calcular la evolución de la densidad de los sistemas con la presión. En la Figura 5.3 se representa la densidad de los diferentes sistemas que hemos estudiado y los comparamos con el valor experimental encontrado en [? ]. En ese estudio los experimentos son de difracción de neutrones, por lo que los hidratos contienen agua deuterada. Para comparar con nuestros valores debemos calcular las densidades de las estructuras obtenidas en nuestras simulaciones teniendo en cuenta este hecho. De este modo, las masas de los sistemas se evalúan considerando átomos de deuterio en lugar de hidrógeno.

Se puede ver que el efecto de la sobre-expansión de la estructura con 3 moléculas de  $\text{CO}_2$  hace que sea menos densa que la estructura con dos moléculas de  $\text{CO}_2$ , lo que nos vuelve a indicar una estructura demasiado abierta. También incluimos los valores interpolados entre la estructura 1 y la 2, que darían la ocupación experimental de 1,69  $\text{CO}_2$  por celda unidad que encuentran en el estudio experimental Amos *et al.* [? ]. Se puede ver que hay un muy buen acuerdo entre nuestros resultados y los resultados experimentales.

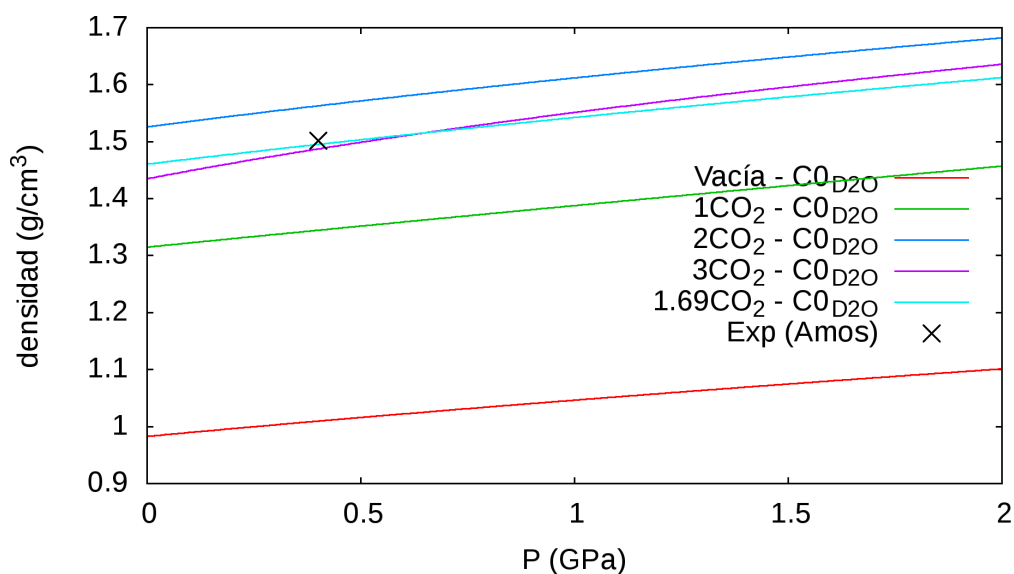


Figura 5.3 – Variación con la presión de la densidad de la estructura C<sub>0</sub> con diferentes grados de ocupación.

### 5.1.3 Traslación

Motivados por la presencia en la estructura C<sub>0</sub> de canales abiertos, decidimos estudiar la barrera energética asociada con el movimiento de una molécula de CO<sub>2</sub> a lo largo de los mismos. Como se puede observar en la Figura 5.4, la traslación tiene barreras energéticas muy pequeñas, lo que nos indica que en la fase C<sub>0</sub> las moléculas de CO<sub>2</sub> se pueden mover libremente a lo largo del eje *c* del cristal. El valor de la coordenada fraccionaria del carbono en el eje *c* se utiliza como abscisa en la representación. El estudio se realizó a diferentes presiones para comprobar si la compresión del sistema afectaba a las barreras energéticas. Se obtiene una variación mínima en las barreras energéticas entre la situación más y menos favorable, con valores de alrededor de 0,5 kcal/mol.

No obstante, el movimiento dentro del canal no es lineal con la dirección del eje *c*. La molécula de CO<sub>2</sub> se mueve siguiendo el eje helicoidal que rige la simetría de la estructura del esqueleto de moléculas de agua. En la Figura 5.5 se puede observar cómo la molécula de CO<sub>2</sub> va rotando alrededor del eje mientras avanza. Este comportamiento singular permitiría la difusión de CO<sub>2</sub> a través de una capa de este hidrato, con lo que incluso podría considerarse una barrera semipermeable para este tipo de gas.

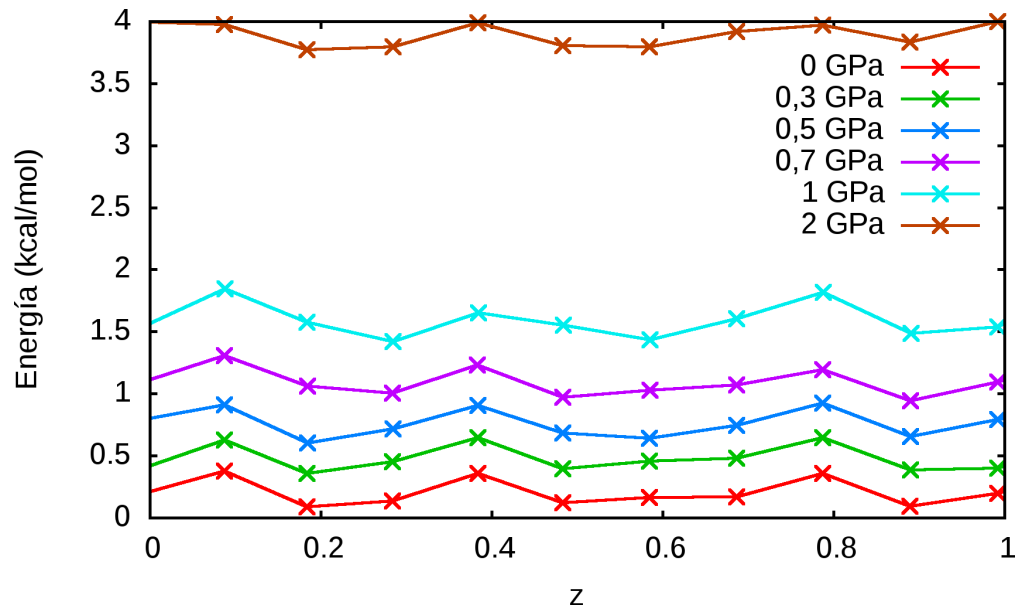


Figura 5.4 – Energías relativas del sistema según la posición del  $\text{CO}_2$  en el eje  $c$ .

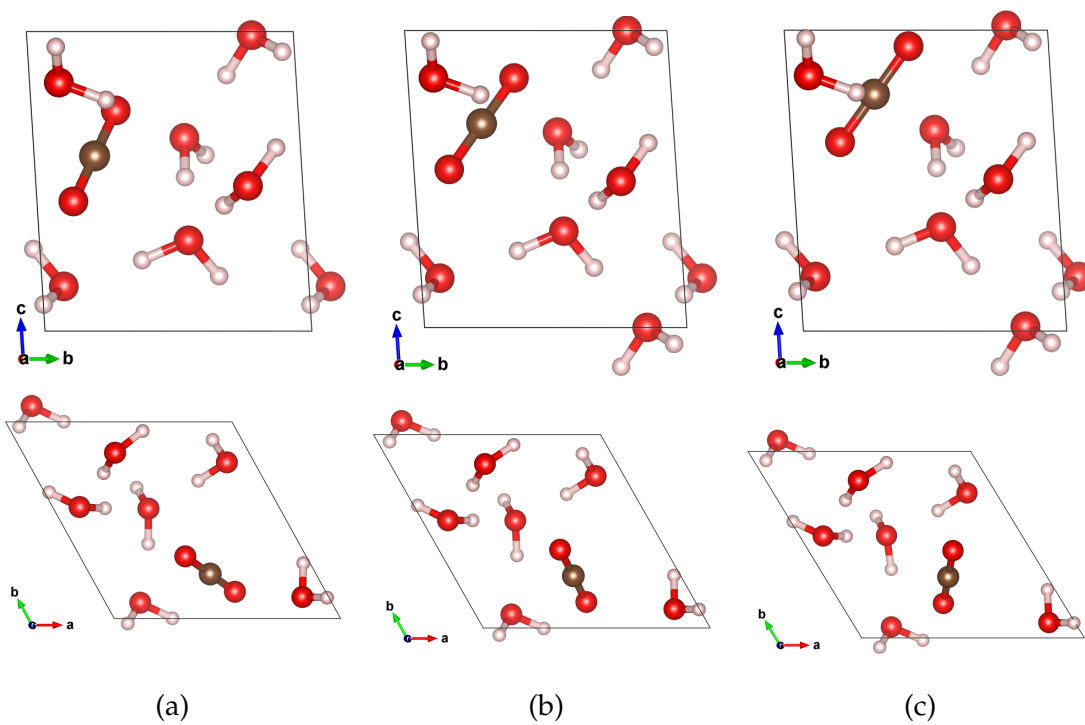


Figura 5.5 – Avance de la molécula de  $\text{CO}_2$  dentro del canal de la estructura  $\text{C}_0$

### 5.1.4 Vibraciones

Se presentan en este apartado las frecuencias vibracionales obtenidas del cálculo de los fonones cristalinos en el punto  $\Gamma$ . Los valores obtenidos se pue-

## 5.1. ESTRUCTURAS POST-CLATRATO

den relacionar directamente con las frecuencias vibracionales esperadas provenientes de medidas experimentales. En estos cálculos deben aparecer tres frecuencias con valor cercano a cero asociadas con los tres modos acústicos del cristal. La aparición de modos con frecuencias imaginarias nos permite identificar la existencia de inestabilidades dinámicas en la estructura. En la estructura  $C_0$  con 3  $CO_2$  ocurre esta situación, pues aparecen tres modos imaginarios. Este hecho está probablemente relacionado con los resultados comentados en secciones anteriores en las que destacábamos el tamaño de celda demasiado grande y la estructura abierta en exceso para este grado de ocupación. En los hidratos  $C_0$  con una y dos moléculas de  $CO_2$  se obtienen las frecuencias que se presentan en la Tabla 5.3

P(GPa)	1 $CO_2$ - $C_0$			2 $CO_2$ - $C_0$		
	0	0,5	1,0	0	0,5	1,0
TS $CO_2$	1315	1316	1317	1319-1321	1321-1323	1322-1324
TA $CO_2$	2330	2331	2334	2324-2353	2327-2357	2328-2359
F $H_2O$	1614-1691	1613-1693	1612-1695	1623-1686	1623-1689	1623-1692
T $H_2O$	3015-3349	2983-3333	2945-3314	3137-3400	3102-3380	3078-3367

TS=Tensión simétrica, TA=Tensión antisimétrica, F=Flexión, T= Tensión

Tabla 5.3 – Frecuencias calculadas en  $cm^{-1}$  de los modos característicos del agua y el  $CO_2$  en la estructura  $C_0$  con una y dos moléculas huésped.

Si nos fijamos primero en los modos de tensión de la molécula de  $CO_2$  podemos observar que hay una ligera dependencia con la presión con un desplazamiento al azul de los modos. Esto está relacionado con una compresión del enlace C=O que conlleva un aumento de su constante de fuerza. Otra observación que se puede realizar es que, en el caso de la tensión simétrica, se produce un incremento de la frecuencia al incluir una molécula más de  $CO_2$ . En el caso de la tensión antisimétrica ocurre un efecto de desdoblamiento de los modos, uno a un valor menor y otro a un valor superior, con un desplazamiento grande. Esto se puede relacionar con la interacción que se está produciendo entre las vi-

braciones de los modos, en el de baja frecuencia todos los oxígenos se mueven en la misma dirección, con lo que la distancia intermolecular se ve muy poco modificada y, por tanto, la frecuencia varía poco respecto del caso con una sola molécula de CO<sub>2</sub>. En el caso del modo de alta frecuencia el movimiento es en sentidos opuestos entre moléculas de CO<sub>2</sub> con lo que la distancia intermolecular variará mucho, creando una curva de energía potencial con una curvatura mayor y, por tanto, una frecuencia superior. Estos modos nos informan de la existencia de interacciones entre las moléculas huésped de la estructura.

Si pasamos a analizar los modos de vibración del agua, vemos que se reproduce un comportamiento observado en los clatratos de baja presión: al aumentar la presión los modos de tensión se ablandan debido a que estamos acercando las moléculas de agua unas a otras, produciéndose un aumento de la fuerza de los puentes de hidrógeno y un debilitamiento de los enlaces O-H covalentes. Observamos que al introducir una molécula de CO<sub>2</sub> en el sistema las frecuencias sufren un desplazamiento al azul. Esto se explica por el mismo razonamiento anterior. Al introducir una nueva molécula de CO<sub>2</sub> el volumen de la celda aumenta, como habíamos visto en secciones anteriores, por lo que las moléculas de agua se alejan unas de otras debilitando así los puentes de hidrógeno intermoleculares. Esto hace que los enlaces covalentes de las moléculas de agua se refuercen, aumentando de esta manera su frecuencia.

### 5.1.5 NCI

Como caracterización final de la estructura incluimos los resultados del estudio de interacciones no covalentes (NCI) con el método del gradiente reducido de la densidad. En la Figura 5.6 se presentan las imágenes de la celda con 1 y 2 moléculas de CO<sub>2</sub> y en la Figura 5.7 se presentan las gráficas en dos dimensiones del valor del gradiente reducido de la densidad ( $s$ ) en función de  $sign(\lambda_2)\rho$  variando parámetros, como la ocupación o la presión.

En la figura se representan las interacciones atractivas de color azul, las repulsivas de color rojo y las interacciones de dispersión de color verde. En el caso del sistema con 2 moléculas de CO<sub>2</sub> se ha incluido un conector de color naranja

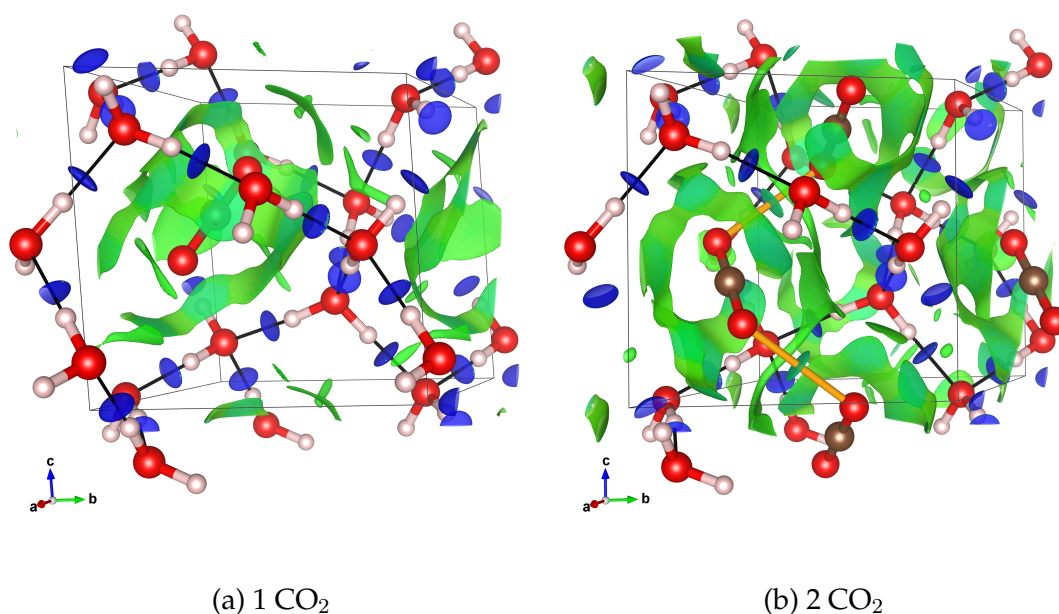


Figura 5.6 – Isosuperficies a valor de  $s = 0,5$ .  $sign(\lambda_2)\rho$  varía entre  $-0,03$  u.a. (azul) y  $0,03$  u.a. (rojo).

que une los oxígenos extremos entre moléculas diferentes de  $\text{CO}_2$ . De forma similar a los anteriores sistemas, vemos que encontramos puentes de hidrógeno atractivos entre las moléculas de agua. Se aprecian interacciones de dispersión a lo largo de toda la zona de contacto entre la molécula de  $\text{CO}_2$  y el agua, que desaparecen en la zona donde continúa el canal, lo que nos indica por dónde se está produciendo el contacto entre la molécula huésped y el anfitrión. En el caso del sistema con dos moléculas de  $\text{CO}_2$  por celda unidad podemos observar cómo con las dos moléculas es suficiente para entrar en contacto con todo el entramado de aguas que forman el canal y, además, se encuentra una interacción directa entre moléculas de  $\text{CO}_2$  que no se había visto en los sistemas de baja presión. Esta interacción, que aparece representada como un círculo a mitad de camino entre los oxígenos de dos moléculas distintas de  $\text{CO}_2$ , se cataloga también como de tipo dispersivo, por lo que se puede decir que las moléculas huésped están en contacto directo entre ellas, llenando de forma efectiva el canal. Esta interacción se hace notar en los cálculos de frecuencias anteriormente presentados donde, analizando las variaciones de las frecuencias de las tensiones simétricas

y antisimétricas se podía deducir el contacto entre las dos moléculas huésped.

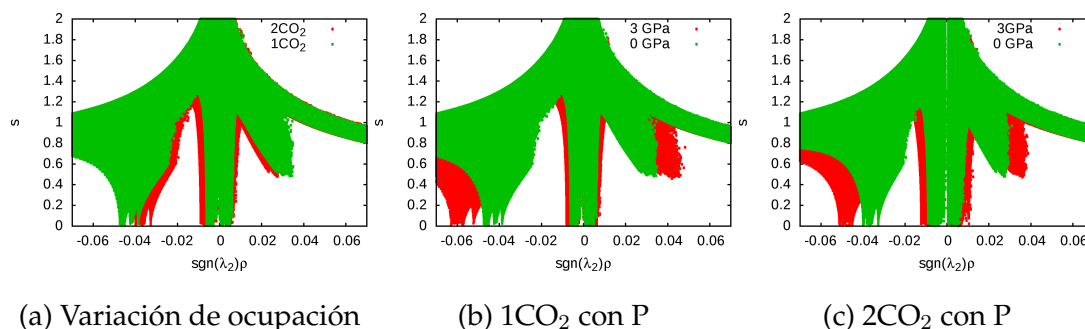


Figura 5.7 – Representaciones en 2D de  $s$  frente a  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ .

Si nos fijamos ahora en las gráficas de  $s$  vs.  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  podemos ver los picos de las principales interacciones. A un valor negativo alrededor de  $-0,04$  u.a. encontramos el pico de los puentes de hidrógeno y alrededor de  $0$  encontramos los picos de las interacciones de dispersión. En la primera gráfica estudiamos la variación de los picos con la ocupación. Al añadir una molécula más de  $\text{CO}_2$  el entramado debe separarse ligeramente y, por lo tanto, los enlaces de hidrógeno se debilitarán al estar las moléculas de agua más separadas entre ellas. Este hecho que también encontramos aquí se había podido razonar al analizar las frecuencias, por lo que este estudio de NCI nos sirve para confirmar las hipótesis que teníamos. De forma análoga podemos interpretar el comportamiento de la presión. Al aumentar la presión se reducen las distancias interatómicas. En el caso del agua al aumentar la presión vemos un desplazamiento del pico de la interacción de puente de hidrógeno a valores más negativos, y por lo tanto a mayores valores de densidad absolutos. Esto refleja la formación de puentes de hidrógeno más fuertes. En este marco, se puede inferir que las moléculas de  $\text{CO}_2$  añadidas a la estructura tienen un efecto de *presión negativa* sobre el entramado de moléculas de agua.

En el caso de las interacciones de dispersión no se aprecia un cambio notable con la presión más allá de un ensanchamiento de la zona de las interacciones de dispersión. Esto se puede relacionar (ver [? ]) con un aumento de la fuerza de las interacciones de tipo dispersión entre las moléculas huésped y el armazón de moléculas de agua. Aún así, en el caso de la comparación entre ocupaciones



diferentes, vemos que al incluir otra molécula de  $\text{CO}_2$  la zona de los picos de dispersión se ensancha, debido al aumento de fuerzas de dispersión causado por un mayor contacto intermolecular en toda la estructura.

## 5.2 Transición de fase inducida por presión

Una vez encontradas y caracterizadas las estructuras de los hidratos de  $\text{CO}_2$  se puede pasar a realizar un estudio de la posible transición de fase inducida por presión que puede ocurrir entre ellas. Para ello, debido a que cada estructura tiene un ratio  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  diferente, se debe obtener la ecuación de estado del hielo de  $\text{CO}_2$  para poder ajustar las ecuaciones químicas asociadas a las transformaciones. A diferencia de los cálculos de los clatratos de baja presión, donde asumimos que el  $\text{CO}_2$  era una gas, aquí asumiremos que el  $\text{CO}_2$  se encuentra en fase sólida debido a que estamos en un rango de presiones mayores y la forma termodinámica estable será la del hielo carbónico. Este hielo cristaliza a presiones moderadas en una estructura cúbica de simetría Pa-3. Tras la optimización geométrica de la celda obtuvimos un parámetro de red  $a = 5,572 \text{ \AA}$ . Los carbonos ocupan la posición de Wyckoff 4a (0,0,0) y los oxígenos las posiciones 8c (x,x,x)  $x=0,1212$ . Estos resultados están en buen acuerdo con los datos experimentales [?].

El procedimiento seguido para la obtención de la EOS del hielo de  $\text{CO}_2$  es igual que el seguido para las EOS de los demás sistemas. Realizamos los cálculos con el mismo nivel metodológico que en los casos anteriores y utilizamos la ecuación de Vinet. En la Tabla 5.4 incluimos, a modo de resumen, todos los parámetros de las EOS de Vinet que están involucradas en los estudios de la transición de fase.

El potencial termodinámico que nos indica a presión y temperatura constantes la estabilidad de los sistemas es  $G = H - TS$ . Como estamos en la aproximación estática, en nuestro caso el potencial termodinámico que nos indicará la estabilidad es  $H = U + PV$ .  $U$  es la energía interna del sistema que estudiamos y que nosotros definimos como el valor de la energía electrónica del sistema a

Fase	$V_0$	$B_0(\text{GPa})$	$B'_0$
Hielo $\text{CO}_2$	1220.1	8.09	7.48
8 $\text{CO}_2$ -sI	1577.9	15.42	5.59
0 $\text{CO}_2$ - $\text{C}_0$	1370.6	14.05	3.92
1 $\text{CO}_2$ - $\text{C}_0$	1399.1	17.55	2.04
2 $\text{CO}_2$ - $\text{C}_0$	1528.8	15.67	5.60

Tabla 5.4 – Resumen de los parámetros de las EOS de Vinet de las diferentes estructuras involucradas en la transición de fase a alta presión.

cada  $V$  obtenida en los cálculos.  $P$  y  $V$  están relacionadas por la EOS que hemos calculado por lo que podemos obtener los valores de  $H$  en el rango de presiones que nos interese. En este caso estudiaremos el rango que va de 0 a 2 GPa, rango que está bien descrito por las EOS obtenidas.

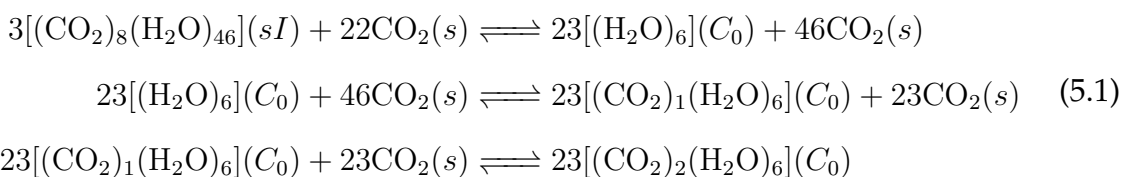
El cálculo de las variaciones de entalpía entre las posibles transiciones se obtiene a partir de las reacciones químicas asociadas. Esto requiere que encontremos los coeficientes estequiométricos que relacionan unas fases con otras. Con el objetivo de obtener los coeficientes estequiométricos calculamos el mínimo común múltiplo (mcm) del número de moléculas de agua entre las diferentes estructuras estudiadas. Estos cálculos se resumen en la Tabla 5.5.

Fase	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{CO}_2}$	Factor	$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{mcm}}$	$n_{\text{CO}_2}^{\text{mcm}}$	$\Delta\text{CO}_2$
sI	46	8	3	138	24	22
0 $\text{CO}_2$ - $\text{C}_0$	6	0	23	138	0	46
1 $\text{CO}_2$ - $\text{C}_0$	6	1	23	138	23	23
2 $\text{CO}_2$ - $\text{C}_0$	6	2	23	138	46	0

Tabla 5.5 – Relaciones estequiométricas entre las fases involucradas

Los factores obtenidos nos permiten relacionar las estructuras calculando cuántos moles de cada fase están involucrados y cuántos moles de  $\text{CO}_2$  en fase hielo hay que incluir en el proceso a igualdad de moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . Una vez encontrados los coeficientes estequiométricos para cada fase podemos escribir las

ecuaciones químicas de los posibles equilibrios de fase:



Donde vemos que combinando las ecuaciones anteriores podemos escribir cualquier equilibrio presente entre las diferentes fases. Por lo tanto, podemos definir la entalpía de cada una de las mezclas a cada lado de la ecuación. Para simplificar la notación definiremos las entalpías de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 3[(\text{CO}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_{46}](sI) + 22\text{CO}_2(s) &\Rightarrow H_{SI} = 3H_{sI} + \frac{22}{4}H_{CO_2} \\
 23[(\text{H}_2\text{O})_6](C_0) + 46\text{CO}_2(s) &\Rightarrow H_{C0} = 23H_{0CO_2-C_0} + \frac{46}{4}H_{CO_2} \\
 23[(\text{CO}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_6](C_0) + 23\text{CO}_2(s) &\Rightarrow H_{C1} = 23H_{1CO_2-C_0} + \frac{23}{4}H_{CO_2} \\
 23[(\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_6](C_0) &\Rightarrow H_{C2} = 23H_{2CO_2-C_0}
 \end{aligned} \quad (5.2)$$

donde  $H_x$  es la entalpía obtenida con la ecuación de estado de cada sistema. En el caso del hielo de  $\text{CO}_2$ , cuya entalpía se escribe como  $H_{CO_2}$ , y que dividimos por cuatro ya que tenemos 4 moléculas de  $\text{CO}_2$  por celda unidad de la estructura del hielo carbónico. Para simplificar, definimos la nomenclatura  $C_0$  para el hidrato  $C_0$  vacío y  $C_1$  y  $C_2$  para el el hidrato  $C_0$  con 1 y dos moléculas de  $\text{CO}_2$  en su interior, respectivamente.

Por último, para observar con más facilidad las posibles transiciones de fase decidimos elegir como cero de entalpía a todas las presiones la entalpía de la fase de baja presión,  $H_{SI}$ . Todas las entalpías obtenidas se reducen por esta cantidad. Además normalizamos los valores para expresarlos por mol de agua dividiendo por 138. Finalmente las entalpías quedan redefinidas, en kcal/mol $_{H_2O}$ , como:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{SI} = 0 \quad ; \quad \Delta H_{C0} &= \frac{H_{C0} - H_{SI}}{138} \\
 \Delta H_{C1} = \frac{H_{C1} - H_{SI}}{138} \quad ; \quad \Delta H_{C2} &= \frac{H_{C2} - H_{SI}}{138}
 \end{aligned} \quad (5.3)$$

Una vez obtenidas las relaciones, éstas pueden dibujarse en función de la presión lo que nos permite encontrar la fase estable a cada presión. En la Figura

5.8 se pueden ver las variaciones con la presión de las entalpías de tres sistemas diferentes.

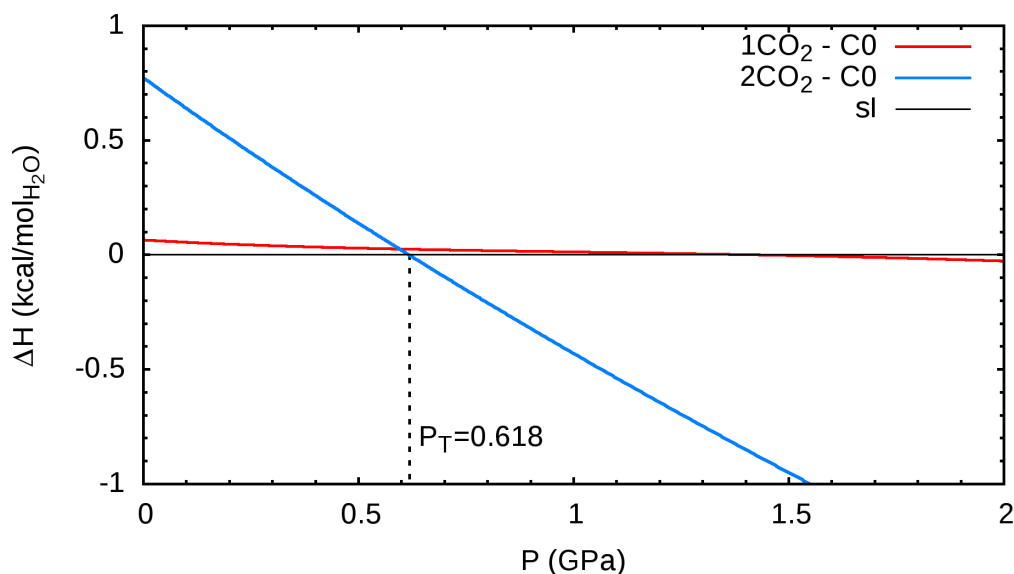


Figura 5.8 – Entalpía frente a presión para los sistemas involucrados en la transición de fase inducida por presión en los hidratos de CO<sub>2</sub>.

En la figura no ha sido incluida la curva del hidrato vacío ya que tiene una energía superior a los demás hidratos y no aporta información extra. Podemos ver cómo la estructura  $C_0$  con 2 moléculas de CO<sub>2</sub> se vuelve más favorable que el clatrato  $sI$  de baja presión a una presión de transición  $P_T = 0,618$  GPa. Este valor está de acuerdo con anteriores resultados experimentales [4, 15] que observan la transición de fase alrededor de 0,7 GPa. Esta diferencia puede estar relacionada con la histéresis asociada a las transiciones de fase en sólidos.

Observando la curva de la estructura  $C_0$  con 1 CO<sub>2</sub> podemos ver que se encuentra siempre muy cercana en energía. Obtenemos una menor entalpía que la fase  $sI$  por encima de 1,4 GPa. Esta cercanía en la estabilidad y su gran parecido a la fase con dos moléculas de CO<sub>2</sub> puede ayudarnos a plantear un escenario en el que se podría transitar a la fase de alta presión en un ciclo de compresión y al realizar la expansión no volver a la fase  $sI$  si no mantenerse en la fase  $C_0$  pero liberando parte del CO<sub>2</sub> contenido en su estructura. Hemos probado en secciones anteriores que las moléculas de CO<sub>2</sub> tienen capacidad de difusión sin mucha dificultad a través de los canales de la estructura  $C_0$ . Se puede comprender ahora

perfectamente la posible existencia de estructuras intermedias que dan valores de ocupación parciales, como los de Amos *et al.* [? ]. Es razonable plantear que la situación real será una en la que hay un gran desorden estructural de las moléculas de CO<sub>2</sub> moviéndose cuasi-libremente a lo largo del canal.

## Bibliografía

- [] Loveday, J. S.; Nelmes, R. J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 937.
- [] Kirchner, M. T.; Boese, R.; Billups, W. E.; Norman, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9407.
- [] Marion, A.; Monard, G.; Ruiz-López, M. F.; Ingrosso, F. *The Journal of chemical physics* **2014**, *141*, 07B615\_1.
- [] Martin Pendas, A.; Costales, A.; Blanco, M. A.; Recio, J. M.; Luaña, V. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 13970.
- [] Recio, J. M.; Franco, R.; Martin Pendas, A.; Blanco, M. A.; Pueyo, L.; Pandey, R. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 184101.
- [] Armstrong, A.; Boto, R. A.; Dingwall, P.; Contreras-Garcia, J.; Harvey, M. J.; Mason, N.; Rzepa, H. S. *Chem. Science* **2014**, *5*, 2057.
- [] Henning, R. W.; Schultz, A. J.; Thieu, V.; Halpern, Y. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 5066–5071.
- [] Udachin, K. A.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4200–4204.
- [] Herzberg, G. *New York: Van Nostrand, Reinhold, 1966* **1966**,
- [] Kuhs, W.; Lehmann, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 4312–4313.
- [] Falenty, A.; Hansen, T. C.; Kuhs, W. F. *Nature* **2014**, *516*, 231.

- [] Izquierdo-Ruiz, F.; Otero-de-la Roza, A.; Contreras-García, J.; Menéndez, J.; Prieto-Ballesteros, O.; Recio, J. *High Pressure Research* **2015**, *35*, 49–56.
- [] Jendi, Z. M.; Rey, A. D.; Servio, P. *Molecular Simulation* **2015**, *41*, 572–579.
- [] Shimizu, H.; Kumazaki, T.; Kume, T.; Sasaki, S. *Physical Review B* **2002**, *65*, 212102.
- [] Izquierdo-Ruiz, F.; Méndez, A. S. J.; Recio, J. M.; Prieto-Ballesteros, O. High Pressure Phases of Gas Clathrate Hydrates and their Impact to the habitability of the icy moons. *Astrobiology Science Conference*. 2015.
- [] Takeya, S.; Udachin, K. A.; Moudrakovski, I. L.; Susilo, R.; Ripmeester, J. A. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *132*, 524–531.
- [] Tulk, C. A.; Machida, S.; Klug, D. D.; Lu, H.; Guthrie, M.; Molaison, J. J. *The Journal of chemical physics* **2014**, *141*, 174503.
- [] Vance, S.; Bouffard, M.; Choukroun, M.; Sotin, C. *Planetary and Space Science* **2014**, *96*, 62–70.
- [] Ikeda, T.; Mae, S.; Uchida, T. *The Journal of chemical physics* **1998**, *108*, 1352–1359.
- [] Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sanchez, P.; Contreras-Garcia, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. J. *Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498.
- [] Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J.-P.; Beratan, D. N.; Yang, W. J. *Chemp. Theory Comput.* **2011**, *7*, 625.
- [] Otero-de-la Roza, A.; Johnson, E. R.; Luaña, V. *Comp. Phys. Comm.* **2014**, *185*, 1007.
- [] Contreras-García, J.; Boto, R. A.; Izquierdo-Ruiz, F.; Reva, I.; Woller, T.; Alonso, M. *Theoretical Chemistry Accounts* **2016**, *135*, 242.

- [] Amos, D. M.; Donnelly, M.-E.; Teeratchanan, P.; Bull, C. L.; Falenty, A.; Kuhs, W. F.; Hermann, A.; Loveday, J. S. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 4295–4299.
- [] Qian, G.-R.; Lyakhov, A. O.; Zhu, Q.; Oganov, A. R.; Dong, X. *Scientific reports* **2014**, *4*, 5606.
- [] Simon, A.; Peters, K. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1980**, *36*, 2750–2751.
- [4] Bollengier, O.; Choukroun, M.; Grasset, O.; Le Menn, E.; Bellino, G.; Morizet, Y.; Bezacier, L.; Oancea, A.; Taffin, C.; Tobie, G. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2013**, *119*, 322–339.
- [15] Hirai, H.; Komatsu, K.; Honda, M.; Kawamura, T.; Yamamoto, Y.; Yagi, T. *The Journal of chemical physics* **2010**, *133*, 124511.

## CAPÍTULO

### 6

# APROXIMACIÓN EXPERIMENTAL EN CONDICIONES DE ALTA PRESIÓN

En este capítulo se describen los experimentos realizados con el nuevo equipamiento diseñado variando las condiciones termodinámicas y utilizando diferentes mezclas.

Para comprobar la resistencia del zafiro y la cámara en diferentes condiciones experimentales, como ya describimos en el Capítulo 3, se realizaron ensayos preliminares con una carga en la que sólo se incluía agua. Al estudiar este sistema sencillo, se pudieron minimizar posibles fuentes de fallos. Una vez examinadas las posibilidades de medición, pasamos a estudiar mezclas de dióxido de carbono y agua, sistemas más complejos y con más interés para los objetivos de nuestra tesis.



### 6.1 Control experimental con agua pura

Los ensayos con agua se realizaron de modo progresivo en una serie de ciclos experimentales en los que se mantuvo la cámara a temperatura ambiente o ligeramente por encima (aproximadamente alrededor de 300 K) para asegurarnos que la muestra no sufría transiciones de fase en el régimen de altas presiones.

Como la resistencia del zafiro no estaba garantizada, se fue variando la presión poco a poco de forma paulatina, primero simplemente con el compresor hasta 0,250 GPa y posteriormente ya con el intensificador. Las presiones máximas alcanzadas estaban limitadas en cada ciclo por la aparición de fugas en el sistema debidas al asentamiento incorrecto de alguna de las piezas. Así, las presiones alcanzadas fueron incrementándose hasta alcanzar la presión máxima registrada en la cámara de 0,900 GPa, medida con el sensor de presión conectado a la VHPPC. Para ilustrar la velocidad a la que el sistema es capaz de equilibrar la presión se representa en la Figura 6.1 la presión registrada por el sensor en función del tiempo. La existencia de tramos verticales nos informa sobre la estabilización casi instantánea de la presión en el sistema. En este caso los saltos de presión realizados fueron de 50 en 50 MPa hasta unos 0,850 GPa de presión máxima.

Estos experimentos aseguraron que el zafiro resiste perfectamente en el rango de presiones 0–0,900 GPa sin que se produzca ningún tipo de fuga entorno a la ventana óptica. Estos resultados confirman la capacidad de uso de este material en esta configuración como ventana óptica. Como mejora introducida tras las observaciones de los primeros experimentos se decidió proteger el contacto entre zafiro y cámara, que inicialmente era cristal-metal, con una capa de Teflón debido a que en caso de necesitar retirar el zafiro o cambiarlo el proceso de desmontaje producía la rotura del cristal. El Teflón incluido en los experimentos posteriores no influyó negativamente en ningún aspecto y permite el montaje y desmontaje de los zafiros con un riesgo reducido de rotura.

Como demostración de la funcionalidad de la ventana óptica se tomaron

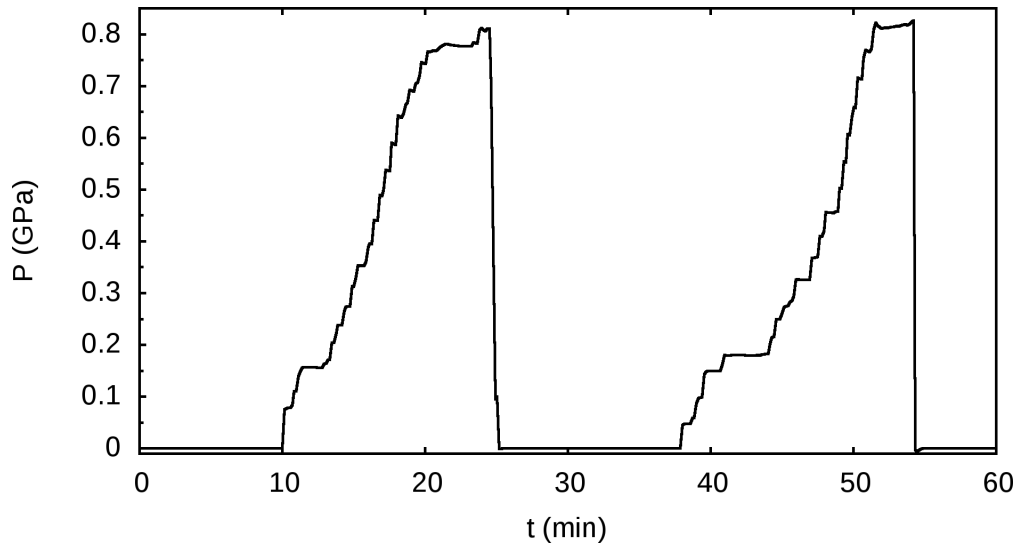


Figura 6.1 – Valores registrados por el sensor de presión en una de las pruebas experimentales con agua

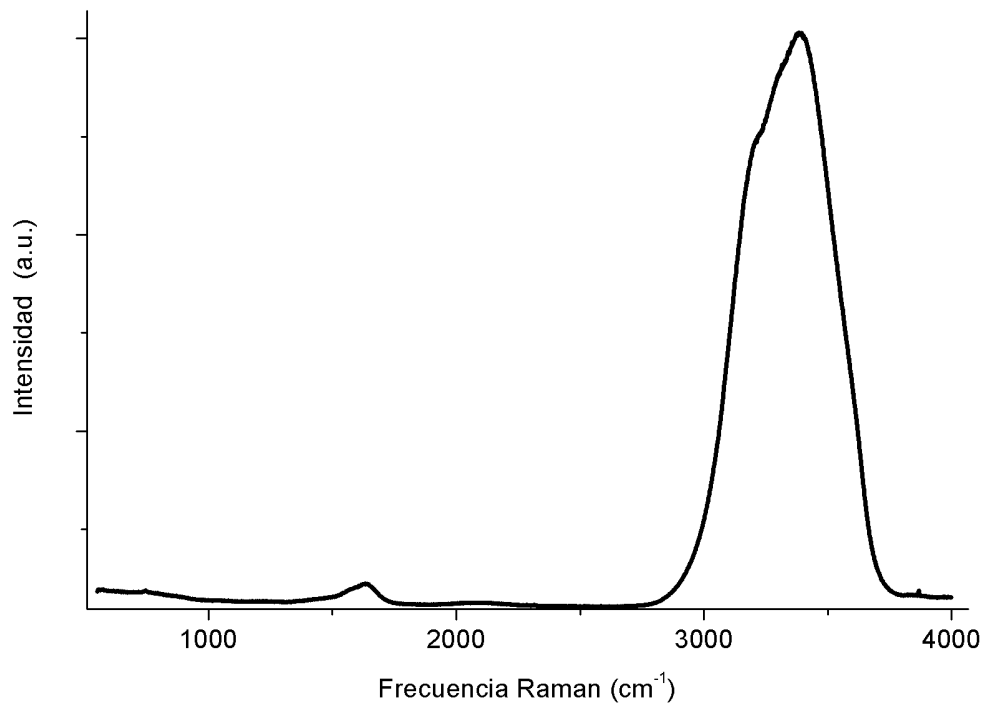


Figura 6.2 – Espectro Raman del agua a 0,800 GPa y 292 K

espectros del agua pura a altas presiones. En la Figura 6.2 se incluye uno de estos espectros, donde se aprecia la banda de flexión del agua alrededor de los  $1600 \text{ cm}^{-1}$  y la banda de las tensiones alrededor de los  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .

## 6.2 Mezclas de agua y dióxido de carbono

En el caso de las cargas con mezclas de agua y gas el procedimiento es más complejo debido a que se tienen que manejar dos sustancias en dos estados de agregación diferentes. En el Capítulo 3 se trataron distintos procedimientos de carga para las mezclas. Uno de ellos implicaba mantener la cámara cerrada todo el tiempo y realizar el procedimiento de mezcla y disolución del  $\text{CO}_2$  por contacto directo del gas con el líquido. Éste procedimiento es bastante lento y no asegura cantidades adecuadas de  $\text{CO}_2$  disuelto para llevar a cabo los experimentos. Un procedimiento alternativo implica la apertura de la cámara, la precarga de una cierta cantidad de hielo picado en su interior (previamente enfriada a una temperatura alrededor de 273 K) y luego la introducción del  $\text{CO}_2$  en estado gaseoso. Este procedimiento asegura una buena mezcla de los dos componentes. Este es el método que decidimos utilizar. Tras la preparación de la mezcla, el proceso continúa equilibrando la cámara a unos 270 K durante un día. El resultado final es la muestra sólida objeto de nuestras medidas experimentales en diferentes condiciones termodinámicas. Se formó aquí la fase *sI* del clatrato de  $\text{CO}_2$  sobre la que llevamos a cabo medidas espectroscópicas en el rango de presión hasta el límite en el que la cámara es operativa. La respuesta a la presión de la mezcla clatrato-agua- $\text{CO}_2$  se puede seguir visualmente en las imágenes de la Figura 6.3.

Se presentan imágenes externas de la cámara en diferentes situaciones tomadas a medida que aumentamos la presión con el intensificador. En primer lugar se puede ver una imagen (Figura 6.3.a,  $P = 3$  MPa,  $T = 272$  K) en la que en la ventana aparece en contacto una burbuja de  $\text{CO}_2$  con el agua. Tras dejar la cámara reposar durante un día encontramos en la VHPPC el sistema congelado (Figura 6.3.b). La disminución ligera de la presión hasta  $P = 2,5$  MPa (ver Figura 6.4 en  $t = 0$  h) es un indicativo de la formación de un compuesto de inclusión en el que parte del gas se ha alojado dentro de la estructura de agua. Tras el análisis de las medidas Raman (ver el siguiente apartado) se confirma la presencia de clatrato de  $\text{CO}_2$ . Al aumentar la presión con el intensificador ( $0,2 < t < 5,5$

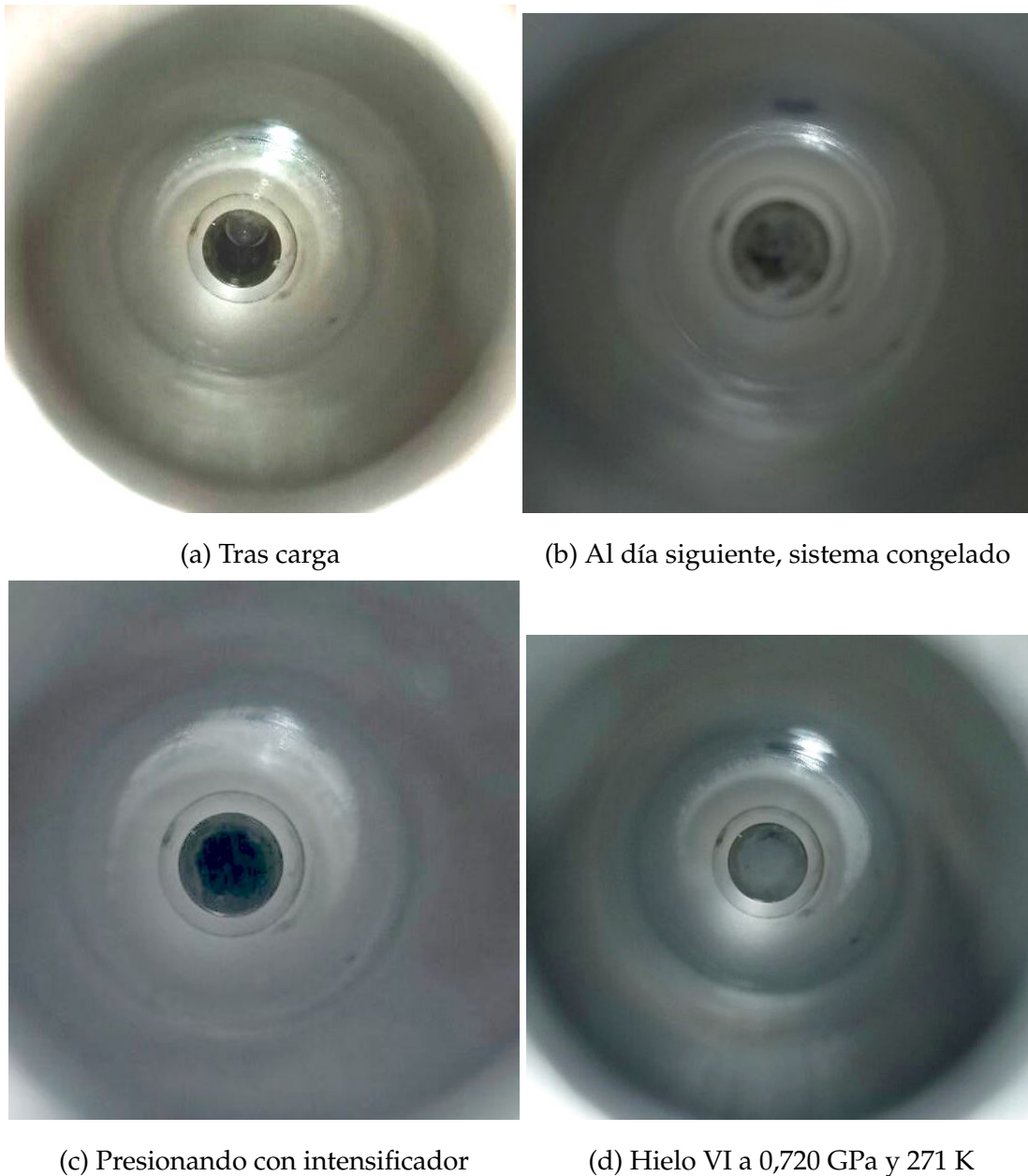


Figura 6.3 – Fotos de la ventana en diferentes situaciones.

h en la Figura 6.4) la región blanca debido a la dispersión de la luz por las micropartículas desaparece (ver Figura 6.3.c). Esto es consecuencia de la unión de las micropartículas inducida por la presión. Este comportamiento se aprecia en un rango amplio de presiones desde 10 MPa hasta 0,7 GPa. En la última foto, y última fase del experimento ( $t > 5,5$  h en la Figura 6.4), forzamos al sistema a entrar en la zona de supuesta estabilidad de la fase de alta presión del hidrato de  $\text{CO}_2$ .

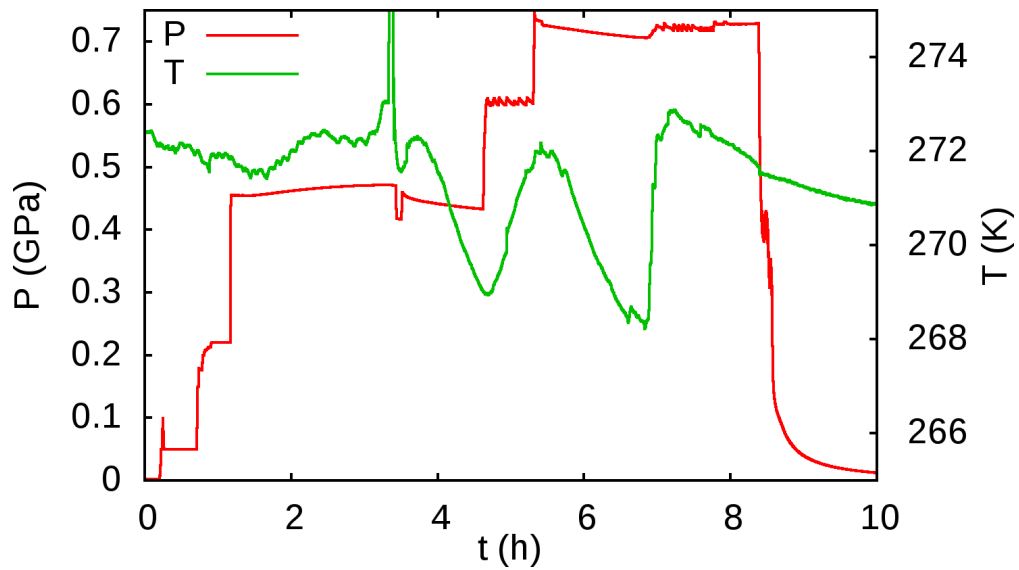


Figura 6.4 – Valores de presión y temperatura a lo largo del experimento

En la sección siguiente presentamos el estudio de espectroscopía Raman llevado a cabo donde se demuestra la presencia de clatratos de tipo *sI* en estos experimentos.

### 6.2.1 Estudio Raman de clatratos de dióxido de carbono

La espectroscopía Raman juega un papel fundamental en el estudio de los hidratos debido a su capacidad para determinar propiedades tan diversas como su estructura [? ], número de ocupación ó cinética de formación [? ]. Sin embargo, a pesar de su utilidad, los estudios bibliográficos de espectroscopia Raman en los hidratos de  $\text{CO}_2$  no es muy abundante y se ha centrado principalmente en la identificación de fases. Este hecho se debe probablemente tanto a la dificultad experimental existente en la obtención de los mismos como a conflictos interpretativos debidos a la presencia de varias fases cuyos espectros son similares. Entre las firmas espectrales más estudiadas destacan: la región espectral comprendida entre  $2900$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$  asociada a las vibraciones simétricas y antisimétricas de los enlaces OH; y la diferencia en frecuencias de la resonancia de Fermi del  $\text{CO}_2$  cuyo valor cambia ligeramente dependiendo del estado de agregación o la fase en la que se encuentre.

En este capítulo describiremos los principales resultados experimentales ob-

tenidos en ambas regiones, destacando la capacidad del análisis por espectroscopía Raman para cuantificar los efectos estructurales y químico-físicos del clatrato de  $\text{CO}_2$  con estructura  $sI$  en función de la presión.

La resonancia de Fermi en el  $\text{CO}_2$  es un fenómeno puramente anarmónico debido al acoplamiento entre el nivel vibracional fundamental de la tensión simétrica de  $\text{CO}_2$  y el sobretono correspondiente al primer nivel vibracional excitado de la flexión O-C-O. Esta perturbación se produce como consecuencia de la proximidad energética y la compatibilidad por simetría de ambos niveles vibracionales que da como resultado un cambio en la intensidad y frecuencia de ambos modos. Dicho fenómeno se manifiesta en el espectro Raman como un doblete intenso ( $\nu^-$  y  $\nu^+$ ) entre 1220 y 1450  $\text{cm}^{-1}$  [?]. La importancia del estudio de la resonancia de Fermi en el caso de los hidratos reside en que, al ser un fenómeno puramente anarmónico, pequeñas diferencias en las interacciones del  $\text{CO}_2$  producen modificaciones en las frecuencias de dichos modos de aproximadamente 1-2  $\text{cm}^{-1}$  y, por tanto, de 2-4  $\text{cm}^{-1}$  en la diferencia de frecuencias del doblete ( $\delta$ ), permitiendo así la identificación de la fase formada en el experimento.

En nuestro caso, en la cámara de simulación introducimos una mezcla de agua líquida y  $\text{CO}_2(\text{g})$  a 271 K que se somete a diferentes presiones que abarcan desde los 3 MPa hasta los 0,7 GPa. En estas condiciones de presión y temperatura pueden coexistir distintas fases de hidratos, agua y  $\text{CO}_2$  y por tanto es necesario determinar los rangos de coexistencia y estabilidad con el fin de interpretar nuestros resultados. En la Figura 6.5 presentamos el diagrama de fases del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  dibujado en parte a partir de la referencia [?].

Si trazamos la isoterma a 271 K vemos que a presiones inferiores a 30 MPa estaríamos en la región de coexistencia del hielo  $I_h$ , del clatrato de  $\text{CO}_2(sI)$  y del  $\text{CO}_2(\text{L})$ . A presiones superiores a 30 MPa entramos en la zona de estabilidad del agua líquida, clatrato de  $\text{CO}_2(sI)$ , del  $\text{CO}_2(\text{L})$  y  $\text{CO}_2(\text{Lw})$  disuelto en agua cuyo rango se extiende hasta 300 MPa donde encontraríamos la transición de  $\text{CO}_2(\text{L})$  a  $\text{CO}_2(\text{s})$  en coexistencia con el agua líquida y el clatrato  $sI$ . Estas fases permanecen estables hasta una presión de alrededor de 0.5 GPa donde el agua líquida

## 6.2. MEZCLAS DE AGUA Y DIÓXIDO DE CARBONO

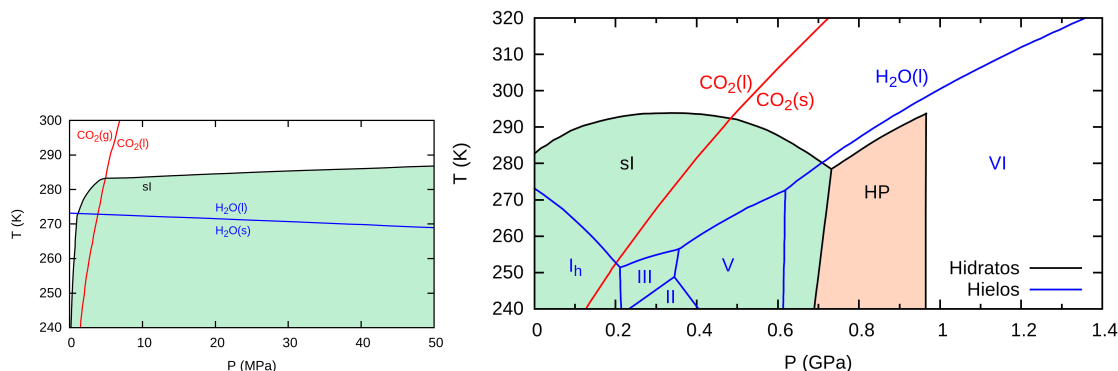


Figura 6.5 – Diagrama de fases para el agua,  $\text{CO}_2$  y sus hidratos.

entra en coexistencia con el hielo V, que a 0.6 GPa transita a hielo VI. Finalmente, a presiones superiores a 0.7 GPa el clatrato de  $\text{CO}_2$  *sl* transitaría a la fase de alta presión  $\text{CO}_2@H_2O(\text{HP})$ . En la Figura 6.6 se dibuja sobre el diagrama de fases el camino seguido en los experimentos. Así pues, en nuestros experimentos a 3, 50, 200, 450, 600 y 720 MPa podríamos encontrarnos la presencia de, al menos respecto al  $\text{CO}_2$ , las fases  $\text{CO}_2(\text{L})$ ,  $\text{CO}_2(\text{Lw})$ ,  $\text{CO}_2(\text{s})$  y  $\text{CO}_2(\text{sI})$  y  $\text{CO}_2@H_2O(\text{HP})$ . Como se ha mencionado anteriormente, estas fases presentarán diferencias en el doblete de Fermi de varios  $\text{cm}^{-1}$ . En la literatura éstas han sido estudiadas tanto por separado, como en algunos casos, en presencia de hidrato. En la Tabla 6.1 recogemos los valores de  $\nu^-$  y  $\nu^+$  del doblete de Fermi y su diferencia,  $\delta$ , para las diferentes fases comentadas en las condiciones a las que se midieron.

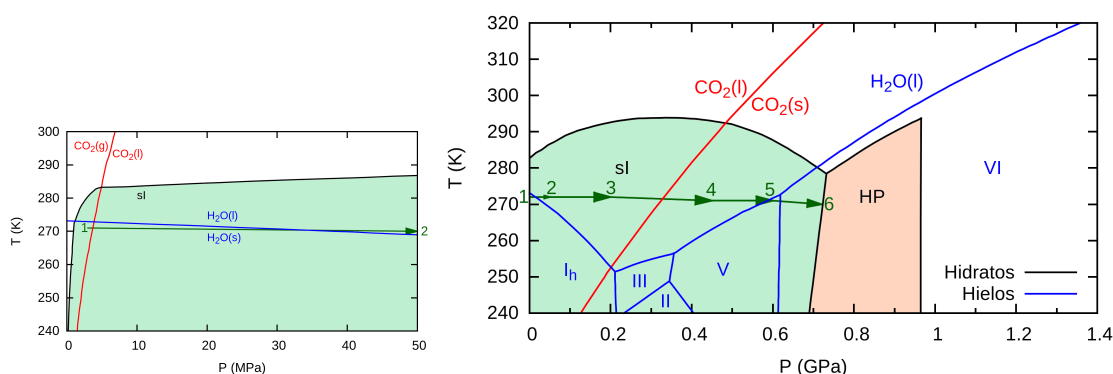


Figura 6.6 – Recorrido experimental seguido descrito por flechas verdes. Los números ordenan cronológicamente cada toma de un espectro.

Las fases cuyos valores de frecuencia pueden presentar interferencia clara con los clatratos *sl* son el  $\text{CO}_2(\text{s})$  y  $\text{CO}_2(\text{Lw})$ . En estas fases las frecuencias del

doblete  $\nu^-$  presentan valores medios dentro de su desviación estándar iguales, indicando por tanto que esta banda del espectro no es significativa a la hora de diferenciar el clatrato *sI* de las fases  $\text{CO}_2(\text{s})$  y  $\text{CO}_2(\text{Lw})$ . Para el hidrato  $\text{CO}_2@H_2O(\text{HP})$ , que llamaremos FIS, el único valor experimental que pudimos encontrar es el de Bollengier *et al.* [?] en el que se aprecia una diferencia en la rama  $\nu^-$  de  $4\text{-}6\text{ cm}^{-1}$  respecto a las demás fases. Esta diferencia sería útil a la hora de identificar el hidrato de alta presión. En el caso de la banda  $\nu^+$  vemos que la presencia de hidrato esta asociada a valores inferiores a  $1381\text{ cm}^{-1}$ , y además presenta diferencias respecto a las demás fases de  $3\text{-}4\text{ cm}^{-1}$ , valores que están por encima de la desviación estándar de cada conjunto de datos. Por último, los valores de la diferencia de frecuencias  $\delta$  muestran que el enjaulamiento del  $\text{CO}_2$  en el clatrato *sI* produce una disminución de la misma hasta valores de  $105\text{ cm}^{-1}$  en contraposición a las demás fases, cuyo valor es  $2\text{-}4\text{ cm}^{-1}$  superior.

Aunque parece indicativo que la presencia de clatrato *sI* de  $\text{CO}_2$  esta asociada a valores de  $\nu^+$  inferiores a  $1380\text{ cm}^{-1}$  y  $\delta$  de  $105\text{ cm}^{-1}$ , es necesario en este punto remarcar que dichas diferencias se deben a cambios de  $1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$  cuando los valores comparativos de estas fases tienen, en algunos casos, errores del mismo orden de magnitud. Por ello es necesario realizar una revisión crítica de los mismos. En varios de los trabajos referenciados en la tabla, los autores no dan siempre las características instrumentales necesarias para determinar si la resolución de sus equipos es suficiente para observar dichas diferencias. Además, tampoco especifican si las frecuencias presentadas han sido recalculadas mediante un calibrado por lo que los valores para las diferentes fases pueden variar varios  $\text{cm}^{-1}$ . Otro hecho importante a tener en cuenta sobre los valores presentados, es la influencia de la presión y la temperatura en los mismos. Ambos factores producen cambios en las frecuencias de vibración, ya sea en el caso de la temperatura por el aumento de población de estados vibracionales superiores, o en el de la presión por una modificación del potencial de interacción y, por tanto, de la envolvente de la densidad de estados del sistema. Este hecho hace que a la hora de analizar las posiciones centrales del doblete de Fermi para diferentes fases sea necesario utilizar, o al menos extrapolar, sus valores a



## 6.2. MEZCLAS DE AGUA Y DIÓXIDO DE CARBONO

Fase	T(K)	P(MPa)	$\nu^-(\text{cm}^{-1})$	$\nu^+(\text{cm}^{-1})$	$\delta$	Ref.
CO <sub>2</sub> (g)	-	-	1286	1389	103	Sloan [? ]
	283	-	1285	1388	103	Anderson [? ]
	77	-	1286	1389	103	Chen [? ]
CO <sub>2</sub> (L)	283	-	1282	1386	104	Anderson [? ]
CO <sub>2</sub> (Lw)	283	40	1276	1383,5	107,5	Chen [? ]
	294	0,1	1276,5	1383,5	107	Rudolph [? ]
	282	3,7	1275	1383	108	Uchida [? ]
	283	60	1274	1383	109	Anderson [? ]
	Media±desv.		1275±1	1383,2±0.3	107,9±0.9	-
CO <sub>2</sub> (s)	280	100	1275	1385	110	Hanson [? ]
	283	860	1274	1384	110	Bollengier [? ]
	270	-	1277	1385	108	Chen [? ]
	300	100	1278	1384	106	Olijnyk [? ]
	Media±desv.		1276±2	1384,5±0,6	108,5±2	-
<i>sI</i>	77	820	1273	1379	106	Bollengier [? ]
	77	20	1275	1381	106	Chen [? ]
	113	-	1275	1379	104	Qin [? ]
	77	820	1276	1382	106	Sum [? ]
	Media±desv.		1274±1	1380±1	105±1	-
FIS	269	820	1270	1380	110	Bollengier [? ]

Tabla 6.1 – Valores del doblete de Fermi del CO<sub>2</sub> en estudios anteriores

las mismas condiciones de presión y temperatura en el rango de estabilidad de cada fase.

En nuestro caso, como referencia hemos tomado el espectro del CO<sub>2</sub>(s), ya que podemos obtenerlo puro y realizar un espectro simple y directo minimizando las fuentes de error. En la Figura 6.7 se representa el espectro Raman del CO<sub>2</sub>(s) a presión atmosférica y 195 K (temperatura de sublimación) en el rango espectral de 1200 a 1450 cm<sup>-1</sup> junto con su segunda derivada.

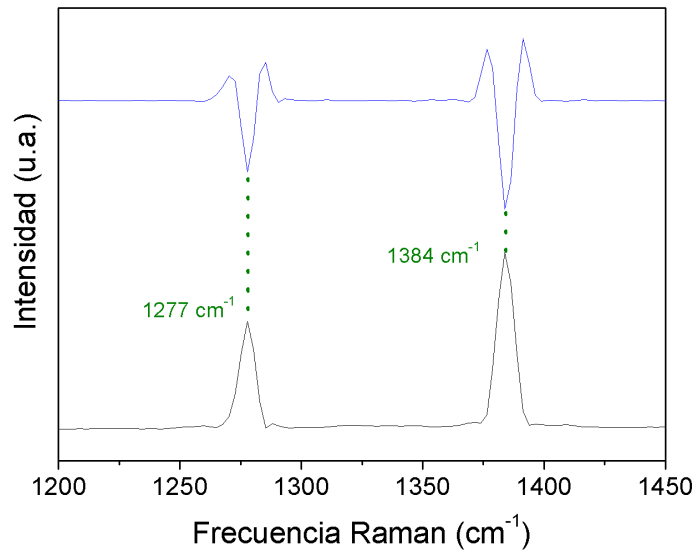


Figura 6.7 – Espectro del CO<sub>2</sub> sólido y segunda derivada.

El análisis de la segunda derivada muestra la existencia únicamente de dos mínimos centrados a 1277 y 1384 cm<sup>-1</sup> en concordancia con los publicados en la bibliografía. Hemos utilizado los ajustes de las posiciones de las bandas del doblete en función de la presión para el CO<sub>2</sub>(s) publicados por Hanson para predecir el desplazamiento de las frecuencias con la presión. En su estudio a 280 K, determinó que la dependencia con la presión para la banda entre 3 y 120 kbar venía dada por

$$\begin{aligned} \nu^+ &= 1382,4 + 2,5 \cdot 10^{-2}p(\text{kbar}) - 6 \cdot 10^{-4}p^2(\text{kbar}) \\ \nu^- &= 1276 - 9,3 \cdot 10^{-2}p(\text{kbar}) \end{aligned} \quad (6.1)$$

Así pues, para 3.0, 6.0 y 7.2 kbar obtenemos unas frecuencias de 1275.72, 1275.44 y 1275.34 cm<sup>-1</sup> y de 1383.14, 1383.89 y 1384.14 cm<sup>-1</sup> respectivamente para las bandas  $\nu^-$  y  $\nu^+$  del doblete de Fermi. Estos resultados predicen variaciones pequeñas y sus valores están dentro del error experimental. Una vez determinada la referencia del CO<sub>2</sub>(s), y utilizando los valores medios del CO<sub>2</sub>(Lw) mostrados en la Tabla 6.1, estamos en disposición de analizar los espectros obtenidos en función de la presión para el sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. En la Figura 6.8 mostramos los espectros normalizados obtenidos a las distintas presiones en el rango es-

pectral entre 1250 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ .

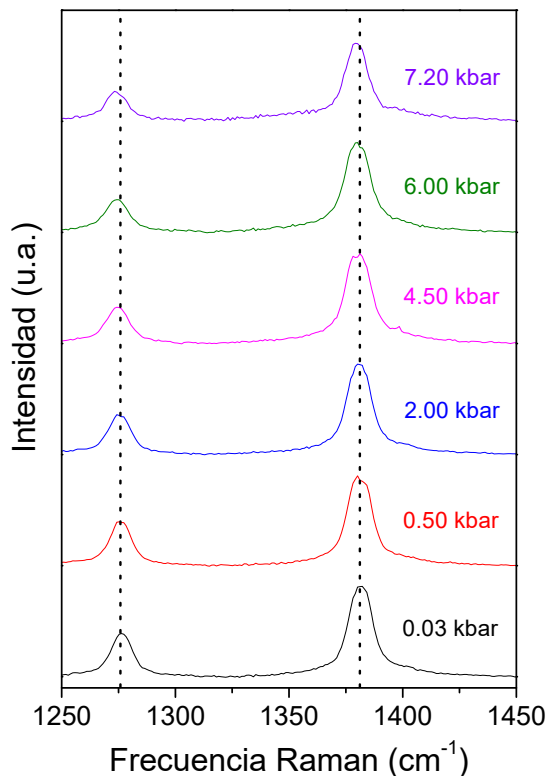


Figura 6.8 – Variación del doblete de Fermi del  $\text{CO}_2$  con la presión.

Podemos observar que en el rango entre 3 y 200 MPa las bandas del doblete no parecen depender de la presión, sin embargo, a presiones superiores el máximo de las bandas se desplaza ligeramente hacia frecuencias menores aproximadamente  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Dado que estamos en un sistema multifásico, este cambio de frecuencias no se puede asociar directamente a un efecto de la presión en el centro de banda ya que puede deberse a un cambio de intensidad entre distintas bandas bajo la misma envolvente espectral, por ello y con el fin de identificar las fases presentes en la Figura 6.9 mostramos el análisis por segunda derivada de esta región espectral.

El análisis por segunda derivada muestra que la banda  $\nu^-$  del doblete de Fermi presenta bajo la envolvente dos mínimos, mientras que la banda  $\nu^+$  presenta

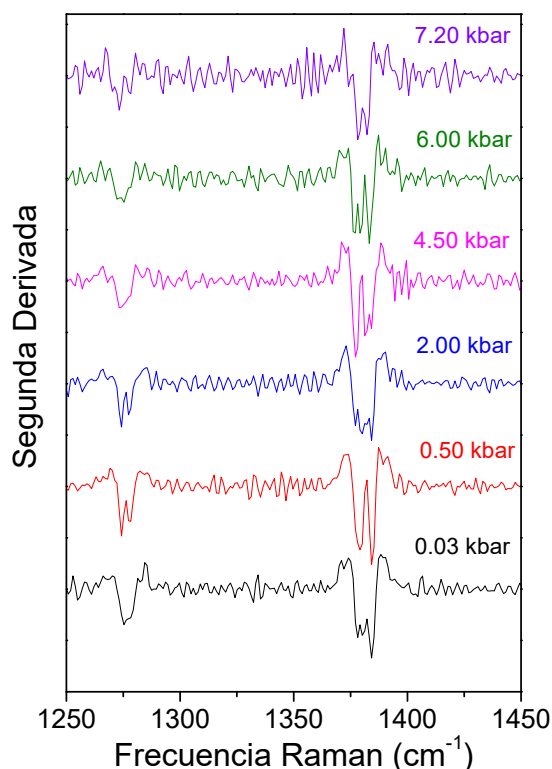


Figura 6.9 – Segunda derivada del doblete de Fermi del CO<sub>2</sub> y sus cambios con la presión.

tres contribuciones. Los valores de frecuencia a distintas presiones de estos mínimos se recogen en la Tabla 6.2.

Los valores de los mínimos identificados muestran que las posiciones de las bandas no cambian con la presión, al menos para la resolución utilizada en estos experimentos. En el caso de la frecuencia del doblete  $\nu^+$  los tres mínimos aparecen centrados a 1377.2, 1379.8 y 1283.5 cm<sup>-1</sup>, mientras que en caso de la banda  $\nu^-$  se encuentran centrados a 1274.2 y 1277.5 cm<sup>-1</sup>. En base a lo comentado anteriormente observamos que los valores del mínimo 2 y mínimo 3 para las bandas  $\nu^-$  y  $\nu^+$  están asociados a la presencia de CO<sub>2</sub>(Lw) y CO<sub>2</sub>(s) respectivamente. La presencia de dos bandas cuya frecuencia de vibración está centrada en valores inferiores a los 1381 cm<sup>-1</sup> revela la presencia de hidratos de baja pre-

P(MPa)	$\nu^- (\text{cm}^{-1})$		$\nu^+ (\text{cm}^{-1})$		
	Mín. 1	Mín. 2	Mín. 1	Mín. 2	Mín. 3
3	1275	1278	1378	1380	1383
50	1274	1277	1377	1379	1384
200	1274	1277	1378	1380	1384
450	1273	1277	1377	1381	1384
600	1274	1278	1377	1380	1383
720	1275	1278	1377	1379	1383
$\bar{\nu} \pm \sigma$	1274,2±0,8	1277,5±0,6	1377,2±0,5	1379,8±0,8	1383,5±0,6

Tabla 6.2 – Frecuencias con la presión de los mínimos del análisis de segunda derivada.

sión en nuestros experimentos. El origen de estas dos bandas está asociado a la presencia de cajas de distinto tamaño en el clatrato *sI*. En la bibliografía hay un único trabajo en el que detectan la presencia de las mismas [?] y centran su valor a 1274.8 y 1382,1 para las cajas pequeñas y 1276.7 y 1379.6  $\text{cm}^{-1}$  para las cajas grandes. Aunque en nuestro análisis la presencia de los valores de las cajas grandes y pequeñas se observa únicamente en la banda  $\nu^+$  los valores obtenidos no son asociables a la presencia de ninguna otra fase y, dentro de la desviación estándar, están en excelente concordancia con los publicados por Chen *et al* [?]. El hecho de que estas bandas solo se observen en la frecuencia  $\nu^+$  de la resonancia de Fermi se debe a que la banda  $\nu^-$  es aproximadamente la mitad de intensa y, por tanto, dada la pequeña diferencia en  $\text{cm}^{-1}$  entre ellas hace que estas no sean apreciables.

Una vez realizada la asignación de las bandas, podemos determinar la diferencia de frecuencias para el clatrato en función de la presión. Dado que solo hemos identificado las cajas en la frecuencia  $\nu^+$ , para determinar el valor de  $\delta$  hemos asumido que la banda  $\nu^+$  del clatrato se corresponde con el valor promedio entre las dos cajas. Esta aproximación es, de hecho, la que se utiliza normalmente en la bibliografía, puesto que en general no se observan ambas bandas

en los espectros. En la Figura 6.10 representamos los valores de la diferencia de frecuencias para el clatrato *sI*.

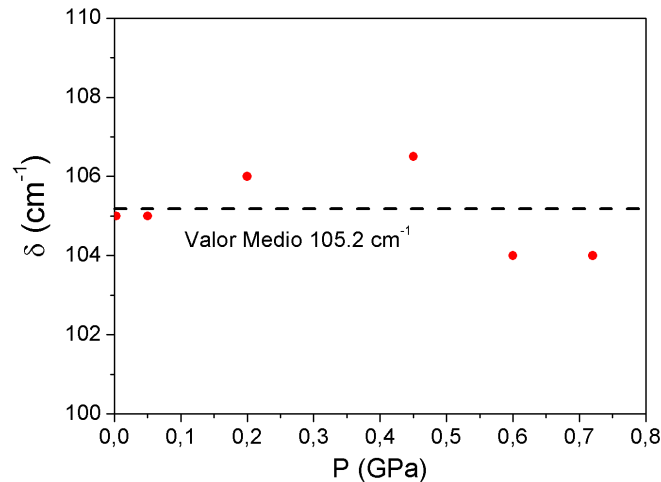


Figura 6.10 – Variación con la presión de la separación entre las bandas del CO<sub>2</sub>

Nuestros resultados arrojan un valor promedio de  $\delta = 105,2 \text{ cm}^{-1}$  en concordancia con los mostrados en la Tabla 6.1, reafirmando así la presencia de clatrato *sI*. Como se ha mencionado anteriormente, la identificación de hidrato también requiere la presencia de determinadas firmas espectrales en la zona comprendida entre 2900 y 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Esta región espectral se corresponde con la zona asociada a la tensión simétrica y antisimétrica del OH y se muestra en forma de una banda ancha. Precisamente su anchura y forma está relacionada con la distinta distribución de puentes de hidrógeno presentes en la estructura líquida o sólida del agua. De este modo, la zona comprendida entre 2900 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  está asociada a la coordinación tetraédrica del agua y su intensidad aumenta al aumentar el número de puentes de hidrógeno múltiples, mientras que la zona comprendida entre 3300 y 3600  $\text{cm}^{-1}$  está asociada a la presencia de coordinaciones del agua entre 1 y 3. A modo de ejemplo, en la Figura 6.11, presentamos el perfil del agua líquida a 0,3 GPa y el correspondiente a un hidrato de CO<sub>2</sub> *sI* reproducido de la bibliografía. Para el caso del hidrato CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O(HP) solo hay una referencia bibliográfica (ver [? ]) donde se presenta una curva muy similar al del clatrato *sI*, pero con su máximo en 3095  $\text{cm}^{-1}$ .

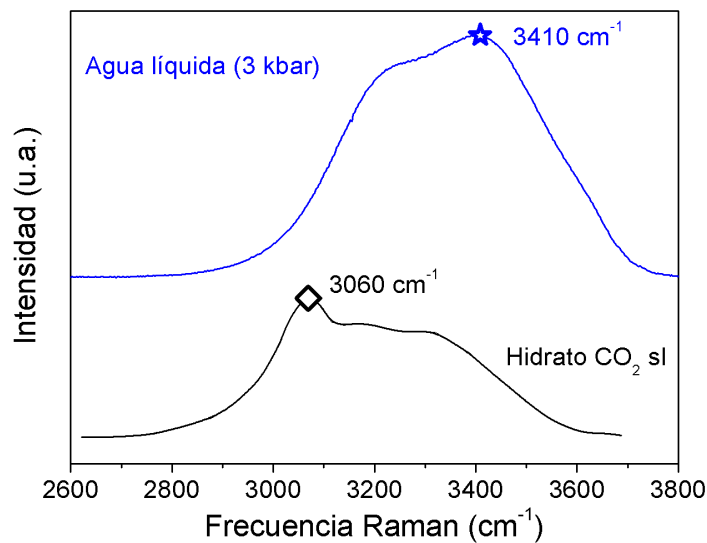


Figura 6.11 – Comparación de los espectros del agua y de un hidrato *sI* de CO<sub>2</sub>

Como se puede observar, la formación de una fase cristalina, en concreto el hidrato, produce un cambio en la envolvente de la banda aumentando su intensidad en la zona entre 2900 y 3300 cm<sup>-1</sup> respecto a la zona de 3300 a 3600 cm<sup>-1</sup>. Esto está indicando el mayor orden tetraédrico de las moléculas de agua en la fase de hidrato respecto a la fase líquida [? ? ?]. En la Figura 6.12 mostramos la zona espectral correspondiente a las tensiones simétricas y antisimétricas del OH para los experimentos en la celda de simulación del sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

Fijándonos en el perfil de banda para la mezcla H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, observamos cómo es una mezcla entre la forma de banda espectral del agua líquida y del clatrato *sI*, salvo para presiones de 0,720 GPa cuya forma de banda es representativa del hielo VI. Para comprobar la existencia de clatrato hemos calculado los espectros diferenciales entre los correspondientes a la mezcla entre las presiones de 50 hasta 600 MPa y a la mezcla a 3 MPa, los resultados se muestran en la Figura 6.13.

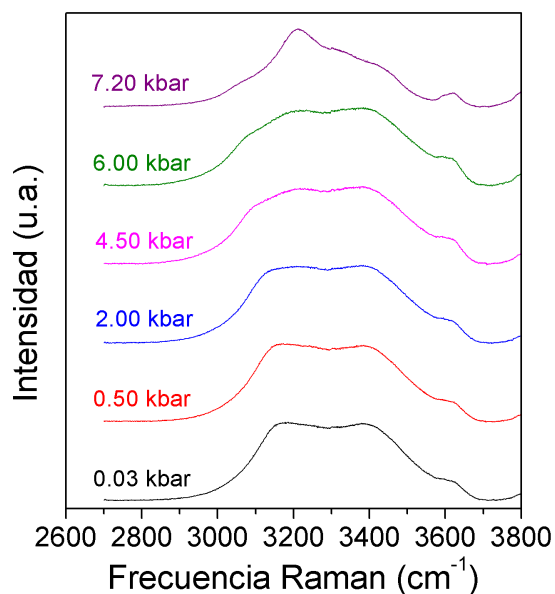


Figura 6.12 – Modificación de la banda OH con la presión.

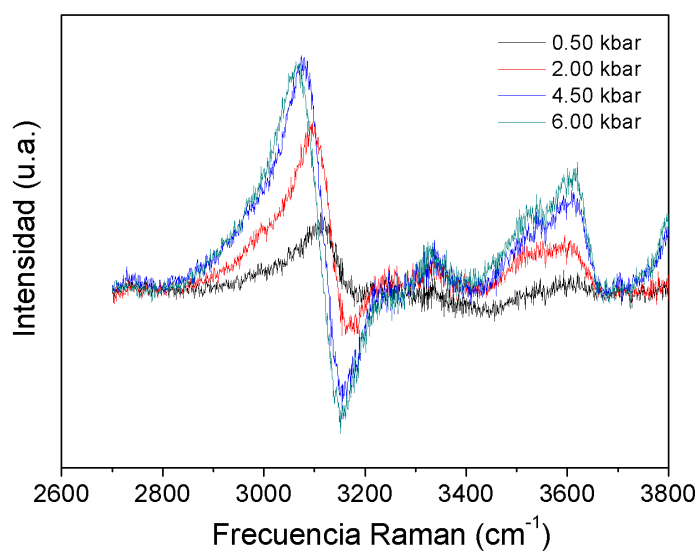


Figura 6.13 – Diferencia de espectros a varias presiones respecto del espectro a 3 MPa.

Podemos observar que los espectros diferencia presentan un máximo centrado a una frecuencia de aproximadamente  $3070 \text{ cm}^{-1}$  que aumenta con la



presión, indicativo de un aumento de la población de enlaces de hidrógeno múltiples asociados a una estructura tetraédrica, y por tanto confirmando la existencia de hidrato de CO<sub>2</sub>.

En ninguno de los espectros se encontró una contribución a la banda  $\nu^-$  del doblete de Fermi con un valor de 1270 cm<sup>-1</sup>, característico del hidrato de alta presión. Por lo tanto, la fase de alta presión no fue detectada en nuestros experimentos. En su lugar se produce la formación de hielo VI como un sólido blanco en un proceso en el que la presión se mantiene en 0,720 GPa de forma independiente al valor de 0,800 GPa definido por nosotros en el intensificador. Esta conducta es indicativa de la existencia de un cambio de fase. Estos resultados reafirman las conclusiones de otros estudios en los que se encontraba que estas mezclas formaban sistemas con bastante metaestabilidad [? ?]. Esto permite que se encuentren fácilmente mezclas de fases fuera de su rango termodinámico de estabilidad.

## Bibliografía

- [ ] Sloan, E. D.; Koh, C. A. *Clathrate hydrates of natural gases*; CRC Press, 2008.
- [ ] Sum, A. K.; Burruss, R. C.; Sloan, E. D. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 7371–7377.
- [ ] Fermi, E. *Zeitschrift für Physik* **1931**, *71*, 250–259.
- [ ] Bollengier, O.; Choukroun, M.; Grasset, O.; Le Menn, E.; Bellino, G.; Morizet, Y.; Bezacier, L.; Oancea, A.; Taffin, C.; Tobie, G. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2013**, *119*, 322–339.
- [ ] Anderson, G. R. *The Journal of Physical Chemistry* **1977**, *81*, 273–276.
- [ ] Chen, L.; Lu, H.; Ripmeester, J. A. *Chemical Engineering Science* **2015**, *138*, 706–711.
- [ ] Rudolph, W. W.; Fischer, D.; Irmer, G. *Applied spectroscopy* **2006**, *60*, 130–144.

- [] Uchida, T. *Waste Management* **1998**, *17*, 343–352.
- [] Hanson, R.; Jones, L. *The Journal of Chemical Physics* **1981**, *75*, 1102–1112.
- [] Olijnyk, H.; Däufer, H.; Jodl, H.-J.; Hochheimer, H. *The Journal of chemical physics* **1988**, *88*, 4204–4212.
- [] Qin, J.; Kuhs, W. F. *AIChE Journal* **2013**, *59*, 2155–2167.
- [] Sun, Q. *Vibrational Spectroscopy* **2009**, *51*, 213–217.
- [] Walrafen, G. *The Journal of chemical physics* **2004**, *120*, 4868–4876.
- [] Auer, B.; Kumar, R.; Schmidt, J.; Skinner, J. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104*, 14215–14220.
- [] Hirai, H.; Komatsu, K.; Honda, M.; Kawamura, T.; Yamamoto, Y.; Yagi, T. *The Journal of chemical physics* **2010**, *133*, 124511.



# **Parte IV**

## **Conclusiones**



## CAPÍTULO

### 7

# CONCLUSIONES

1. El doble enfoque experimental y teórico descrito en los capítulos precedentes nos permite aseverar que la recreación de las condiciones termodinámicas en las que los clatratos hidratos de metano y dióxido de carbono pueden aparecer en distintos ambientes planetarios se reproducen con éxito en el laboratorio y en las simulaciones computacionales.
2. La apuesta por el diseño de una nueva cámara de alta presión, junto al establecimiento de un protocolo bien contrastado para llevar a cabo experimentos sencillos, ha conducido a la propuesta y disponibilidad de un equipamiento útil que permite por un lado el seguimiento del proceso de formación de clatratos de gas en rangos de temperatura en torno a 273 K y presiones hasta 0.7 GPa y, por otro, la posibilidad de llevar a cabo medidas Raman en estos intervalos de presión y temperatura.
3. El uso combinado de modelos cristalinos de periodicidad traslacional y modelos de cluster de agregados atómicos, ambos en el contexto de la

---

aproximación de la teoría del funcional de la densidad electrónica a la que debe añadirse el tratamiento riguroso de las interacciones débiles por medio del modelo XDM, produce descripciones precisas de la estructura, estabilidad, ecuaciones de estado, transiciones de fase y frecuencias de vibración de los clatratos hidratos de metano y dióxido de carbono.

4. Las simulaciones computacionales llevadas a cabo en las fases de baja presión  $sI\text{-CH}_4\text{@H}_2\text{O}$  y  $sI\text{-CO}_2\text{@H}_2\text{O}$  indican con claridad que la saturación con las respectivas moléculas gaseosas de todas las cajas presentes en estas estructuras es el estado más favorable. Se desprende una energía similar en ambos casos del orden de 46 kcal/mol, apreciándose únicamente una preferencia de las moléculas de  $\text{CO}_2$  por las cajas con *tapas* hexagonales. Concluimos así mismo que la molécula de metano rota libremente en el interior de los dos tipos de cajas, mientras el dióxido de carbono presenta una libración o rotación impedida fuera del plano paralelo a las *tapas* de las cajas H. Proponemos la frecuencia asociada a esa libración como señal identificadora del sistema  $sI\text{-CO}_2\text{@H}_2\text{O}$ .
5. El análisis de resultados experimentales y provenientes de cálculos teóricos de otros grupos y nuestros ha sido indispensable para proponer la estructura de alta presión del hidrato  $\text{CO}_2\text{@H}_2\text{O}$ . Se trata de una fase que denominamos no-clatrato pues en lugar de cajas presenta canales helicoidales a través de los cuales las moléculas de dióxido de carbono pueden trasladarse con cierta libertad manteniendo restricciones en la orientación de su eje internuclear. Éste es un resultado relevante que confirma y extiende la caracterización de esta fase de alta presión que podría encontrarse en objetos planetarios que muestran altas condiciones de habitabilidad.
6. Los experimentos y las simulaciones computacionales que hemos llevado a cabo durante esta Tesis Doctoral nos permiten concluir que las interacciones entre las moléculas gaseosas y el armazón acuoso son suficientemente importantes como para proporcionar estabilidad al de otra forma inestable clatrato vacío. Simultáneamente, son suficientemente dé-

biles como para no generar cambios sustanciales en las imágenes NCI o en los valores de las frecuencias de vibración al aumentar la presión hidrostática.

7. Con estos estudios podemos asegurar que la cámara VHPPC es apta para el estudio de los clatratos a presiones altas, pudiendo simular las condiciones del fondo marino de Ganímedes. No obstante más trabajo es necesario en la cámara para terminar de asegurar que en condiciones de baja temperatura y alta presión la cámara no sufra fugas ni despresurizaciones.
8. La detección de la fase de alta presión del hidrato de  $\text{CO}_2$  en el nuevo equipamiento es una cuestión que queda abierta en esta investigación. Consideramos dos tipos de propuestas metodológicas compatibles con el nuevo equipamiento. Por un lado las de tipo procedimental y por otro las de ligera modificación del equipamiento. Como mejora de tipo procedimental se plantea la estabilización de la presión de la cámara a alta presión durante tiempos largos para permitir al sistema evolucionar hacia productos que puedan estar cinéticamente impedidos. Como mejora para el equipamiento se propone una pequeña modificación en la que el sistema de alta presión emplee un aceite transmisor especialmente preparado para soportar las condiciones termodinámicas del experimento sin congelarse. La muestra compuesta por agua y  $\text{CO}_2$  se aislaría de este aceite mediante un pistón que recorrería el interior de la tubería.





## CAPÍTULO

### 8

# CONCLUSIONS

1. The double experimental and theoretical approach described in the preceding chapters allows us to assert that the recreation of the thermodynamic conditions in which hydrate methane and carbon dioxide clathrates can appear in different planetary environments are reproduced successfully in the laboratory and in the computational simulations.
2. The commitment to the design of a new high pressure chamber, together with the establishment of a well-contrasted protocol to carry out simple experiments, has led to the proposal and availability of useful equipment that allows, on the one hand, the monitoring of the formation process of gas clathrates in temperature ranges around 273 K and pressures up to 0.7 GPa and, on the other hand, the possibility of carrying out Raman measurements in these pressure and temperature ranges.
3. The combined use of crystalline models of translational periodicity and cluster models of atomic aggregates, both in the context of the approxi-

---

mation of the electron density functional theory, to which must be added the rigorous treatment of weak interactions by means of the XDM model, produces precise descriptions of the structure, stability, equations of state, phase transitions and vibration frequencies of methane and carbon dioxide clathrates.

4. The computational simulations carried out in the low pressure phases  $sI\text{-CH}_4\text{@H}_2\text{O}$  and  $sI\text{-CO}_2\text{@H}_2\text{O}$  indicate clearly that the saturation of all the cages present in these structures with the respective gaseous molecules is the most favorable state. A similar energy is released in both cases, around 46 kcal/mol, only the  $\text{CO}_2$  molecules show a slight preference for the boxes with hexagonal faces. We conclude also that the methane molecule rotates freely inside the two types of boxes, while the carbon dioxide presents a libration or prevented rotation outside the plane parallel to the covers of the boxes H. We propose the frequency associated with that hover as an identifying signal of the  $sI\text{-CO}_2\text{@H}_2\text{O}$  system.
5. The analysis of our experimental and theoretical results combined with the results of other groups has been essential to propose the high pressure structure of the hydrate  $\text{CO}_2\text{@H}_2\text{O}$ . It is a phase that we call non-clathrate because instead of boxes it presents helical channels through which the carbon dioxide molecules can move with some freedom maintaining restrictions in the orientation of their internuclear axis. This is a relevant result that confirms and extends the characterization of this phase of high pressure that could be found in planetary objects that show high habitability conditions.
6. The experiments and computational simulations that we have carried out during this Ph.D Thesis allow us to conclude that the interactions between the gaseous molecules and the aqueous framework are important enough to provide stability to the otherwise unstable empty clathrate. Simultaneously, they are sufficiently weak to not generate substantial changes in the NCI images or in the values of the vibration frequencies when increasing the hydrostatic pressure.

7. With these studies we can assure that the VHPPC camera is apt for the study of the clathrates at high pressures, being able to simulate the conditions of the marine bottom of Ganymede. However, more work is needed in the chamber to ensure that the camera does not suffer leaks or depressurizations in conditions of low temperature and high pressure.
8. The detection of the high pressure phase of CO<sub>2</sub> hydrate in the new equipment is a question that remains open in this investigation. We consider two types of methodological improvements compatible with the new equipment. On the one hand those of procedural type and on the other hand those of a slight modification of the equipment. As a procedural improvement, the stabilization of the pressure of the chamber at high pressure for longer periods of time is proposed to allow the system to evolve towards products that may be kinetically hindered. As an improvement for the equipment, a small modification is proposed in which the high pressure system uses a hydraulic oil specially prepared to withstand the thermodynamic conditions of the experiment without freezing as transmitting medium. The sample composed of water and CO<sub>2</sub> would be isolated from this oil by a piston that would run through the inside of the tubing.



# Apéndices



## APÉNDICE

### A

# GEOMETRÍAS COMPLETAS DE LOS HIDRATOS OPTIMIZADOS

En las siguientes páginas incluimos las coordenadas de los clatratos optimizadas para cada sistema.



Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.3840	0.9991	0.3090	0.8162	0.6845	0.6836	0.6166	0.0026	0.3097	0.1850	0.6825	0.6846
O	0.6149	0.9974	0.6912	0.1825	0.6842	0.3187	0.3820	0.0008	0.6918	0.8167	0.6836	0.3187
O	0.7496	0.0009	0.5008	0.4988	0.6900	0.8846	0.2496	0.0004	0.4995	0.5012	0.6898	0.1174
O	0.4995	0.4980	0.2494	0.4991	0.3079	0.8832	0.5011	0.4995	0.7505	0.5014	0.3067	0.1162
O	0.6913	0.4990	0.3820	0.8146	0.3174	0.6826	0.3093	0.5010	0.3838	0.1825	0.3154	0.6818
O	0.3101	0.4981	0.6169	0.1843	0.3181	0.3145	0.6912	0.5020	0.6154	0.8194	0.3180	0.3150
O	0.6861	0.1837	0.1818	0.8096	0.1158	0.9968	0.3176	0.1826	0.1837	0.1906	0.1161	0.0012
O	0.3150	0.1840	0.8173	0.9990	0.3832	0.8058	0.6817	0.1823	0.8151	0.0019	0.3851	0.1880
O	0.1163	0.1919	0.4966	0.0000	0.6169	0.8085	0.8834	0.1922	0.4995	0.9995	0.6177	0.1927
O	0.1163	0.8093	0.5025	0.1902	0.8826	0.0018	0.8835	0.8105	0.5006	0.8078	0.8826	0.0017
O	0.6828	0.8173	0.1857	0.0001	0.2504	0.9973	0.3172	0.8153	0.1842	0.9991	0.7489	0.0005
O	0.3166	0.8172	0.8186	0.6822	0.8153	0.8184	-	-	-	-	-	-
H	0.4692	0.9992	0.3168	0.7631	0.2688	0.7311	0.3000	0.0019	0.4303	0.7633	0.1399	0.9287
H	0.3456	0.1154	0.2294	0.0311	0.1846	0.4960	0.3637	0.9293	0.2633	0.1548	0.2702	0.6142
H	0.6633	0.0024	0.3817	0.1378	0.2390	0.4281	0.6431	0.0703	0.2641	0.8582	0.2377	0.5678
H	0.6582	0.8845	0.2332	0.8464	0.2712	0.3819	0.5296	0.9973	0.6839	0.9688	0.8173	0.5008
H	0.6994	0.9972	0.5700	0.1425	0.7642	0.5707	0.6535	0.1153	0.7695	0.1546	0.7303	0.3856
H	0.6354	0.9293	0.7392	0.8415	0.7327	0.6172	0.3356	0.0020	0.6198	0.8628	0.7629	0.4322
H	0.3576	0.0698	0.7367	0.7327	0.7689	0.2362	0.3399	0.8865	0.7734	0.5692	0.7352	0.1435
H	0.8366	0.1203	0.5011	0.7625	0.8628	0.0719	0.7999	0.9316	0.5023	0.2685	0.7656	0.2345
H	0.1997	0.0699	0.4959	0.3839	0.7671	0.1597	0.1631	0.8811	0.5016	0.2354	0.8566	0.0700
H	0.6195	0.4967	0.3354	0.2352	0.7313	0.7344	0.4302	0.4966	0.2996	0.4305	0.7377	0.8642
H	0.5013	0.6176	0.1636	0.2696	0.8446	0.8851	0.4971	0.4283	0.1996	0.7666	0.7344	0.7329
H	0.3819	0.4975	0.6637	0.6155	0.7694	0.8467	0.5702	0.5032	0.7001	0.7263	0.8409	0.8876
H	0.5020	0.5691	0.8005	0.9326	0.6417	0.7615	0.5000	0.3800	0.8368	0.0689	0.6399	0.7629
H	0.6836	0.5022	0.5301	0.1138	0.6596	0.2737	0.7712	0.6145	0.3418	0.8826	0.6555	0.2715
H	0.7375	0.4308	0.3580	0.4987	0.6826	0.9701	0.3170	0.5008	0.4692	0.5016	0.3147	0.0309
H	0.2623	0.5699	0.3637	0.9287	0.3620	0.7612	0.2313	0.3847	0.3412	0.1130	0.3415	0.7249
H	0.2326	0.6155	0.6599	0.0719	0.3617	0.2319	0.2647	0.4295	0.6410	0.8886	0.3421	0.2704
H	0.7375	0.5713	0.6361	0.8158	0.9678	0.0010	0.7678	0.3846	0.6569	0.8812	0.1627	0.9946
H	0.5719	0.2623	0.1366	0.1830	0.0308	0.0029	0.7373	0.2334	0.2297	0.0695	0.2003	0.9961
H	0.7332	0.1584	0.1147	0.9983	0.4687	0.8120	0.3870	0.2257	0.1576	0.0029	0.3002	0.9276
H	0.2363	0.2690	0.2668	0.0007	0.5333	0.1785	0.2374	0.1375	0.0699	0.0025	0.3380	0.1164
H	0.4288	0.2649	0.8593	0.9973	0.7013	0.9291	0.2631	0.2320	0.7684	0.9986	0.6591	0.1176
H	0.2682	0.1577	0.8843	0.1183	0.8359	0.0018	0.6127	0.2266	0.8402	0.9296	0.7989	0.9992

Tabla A.1 – Coordenadas optimizadas para la estructura  $sI$  vacía

APÉNDICE A. GEOM. COMPLETAS DE LOS HIDRATOS OPTIMIZADOS

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.3873	0.9965	0.3083	0.6821	0.8217	0.8234	0.6219	0.9827	0.3089	0.8137	0.6868	0.6938
O	0.6133	0.9996	0.6929	0.1865	0.6960	0.7011	0.3793	0.0136	0.6911	0.1834	0.6788	0.3287
O	0.7522	0.9956	0.5038	0.8246	0.6705	0.3339	0.2476	0.0059	0.4968	0.4979	0.6940	0.8916
O	0.5005	0.4851	0.2478	0.5015	0.6831	0.1246	0.4991	0.5127	0.7538	0.5011	0.3136	0.8747
O	0.6925	0.4839	0.3839	0.5048	0.3023	0.1091	0.3095	0.4962	0.3845	0.8155	0.3224	0.6719
O	0.3072	0.5189	0.6177	0.1772	0.3321	0.6666	0.6918	0.5077	0.6178	0.1843	0.3150	0.3033
O	0.6796	0.1654	0.1723	0.8082	0.3061	0.3009	0.3193	0.1785	0.1801	0.8096	0.1092	0.9870
O	0.3090	0.1990	0.8024	0.1889	0.1209	0.9943	0.6820	0.1871	0.8070	0.9978	0.3876	0.8007
O	0.1155	0.1930	0.4912	0.9970	0.3838	0.1771	0.8793	0.1909	0.4919	0.9991	0.6173	0.8215
O	0.1202	0.8103	0.5070	0.0022	0.6128	0.1984	0.8851	0.8107	0.5065	0.1917	0.8899	0.0108
O	0.6942	0.8003	0.1921	0.8132	0.8793	0.0070	0.3197	0.8120	0.1912	0.9966	0.2492	0.9913
O	0.3244	0.8323	0.8295	0.0044	0.7500	0.0093	-	-	-	-	-	-
H	0.4733	0.9940	0.3173	0.7647	0.2726	0.7227	0.3000	0.0064	0.4280	0.7631	0.1378	0.9203
H	0.3479	0.1126	0.2265	0.0292	0.1857	0.4914	0.3654	0.9263	0.2658	0.1504	0.2819	0.6032
H	0.6665	0.9899	0.3821	0.1362	0.2380	0.4197	0.6448	0.0502	0.2601	0.8553	0.2386	0.5576
H	0.6663	0.8651	0.2381	0.8380	0.2624	0.3691	0.5271	0.0005	0.6859	0.9716	0.8166	0.5065
H	0.6999	0.9933	0.5725	0.1448	0.7707	0.5798	0.6512	0.1201	0.7647	0.1565	0.7261	0.3940
H	0.6331	0.9333	0.7437	0.8439	0.7345	0.6276	0.3330	0.0093	0.6186	0.8645	0.7596	0.4419
H	0.3537	0.0836	0.7306	0.7423	0.7535	0.2455	0.3440	0.9005	0.7803	0.5733	0.7246	0.1495
H	0.8334	0.1186	0.4991	0.7686	0.8550	0.0779	0.8021	0.9274	0.5080	0.2688	0.7620	0.2410
H	0.1982	0.0743	0.4911	0.3855	0.7643	0.1665	0.1659	0.8828	0.5024	0.2376	0.8613	0.0781
H	0.6205	0.4862	0.3366	0.2395	0.7440	0.7482	0.4302	0.4846	0.2979	0.4319	0.7443	0.8723
H	0.5016	0.6091	0.1674	0.2749	0.8571	0.8949	0.4979	0.4172	0.1978	0.7652	0.7377	0.7412
H	0.3793	0.5139	0.6648	0.6159	0.7735	0.8533	0.5688	0.5146	0.7029	0.7300	0.8420	0.8922
H	0.5023	0.5802	0.8043	0.9321	0.6437	0.7743	0.5014	0.3881	0.8327	0.0692	0.6446	0.7771
H	0.6851	0.5049	0.5322	0.1143	0.6569	0.2818	0.7758	0.6017	0.3522	0.8892	0.6460	0.2831
H	0.7359	0.4172	0.3556	0.4982	0.6844	0.9777	0.3193	0.5006	0.4699	0.5035	0.3123	0.0232
H	0.2633	0.5644	0.3637	0.9273	0.3667	0.7551	0.2314	0.3791	0.3338	0.1079	0.3514	0.7139
H	0.2334	0.6328	0.6712	0.0657	0.3595	0.2227	0.2609	0.4487	0.6367	0.8781	0.3340	0.2569
H	0.7382	0.5770	0.6383	0.8169	0.9635	0.0036	0.7681	0.3898	0.6515	0.8802	0.1599	0.9890
H	0.5727	0.2537	0.1274	0.1826	0.0368	0.9995	0.7296	0.2170	0.2198	0.0673	0.2019	0.9909
H	0.7290	0.1448	0.1052	0.9967	0.4714	0.8108	0.3893	0.2224	0.1519	0.9998	0.2988	0.9207
H	0.2374	0.2667	0.2579	0.0010	0.5311	0.1787	0.2366	0.1427	0.0625	0.9980	0.3365	0.1063
H	0.4287	0.2734	0.8496	0.0014	0.7022	0.9389	0.2573	0.2477	0.7546	0.0015	0.6598	0.1254
H	0.2633	0.1717	0.8708	0.1213	0.8390	0.0084	0.6139	0.2317	0.8326	0.9344	0.7981	0.0063

Tabla A.2 – Coord. calculadas para el sistema CO<sub>2</sub>@H<sub>2</sub>O con estructura *sI*

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.3832	0.0002	0.3078	0.6829	0.8156	0.8177	0.6162	0.0027	0.3088	0.8159	0.6842	0.6839
O	0.6161	0.9991	0.6925	0.1849	0.6830	0.6847	0.3820	0.0010	0.6920	0.1832	0.6844	0.3184
O	0.7495	0.0012	0.5004	0.8156	0.6844	0.3182	0.2496	0.0000	0.5000	0.4991	0.6899	0.8840
O	0.5000	0.4982	0.2493	0.5011	0.6901	0.1176	0.5005	0.4990	0.7502	0.4993	0.3078	0.8836
O	0.6922	0.4988	0.3821	0.5009	0.3073	0.1168	0.3086	0.4998	0.3831	0.8158	0.3166	0.6828
O	0.3091	0.4981	0.6169	0.1829	0.3150	0.6823	0.6922	0.5010	0.6162	0.1830	0.3175	0.3146
O	0.6858	0.1844	0.1820	0.8187	0.3174	0.3144	0.3165	0.1841	0.1837	0.8101	0.1161	0.9965
O	0.3149	0.1843	0.8172	0.1901	0.1163	0.0010	0.6827	0.1833	0.8156	0.9991	0.3827	0.8062
O	0.1170	0.1915	0.4974	0.0014	0.3858	0.1882	0.8829	0.1921	0.4993	0.9999	0.6172	0.8090
O	0.1162	0.8090	0.5019	0.9996	0.6180	0.1932	0.8830	0.8105	0.5007	0.1908	0.8829	0.0013
O	0.6822	0.8172	0.1854	0.8077	0.8818	0.0013	0.3171	0.8162	0.1845	0.9997	0.2506	0.9980
O	0.3166	0.8164	0.8180	0.9995	0.7490	0.0010	-	-	-	-	-	-
H	0.4686	0.0000	0.3154	0.7639	0.2682	0.7317	0.2999	0.0020	0.4304	0.7639	0.1407	0.9284
H	0.3445	0.1171	0.2298	0.0319	0.1837	0.4965	0.3628	0.9304	0.2622	0.1554	0.2699	0.6147
H	0.6625	0.0026	0.3809	0.1384	0.2383	0.4283	0.6428	0.0706	0.2634	0.8579	0.2375	0.5680
H	0.6577	0.8847	0.2325	0.8459	0.2710	0.3813	0.5308	0.9985	0.6849	0.9685	0.8171	0.5007
H	0.6997	0.9980	0.5704	0.1425	0.7643	0.5703	0.6546	0.1161	0.7703	0.1553	0.7304	0.3856
H	0.6365	0.9305	0.7399	0.8412	0.7323	0.6172	0.3358	0.0020	0.6197	0.8625	0.7632	0.4322
H	0.3571	0.0702	0.7362	0.7321	0.7692	0.2363	0.3399	0.8861	0.7734	0.5691	0.7353	0.1440
H	0.8353	0.1207	0.5008	0.7620	0.8621	0.0717	0.8000	0.9319	0.5022	0.2681	0.7661	0.2346
H	0.1998	0.0696	0.4967	0.3838	0.7679	0.1600	0.1628	0.8810	0.5012	0.2358	0.8572	0.0698
H	0.6201	0.4964	0.3361	0.2353	0.7316	0.7344	0.4303	0.4966	0.2993	0.4304	0.7372	0.8636
H	0.5010	0.6179	0.1641	0.2697	0.8437	0.8849	0.4976	0.4287	0.1994	0.7663	0.7345	0.7332
H	0.3810	0.4974	0.6634	0.6158	0.7699	0.8458	0.5700	0.5025	0.6999	0.7267	0.8406	0.8871
H	0.5015	0.5687	0.7999	0.9321	0.6420	0.7625	0.5000	0.3800	0.8372	0.0686	0.6404	0.7628
H	0.6850	0.5017	0.5308	0.1142	0.6598	0.2741	0.7704	0.6151	0.3415	0.8815	0.6564	0.2707
H	0.7384	0.4307	0.3576	0.4992	0.6826	0.9695	0.3163	0.4998	0.4685	0.5013	0.3148	0.0313
H	0.2623	0.5692	0.3628	0.9291	0.3613	0.7613	0.2298	0.3843	0.3410	0.1131	0.3410	0.7254
H	0.2324	0.6158	0.6603	0.0710	0.3618	0.2324	0.2638	0.4294	0.6414	0.8882	0.3419	0.2697
H	0.7377	0.5707	0.6369	0.8158	0.9669	0.0007	0.7692	0.3841	0.6575	0.8814	0.1637	0.9949
H	0.5713	0.2625	0.1372	0.1831	0.0309	0.0026	0.7371	0.2337	0.2299	0.0690	0.2002	0.9965
H	0.7331	0.1590	0.1149	0.9980	0.4681	0.8123	0.3863	0.2273	0.1578	0.0026	0.3003	0.9280
H	0.2352	0.2692	0.2661	0.0003	0.5335	0.1791	0.2369	0.1376	0.0695	0.0022	0.3389	0.1165
H	0.4290	0.2649	0.8596	0.9978	0.7015	0.9295	0.2630	0.2326	0.7683	0.9990	0.6592	0.1177
H	0.2678	0.1581	0.8843	0.1187	0.8365	0.0018	0.6132	0.2273	0.8406	0.9297	0.7988	0.9994

Tabla A.3 – Coord. calculadas para el sistema CH<sub>4</sub>@H<sub>2</sub>O con estructura *sI*

APÉNDICE A. GEOM. COMPLETAS DE LOS HIDRATOS OPTIMIZADOS

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.894898209	0.799882098	0.478534794	0.200117887	0.095016126	0.145201465
O	0.904983888	0.105101761	0.811868107	0.435257872	0.867721073	0.969181213
O	0.132278927	0.567536771	0.635847900	0.432463199	0.564742157	0.302514557
H	0.718559404	0.701882077	0.415921944	0.298117953	0.016677357	0.082588608
H	0.983322613	0.281440596	0.749255257	0.893098617	0.912334241	0.603564055
H	0.087665766	0.980764375	0.270230682	0.019235595	0.106901360	0.936897368
H	0.327835411	0.762096009	0.837825359	0.237904021	0.565739402	0.504492045
H	0.434260568	0.672164589	0.171158687	0.611937853	0.970974017	0.908172669
H	0.029025953	0.640963776	0.574839296	0.359036194	0.388062147	0.241505982

Tabla A.4 – Coordenadas calculadas para la estructura  $C_0$  vacía.

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.878625042	0.794384778	0.484705325	0.153706101	0.080682695	0.149223001
O	0.883823685	0.109800880	0.829687415	0.408239410	0.843384058	0.987888078
O	0.118898284	0.567223867	0.644987279	0.419407259	0.559236558	0.302857372
O	0.598505254	0.136333892	0.432922904	0.465770550	0.316355362	0.736676683
H	0.707395059	0.701057310	0.419704850	0.257651277	0.001110729	0.088378542
H	0.970292869	0.281946631	0.771810152	0.870793377	0.908695754	0.612383762
H	0.048078448	0.975334338	0.274018941	-0.009091408	0.106534981	0.948860734
H	0.308444467	0.739575589	0.854868719	0.228047613	0.560845522	0.514362399
H	0.418179117	0.665345140	0.183853200	0.583049909	0.953855974	0.932392476
H	0.020623284	0.642200435	0.587964332	0.332952317	0.380608762	0.237126857
C	0.532537111	0.226571584	0.584828970	–	–	–

Tabla A.5 – Coordenadas calculadas para la estructura  $C_0$  con 1  $CO_2$ .

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.943556368	0.835418362	0.476884262	0.242229996	0.118812665	0.144509409
O	0.937284714	0.110687560	0.814748987	0.457912640	0.869765627	0.976422130
O	0.159170607	0.583725762	0.639504943	0.461452537	0.590878828	0.313904165
O	0.888655747	0.295521436	0.238858350	0.492708819	0.404815143	0.748895577
O	0.576339507	0.086082677	0.495178827	0.845354428	0.623267903	-0.024504007
H	0.767223436	0.738934877	0.419250230	0.321293914	0.031044321	0.082375259
H	1.011855628	0.284171823	0.764585088	0.945537112	0.940392976	0.598140570
H	0.134343417	1.011443945	0.262802971	0.048618049	0.118495223	0.933929890
H	0.346271377	0.767876823	0.853711875	0.270234132	0.586385453	0.524551407
H	0.451322476	0.684854634	0.190744631	0.630069185	0.970721360	0.915561374
H	0.079848633	0.671640942	0.577910169	0.390795293	0.418186779	0.258179565
C	0.732886870	0.191692390	0.367410016	0.669105916	0.514097486	0.862135255

Tabla A.6 – Coordenadas calculadas para la estructura  $C_0$  con 2  $CO_2$ .

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.930848151	0.803787251	0.476496463	0.196212734	0.127060915	0.143163134
O	0.872939099	0.069151819	0.809829776	0.399979652	0.802007778	0.974394645
O	0.197992222	0.597971846	0.641061332	0.402028124	0.600020377	0.307727989
O	0.480050451	0.248066193	0.472294969	0.751933777	0.231984258	0.138961641
O	0.768015772	0.519949549	0.805628313	0.316945523	0.119463309	0.764943596
O	0.880536661	0.197482213	0.431610253	0.802517787	0.683054447	0.098276932
H	0.775916796	0.717008959	0.417196144	0.282991071	0.058907867	0.083862808
H	0.941092103	0.224083204	0.750529457	0.903826234	0.881815509	0.581744926
H	0.118184498	1.022010727	0.248411553	-0.022010757	0.096173743	0.915078239
H	0.321434252	0.718457443	0.858635351	0.281542587	0.602976809	0.525302037
H	0.397023161	0.678565748	0.191968679	0.559762943	0.917297740	0.932636849
H	0.082702230	0.642465143	0.599303476	0.357534827	0.440237057	0.265970162
C	0.816444611	0.215377715	0.285617062	0.784622270	0.601066880	0.952283718
C	0.398933120	0.183555404	0.618950405	-	-	-

Tabla A.7 – Coordenadas calculadas para la estructura  $C_0$  con 3  $CO_2$ .

APÉNDICE A. GEOM. COMPLETAS DE LOS HIDRATOS OPTIMIZADOS

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.846802085	0.166936178	0.060741263	0.846799420	0.833063463	0.560729814
O	0.346802086	0.666935905	0.060741116	0.346799212	0.333063115	0.560729872
O	0.846137137	0.166593548	0.437055606	0.846138896	0.833406020	0.937048376
O	0.346137543	0.666593637	0.437055530	0.346139024	0.333405966	0.937048208
H	0.036836393	0.226813165	0.011806872	0.036838123	0.773186726	0.511802437
H	0.536836248	0.726812987	0.011806890	0.536838086	0.273186549	0.511802410
H	0.851931431	0.041437400	0.012540990	0.851931454	0.958563892	0.512536050
H	0.351931210	0.541437221	0.012540881	0.351931685	0.458563728	0.512536151
H	0.851953995	0.167311480	0.295132479	0.851955714	0.832688213	0.795122157
H	0.351954463	0.667311340	0.295132456	0.351955540	0.332688017	0.795121984
H	0.037038295	0.229803774	0.481140768	0.037036658	0.770196927	0.981143553
H	0.537038691	0.729803824	0.481140660	0.537036737	0.270196897	0.981143587

Tabla A.8 – Coordenadas calculadas para la estructura  $I_h$ - $C_0$  vacía.

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.796498659	0.131068505	0.053121986	0.796474659	0.868940119	0.553105830
O	0.356511135	0.732430786	0.037606348	0.356763177	0.267585337	0.537611813
O	0.838549344	0.149664747	0.408082908	0.838352414	0.850354075	0.908082866
O	0.271373362	0.763809129	0.401683020	0.271411031	0.236148888	0.901643309
O	0.130604667	0.545775656	0.693492441	0.130865859	0.454123317	0.193525890
O	0.725237576	0.483331738	0.868292712	0.725302181	0.516697145	0.368096340
H	-0.025460217	0.177176431	-0.005192777	-0.025502041	0.822802992	0.494821988
H	0.542960365	0.774222498	-0.015207467	0.543214611	0.225803439	0.484803088
H	0.801026319	0.025142794	0.007928147	0.801070274	0.974866731	0.507913407
H	0.375545879	0.623176898	0.029580954	0.375703637	0.376835571	0.529497542
H	0.833721550	0.139945458	0.272176765	0.833540955	0.860055547	0.772156689
H	0.307462379	0.765548712	0.271204647	0.307571639	0.234457599	0.771184392
H	0.035172084	0.191538440	0.447060202	0.034903201	0.808454180	0.947055525
H	0.461661435	0.795207527	0.461469798	0.461692754	0.204782052	0.961457148
C	0.928977295	0.513802855	0.781430520	0.929105526	0.486175272	0.281334575

Tabla A.9 – Coordenadas calculadas para la estructura  $I_h$ - $C_0$  con 2  $CO_2$ .

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.832464474	0.188246700	0.046358079	0.832173581	0.811858139	0.546185780
O	0.332270408	0.688194347	0.046263348	0.332375416	0.311807289	0.546267661
O	0.799752997	0.227622442	0.398323686	0.799599127	0.772305587	0.898192745
O	0.299555148	0.727603347	0.398257798	0.299806554	0.272325919	0.898270984
O	0.115268182	0.546750582	0.693235487	0.115544960	0.453184957	0.193139058
O	0.615577732	0.046877751	0.693315292	0.615165564	0.953258428	0.193003350
O	0.724415902	0.478026284	0.862110124	0.724562535	0.521966657	0.361903481
O	0.224218895	0.978049823	0.861769033	0.224610815	0.021874251	0.362227864
H	0.012796930	0.221054459	-0.014030156	0.012567836	0.778993118	0.485887497
H	0.512578336	0.721020627	-0.014128659	0.512790026	0.278986138	0.485954728
H	0.844101815	0.096807967	0.037228096	0.844111606	0.903306073	0.537343946
H	0.344080289	0.596748180	0.037264539	0.344073183	0.403266202	0.537294909
H	0.826317158	0.216196143	0.269923728	0.826086955	0.783763375	0.769795168
H	0.326145382	0.716187091	0.269875111	0.326272768	0.283781005	0.769865507
H	-0.004729098	0.247754190	0.452060406	-0.004833518	0.752207751	0.951935538
H	0.495079742	0.747781992	0.451980829	0.495367380	0.252249628	0.952049958
C	0.919725143	0.512912768	0.778144960	0.919990489	0.487015482	0.278066268
C	0.419869038	0.013001196	0.778111503	0.419846458	0.987014083	0.278152454

Tabla A.10 – Coordenadas calculadas para la estructura  $I_h-C_0$  con 4  $CO_2$ .

APÉNDICE A. GEOM. COMPLETAS DE LOS HIDRATOS OPTIMIZADOS

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.171655138	0.250000000	0.398054796	0.828344862	0.750000000	0.601945204
O	0.328344862	0.750000000	0.898054796	0.671655138	0.250000000	0.101945204
O	0.823933924	0.250000000	0.409293450	0.176066076	0.750000000	0.590706550
O	0.676066076	0.750000000	0.909293450	0.323933924	0.250000000	0.090706550
H	0.191693994	0.426778693	0.471305872	0.268328570	0.250000000	0.205325391
H	0.191693994	0.073221307	0.471305872	-0.052225575	0.250000000	0.387631792
H	0.808306006	0.573221307	0.528694128	0.731671430	0.750000000	0.794674609
H	1.052225575	0.750000000	0.612368208	0.808306006	0.926778693	0.528694128
H	0.231671430	0.750000000	0.705325391	0.552225575	0.750000000	0.887631792
H	0.308306006	0.573221307	0.971305872	0.308306006	0.926778693	0.971305872
H	0.768328570	0.250000000	0.294674609	0.447774425	0.250000000	0.112368208
H	0.691693994	0.073221307	0.028694128	0.691693994	0.426778693	0.028694128

Tabla A.11 – Coordenadas calculadas para la estructura tipo MH-III vacía.

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0.182034974	0.190595795	0.423760679	0.817985565	0.690646957	0.576052809
O	0.317968475	0.809352256	0.923788810	0.682024462	0.309389711	0.076075779
O	0.835091993	0.195448942	0.397804893	0.164911208	0.695421544	0.602024412
O	0.664913312	0.804577292	0.897814884	0.335073301	0.304531258	0.102025289
O	0.000467005	0.519357963	0.910288881	-0.019436702	0.142911792	0.739767494
O	0.019512595	0.642933829	0.260054944	-0.000552441	1.019388078	0.089545035
O	0.499492664	0.480639863	0.410286457	0.519442523	0.857098534	0.239812089
O	0.480585866	0.357100692	0.760024639	0.500545270	-0.019338948	0.589564071
H	0.193393779	0.534244957	0.536868440	0.234359104	0.231625147	0.318585211
H	0.188452478	-0.145310032	0.533105503	0.060738551	0.205697161	0.405184257
H	0.811558062	0.354725096	0.466714681	0.765645983	0.731666540	0.681250082
H	0.939262482	0.705699087	0.594642031	0.806610436	1.034266932	0.462959527
H	0.265649143	0.768341728	0.818584635	0.439251658	0.794305370	0.905203180
H	0.306603001	0.465709780	1.036867932	0.311551910	1.145259333	1.033106167
H	0.734338632	0.268360750	0.181243177	0.560724284	0.294300552	0.094650529
H	0.693380657	-0.034251588	-0.037018609	0.688440075	0.645318620	-0.033263004
C	-0.009911235	0.330553410	0.825686280	0.009976824	0.830528762	0.174085985
C	0.509929643	0.669458444	0.325727882	0.489984464	0.169444392	0.674124957

Tabla A.12 – Coordenadas calculadas para la estructura tipo MH-III con 4 CO<sub>2</sub>.





## APÉNDICE

### B

# ARTÍCULOS PUBLICADOS EN EL DESARROLLO DE LA TESIS DOCTORAL

1. F. Izquierdo-Ruiz, A. Otero-de-la-Roza, J. Contreras-García, J.M. Menéndez, O. Prieto-Ballesteros, J.M. Recio. Guest–host interactions in gas clathrate hydrates under pressure. *High Pressure Research*, **2015**, *35*, 49-56.
2. F. Izquierdo-Ruiz, J. M. Menéndez, J. M. Recio. Theoretical Analysis of Vibrational Modes in Uranyl Aquo Chloro Complexes. *Theoretical Chemistry Accounts*, **2015**, *134* (2), 7.
3. H. Osman, P. Pertierra, M. A. Salvadó, F. Izquierdo-Ruiz, J. M. Recio. Structure and Bonding in Crystalline Cesium Uranyl Tetrachloride under Pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2016**, *18*, 18398.
4. F. Izquierdo-Ruiz, A. Otero-de-la-Roza, J. Contreras-García, J.M. Menéndez,

---

dez, O. Prieto-Ballesteros, J.M. Recio. Effects of the CO<sub>2</sub> Guest Molecule on the sI Clathrate. *Materials*, **2016**, *9*, 777.

5. J. Contreras-García, R. A. Boto, F. Izquierdo-Ruiz, I. Reva, T. Woller, M. Alonso. A benchmark for the non-covalent interaction (NCI) index or... is it really all in the geometry? *Theoretical Chemistry Accounts*, **2016**, *135* (10), 242.

