

Potencial de interacción en hidratos de gas tipo sI

Martín Pérez-Rodríguez*, Ángel Vidal Vidal, Manuel M. Piñeiro
Departamento de Física Aplicada, Universidade de Vigo

Introducción. Los clatratos de gas (o hidratos de gas¹) son compuestos en los que el agua se ordena en celdas geométricas alrededor de moléculas pequeñas como CO₂ or CH₄, que se repiten en el espacio formando una red periódica, a temperaturas bajas o presiones moderadamente altas. Los hidratos de gas presentan un interés creciente debido principalmente a su capacidad para secuestrar y retener gases de efecto invernadero, y a su abundancia en ciertos estratos de la corteza oceánica, que los convierte en una potencial fuente de gas natural.

Los diagramas de fases de estos sistemas son accesibles experimentalmente pero la falta de una teoría microscópica completa hace muy difícil su adecuada predicción. Tradicionalmente, el cálculo de diagramas de fase se viene haciendo mediante ecuaciones de estado, como SAFT² (Statistical Associating Fluid Theory), aunque hoy en día se emplean también en gran medida técnicas de simulación molecular, bien sean de dinámica clásica o de Monte Carlo. En todas ellas, el potencial de interacción entre las celdas y la molécula atrapada juega un papel clave en la capacidad predictiva del modelo. En este trabajo se presenta un estudio en curso del potencial dispersivo con el que el metano interacciona con la red de agua en el interior de los hidratos de tipo sI, y cuando se aproxima y pasa a través de las caras poligonales de una celda a otra adyacente.

Resultados. La estructura del clatrato sI está constituida por celdas de dos tipos: una con forma de dodecahedro (D) y otra de trapecioedro hexagonal truncado (T). Esta última consta de 12 caras pentagonales y 2 hexagonales por lo que fue elegida como modelo para los cálculos, ya que la celda D consta solamente de 12 caras pentagonales idénticas a las de la celda T. Se investigó la densidad electrónica debida a las moléculas de la red de agua dentro de la celda T utilizando un análisis topológico de la densidad electrónica³, y posteriormente, el potencial de interacción del metano a su paso a través de las caras de la celda mediante DFT⁴ (Density Functional Theory). El análisis topológico (figura 1.A) permite describir los caminos de mínima densidad a través de las caras, sobre los que se podría deslizar la molécula de metano. El potencial de interacción a lo largo de estos caminos se ilustra en la figura 1.B. Las barreras de potencial obtenidas para las caras pentagonales son aproximadamente el doble de las obtenidas para las caras hexagonales, implicando una probabilidad mucho mayor de paso a través de estas últimas, lo que, unido a que en la estructura sI las caras hexagonales se alinean paralelamente en canales, sugiere una contribución preferente al transporte de gas. Con respecto a la forma del potencial, se observa que el pozo cuadrado clásico puede mejorarse suavizando las paredes del mismo. Si bien el fondo del potencial calculado muestra una región plana,

los bordes presentan una pendiente finita (incluso más suave que Lennard-Jones), y que debe ser considerada a la hora de definir un potencial efectivo. Finalmente, estos resultados sugieren la posibilidad de introducir potenciales asimétricos, dada la preferencia de paso a través de las caras alineadas.

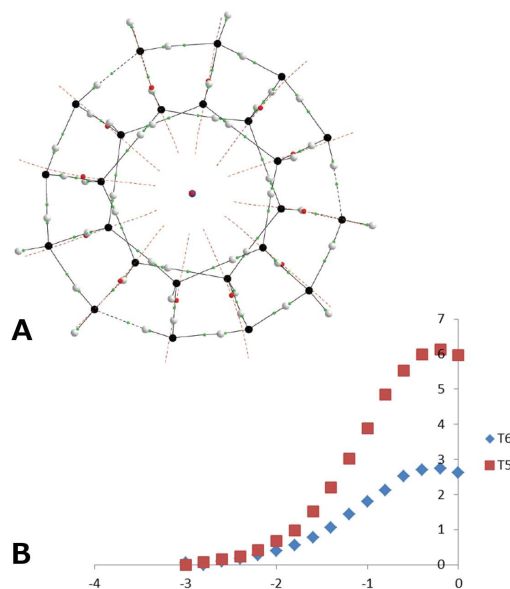


FIG. 1. A. Análisis de la densidad electrónica en una celda de tipo T en la estructura de hidrato sI. Las esferas negras corresponden a átomos de oxígeno y las grises a hidrógeno. Las esferas rojas representan el centro de las caras, por donde se deslizan los caminos de menor densidad electrónica representados con líneas de trazos. B. Potencial de interacción de una molécula de CH₄ aproximándose al centro de una cara pentagonal (T5) y hexagonal (T6).

Los autores agradecen al CESGA (Centro de Supercomputación de Galicia) los recursos computacionales.

* martinperez@uvigo.es.

¹ Sloan, E. D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1998.

² Dufal, S., Galindo, A., Jackson, G., Haslam, A.J., *Mol. Phys.* (2012), 110, 1223.

³ Bader, R. *A quantum theory of molecular structure and its applications*, *Chemical Reviews* (1991), 91, 893.

⁴ W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* (1965), 140, A1133. En concreto, se ha utilizado el nivel de teoría B3LYP/6-311+g(d,p) en la aproximación del programa Gaussian 09 (www.gaussian.com).