



# Carbon Dioxide Clathrate Hydrate Study under Ganymede Conditions

F. Izquierdo-Ruiz, A.S.J. Méndez, J.M. Recio, O. Prieto-Ballesteros



Universidad de Oviedo



CENTRO DE ASTROBIOLOGÍA  
ASOCIADO AL NASA ASTROBIOLOGY INSTITUTE



CSIC



# Introducción

IUPAC: *Compuesto de inclusión en el que la molécula huésped (guest) se encuentra en una caja formada por la molécula hospedadora (host) o una red de moléculas hospedadoras.*

Hidratos: Clatratos formados por agua conectada por puentes de hidrógeno

## Propiedades:

- Estables a altas presiones y bajas temperaturas
- Inestables sin guest
- Guest de baja polaridad
- Liberación catastrófica de gases cuando se descomponen
- Propiedades muy similares a los hielos de agua



Hielo XVI

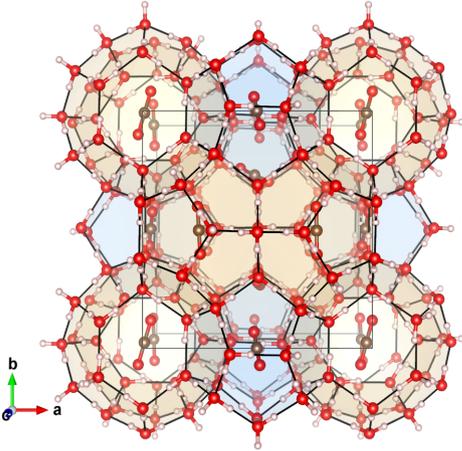
Identificación mediante medidas de conductividad térmica y Raman

## Importancia:

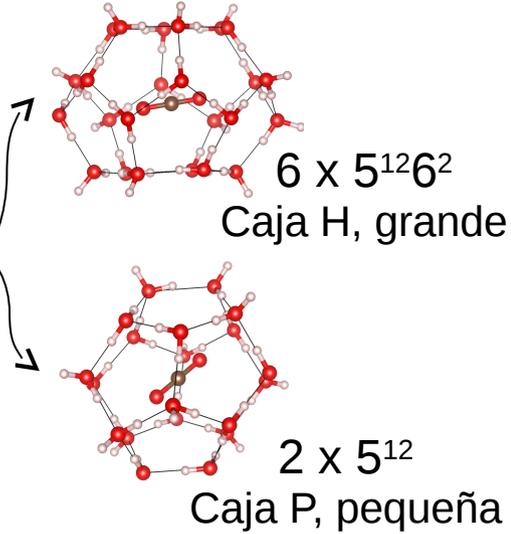
- Astrobiología: Habitabilidad
- Recursos energéticos: Explotación, almacenamiento y transporte
- Cambio climático: Almacenamiento y liberación de gases de efecto invernadero

# Introducción

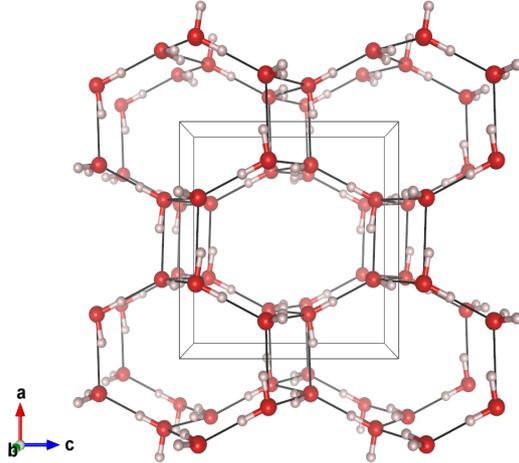
SI



Cúbica P  
46 H<sub>2</sub>O / 8 cajas

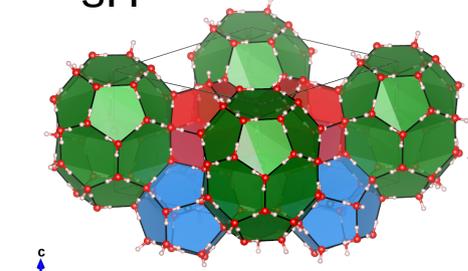


SO/FIS

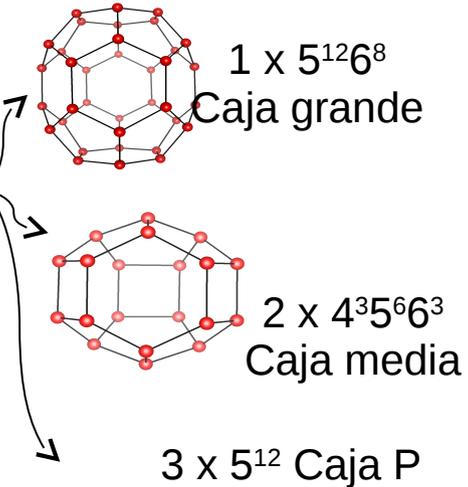


Ortorrónica  
8 H<sub>2</sub>O  
Canales  
Hasta 4 guests

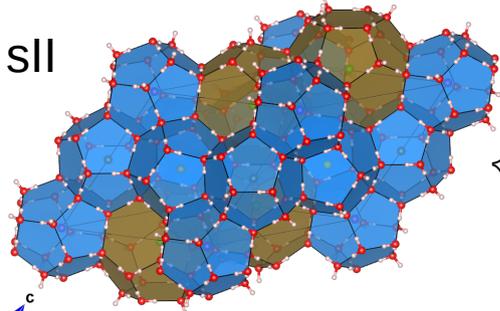
SH



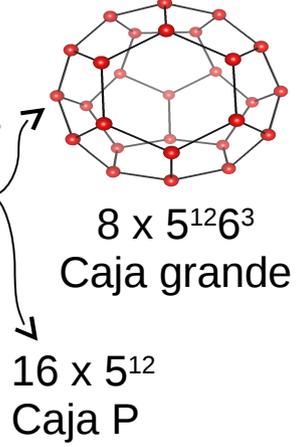
Hexagonal  
34 H<sub>2</sub>O  
6 cajas



SII



Cúbica F  
136 H<sub>2</sub>O  
24 cajas

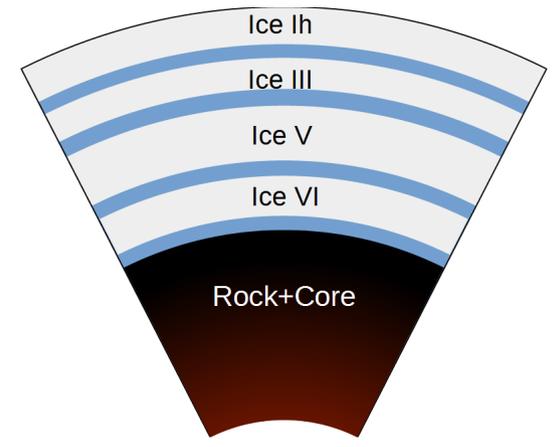
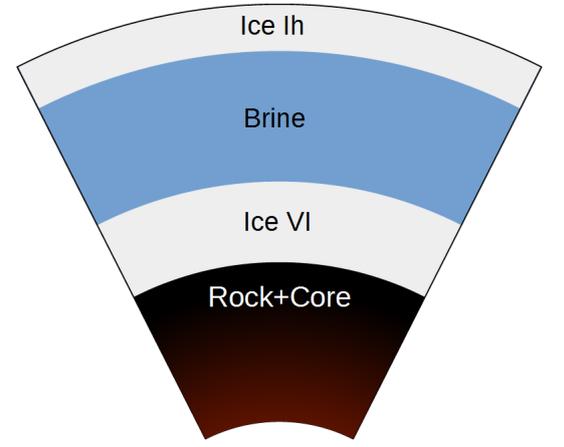
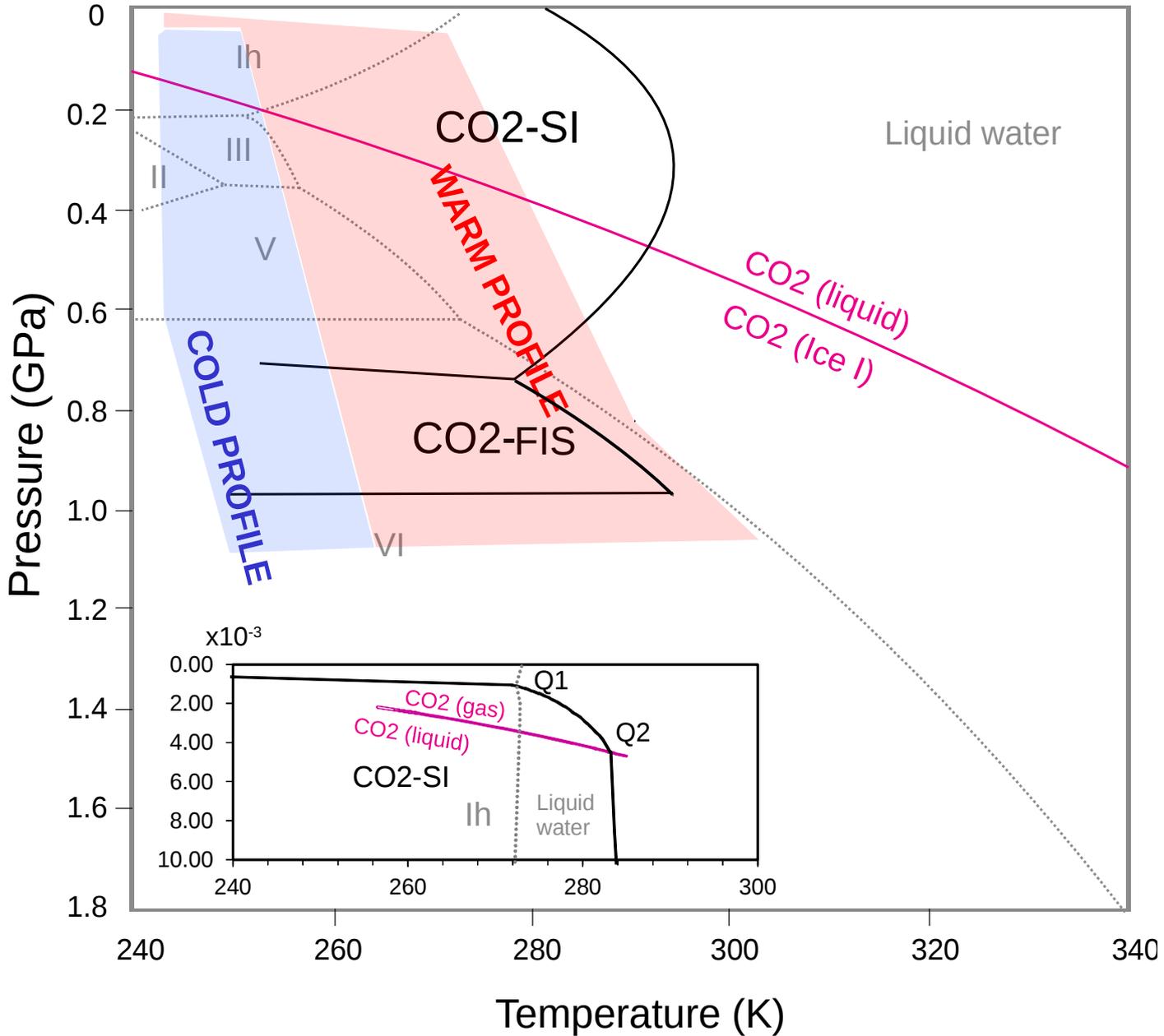


# Introducción



- Luna helada de Júpiter
- Campo magnético propio
- Algunos componentes: agua, sales y  $\text{CO}_2$
- Agua líquida bajo la superficie
- Bajas temperaturas: de 110 a 300 K
- Altas presiones: más de 1 GPa
- Condiciones ideales para la síntesis de hidratos

# Introducción



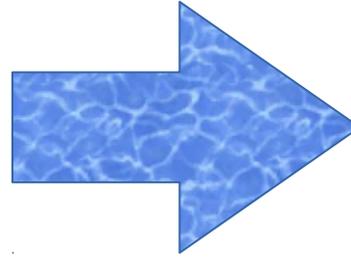
# Metodología

Cálculos DFT *ab initio*

Condiciones periódicas

Funcionales GGA (PW86PBE)

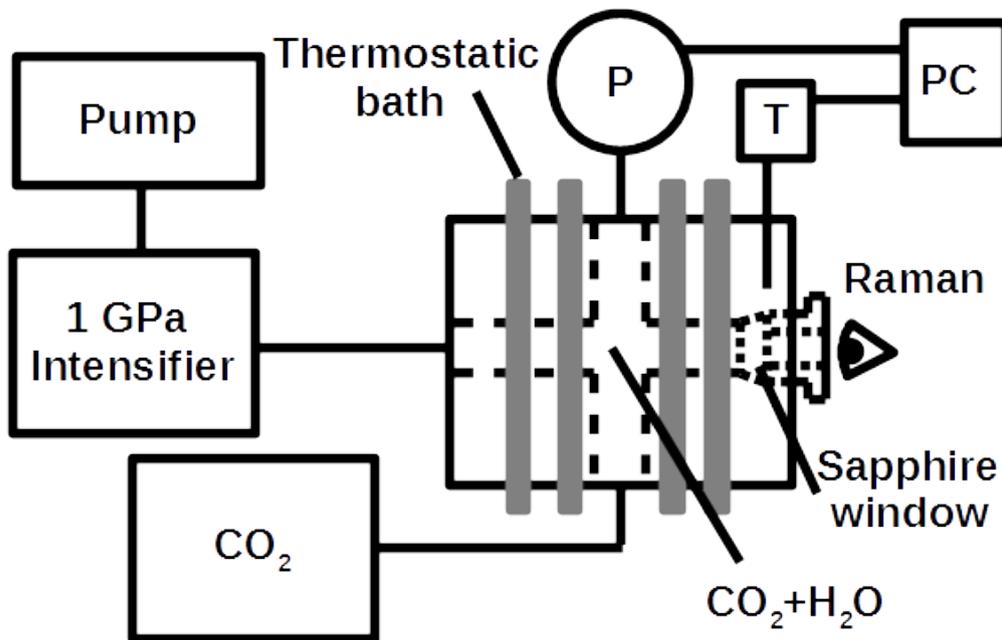
Método XDM para tratar VdW



Estabilidad Energética

Ecuación de estado (EOS)

Frecuencias vibracionales



# Resultados

sl

Parámetro de red: 11.64 Å // Exp: 11.83 Å

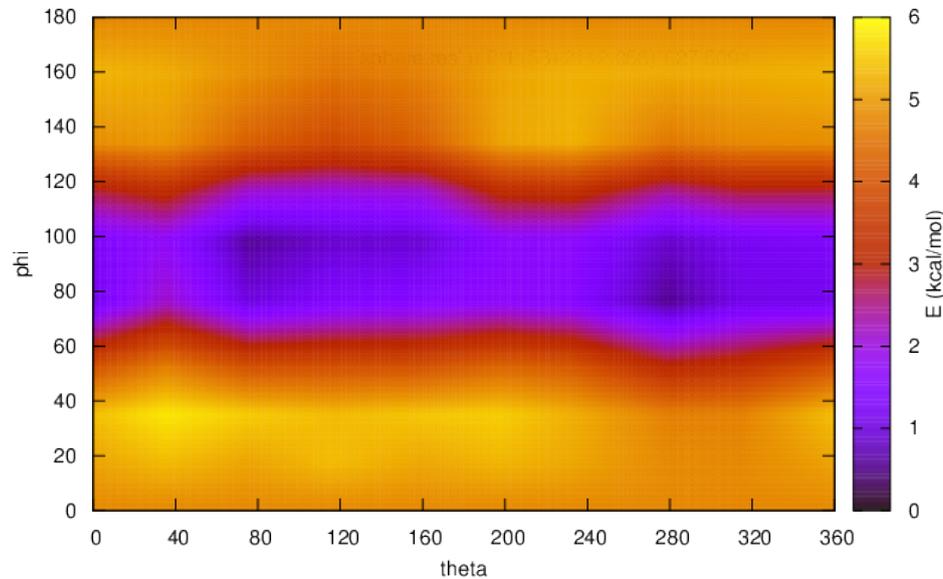
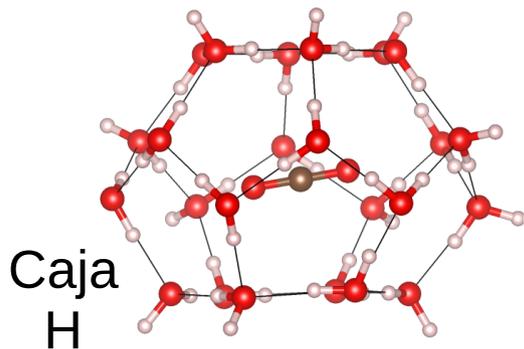
Vinet EOS y descomposición poliédrica

	$B_0$ (GPa)	$B_0'$
Celda ud.	15.5	5.59
Cajas H	15.4	5.09
Cajas P	15.8	5.46

Estructura fácilmente compresible

Mayor compresibilidad de las cajas H

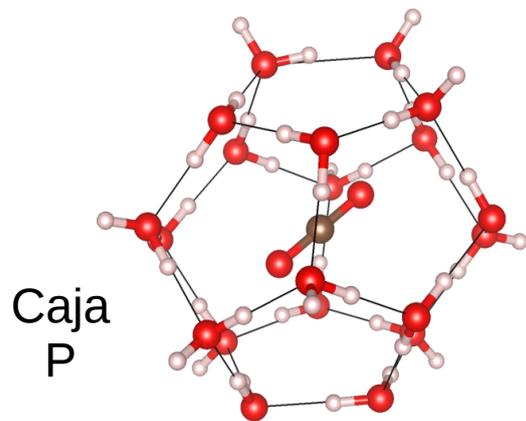
# Resultados: orientación



Posición estable paralela a las caras hexagonales

**Rotación libre en el plano paralelo a las caras hexagonales**

Libración en los ejes perpendiculares a ese plano

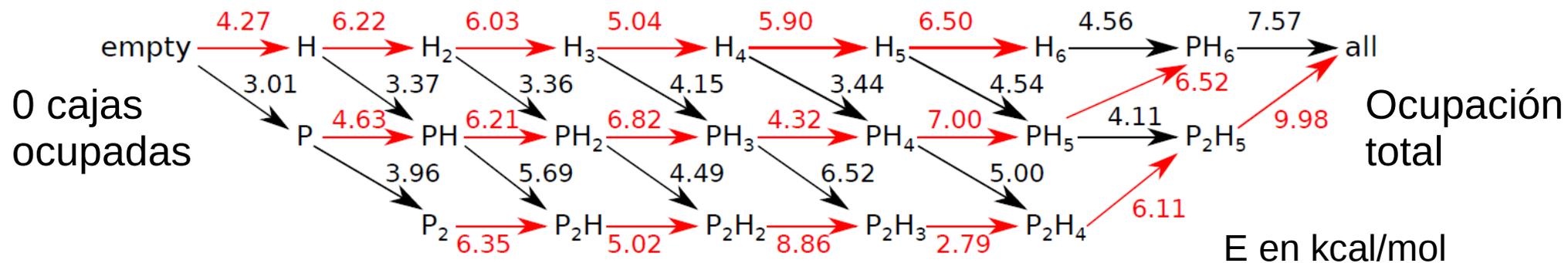


Posición más estable perpendicular a dos caras pentagonales

Rotaciones parcialmente impedidas

# Resultados: Ocupación CO<sub>2</sub>

P<sub>x</sub>H<sub>y</sub>: x e y → número de cajas ocupadas



**Energía por ocupara una caja H = 6 kcal/mol**

**Energía por ocupar una caja P = 4.6 kcal/mol**

**Energía total liberada = 46 kcal/mol**

# Resultados: Frecuencias

P(GPa)	SS <sub>P</sub>	SS <sub>H</sub>	AS <sub>P</sub>	AS <sub>H</sub>
Free	1282		2283	
0.04	1368	1358	2433	2422
0.33	1370	1358	2438	2421
0.62	1369	1358	2436	2421
0.95	1370	1360	2437	2424

SI relevant vibrations. Freq. in cm<sup>-1</sup>

Frecuencias del CO<sub>2</sub> sufren desplazamiento al azul al enclatatrarse

Desplazamiento mayor en las cajas P.

La presión no afecta al CO<sub>2</sub>

## Libración en la caja H

Oscilador armónico torsional:

$$E = \frac{1}{2} k \gamma^2; \quad k = \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2}; \quad f (cm^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{I}}$$

Valor promedio en diferentes valores de ángulo  $\theta$

$I$ : Moment of inertia  
of the guest molecule

$$f = 45 \text{ cm}^{-1}$$

# Índices de Deformación

Vacío				Full			
P (GPa)	$D_p$ (Å)	$I_H$	$D_H$ (Å)	P (GPa)	$D_p$ (Å)	$I_H$	$D_H$ (Å)
0.97	0.0107	0.8188	0.0633	0.93	0.2543	0.8190	0.1531
0.65	0.0118	0.8188	0.0635	0.61	0.2297	0.8190	0.1471
0.36	0.0131	0.8188	0.0639	0.33	0.2061	0.8189	0.1367
0.10	0.0141	0.8187	0.0640	0.02	0.1936	0.8189	0.1314

$D_p$  es el índice de deformación de las cajas P,  $D_H$  es el índice de deformación de las cajas H e  $I_H$  es el índice de isotropía de las cajas H

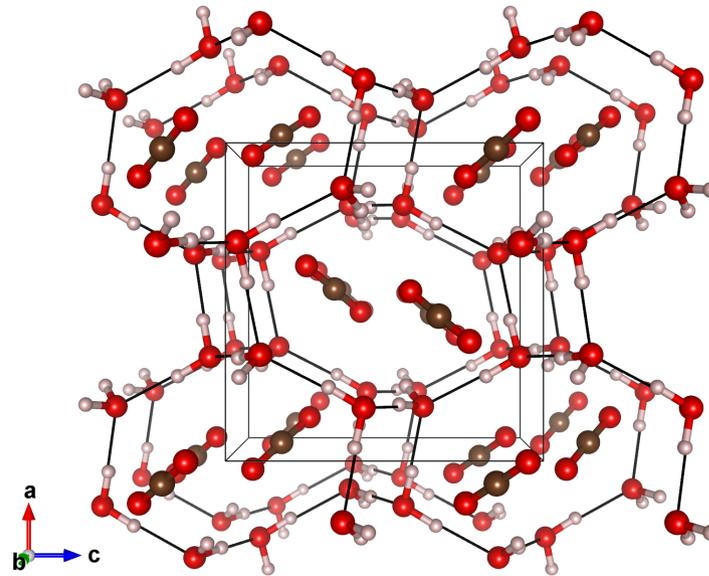
**Clatrato vacío: Compresión homogénea de las cajas.**

**Clatrato lleno: deformación al comprimir la estructura debido a la presencia de la molécula huésped.**

**También se observa una deformación inicial al introducir una molécula huésped.**

# Resultados

## FIS



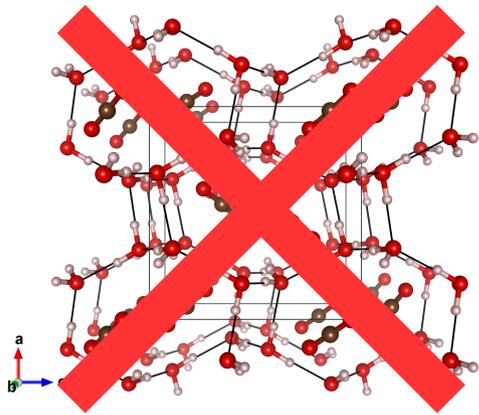
Celda ortorrómbica

8 H<sub>2</sub>O y hasta 4 CO<sub>2</sub>

Canales en lugar de cajas

# Resultados

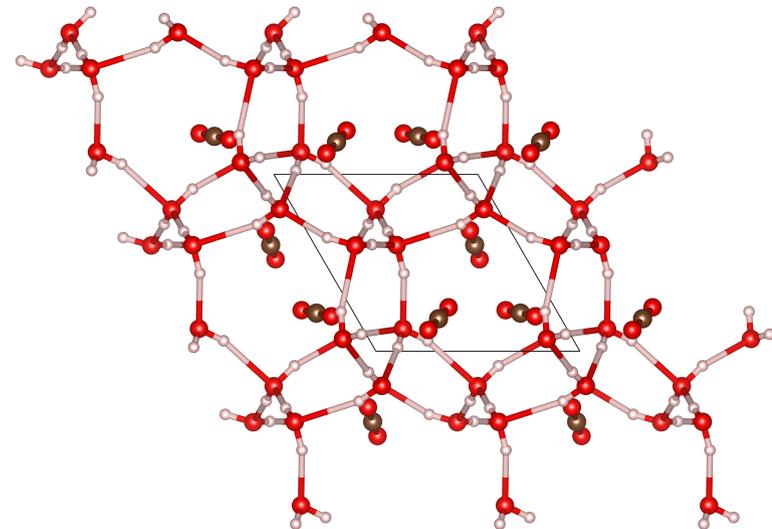
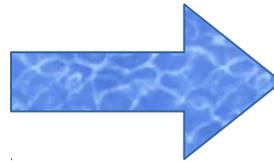
FIS



Celda ortorrómbica

8 H<sub>2</sub>O y hasta 4 CO<sub>2</sub>

Canales en lugar de cajas



C0: Celda hexagonal  
 $a=6.54 \text{ \AA}$ ,  $c=7.25 \text{ \AA}$

6 H<sub>2</sub>O y hasta 3 CO<sub>2</sub>

Canales en lugar de cajas

## En proceso

- Síntesis en VHPPC y medidas de Raman a alta presión
- Cálculo de EOS para la fase de alta presión FIS de CO<sub>2</sub>
- Cálculo de las presiones de transición sl → FIS

**Gracias**