

Título: Modelización Molecular de Hidratos de Metano y Filosilicatos

Autor: Rubén Martos Villa

Director: Claro Ignacio Sainz Díaz y María Pilar Mata Campo

Centro: Dpto. Ciencias de la Tierra, Fac. Ciencias del Mar y Ambientales. Univ. Cádiz. Av. República Saharaui S/N, 11510 Cádiz (España).

Fecha de lectura: 17 de Diciembre de 2010

Tribunal: Dr. Jose Manuel Igartuburu Chinchilla, Dr. Sergio Ignacio Molina Rubio, Dra. Jezabel Sánchez Oneto

Calificación: Sobresaliente

Modelización Molecular de Hidratos de Metano y Filosilicatos

/ RUBÉN MARTOS VILLA

Dpto. Ciencias de la Tierra, Fac. Ciencias del Mar y Ambientales. Univ. Cádiz. Av. República Saharaui S/N, 11510 Cádiz (España).

INTRODUCCIÓN

Los hidratos de metano son compuestos sólidos donde el metano queda atrapado en cristales huecos de hielo formando clatratos (Sloan, 2003). La estructura cristalina de los hidratos de metano (denominada estructura de tipo clatrato I) está formada por una red de moléculas de agua unidas mediante puentes de hidrógeno formando cavidades en las que quedan atrapadas las moléculas de metano mediante interacciones electrostáticas.

Su formación depende de la existencia de suficiente cantidad de metano, bajo elevadas presiones y bajas temperaturas, condiciones que se dan en numerosas zonas en los fondos oceánicos y en zonas de altas latitudes.

Experimentos recientes (Koster van Groos y Guggenheim, 2009), ponen de manifiesto la posible relación entre las superficies de los filossilicatos y la estabilidad de los hidratos de metano en determinadas condiciones. Es, por lo tanto, necesario comprender el mecanismo de acción de estos sólidos en los distintos procesos de adsorción y cristalización de clatratos. Dado que la realización de experimentos con hidratos de metano en condiciones tan extremas de presión y temperatura es complicada y costosa, la modelización molecular es una herramienta útil para simular este tipo de ensayos.

METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

Se han aplicado tanto métodos de mecánica clásica como mecano cuánticos. El programa de cálculo molecular basado en potenciales empíricos usado en este trabajo es DISCOVER, dentro del paquete Materials Studio de Accelrys. Los cálculos se han llevado a cabo utilizando el campo de fuerzas cvff_phyllosilicates (Heinz et al., 2005).

Los cálculos mecano-cuánticos se han llevado a cabo en los clústers de ordenador

del IACT y en el Centro de Supercomputación UGRGRID de la Universidad de Granada. Los cálculos mecano-cuánticos de agregados moleculares se han realizado con el paquete de programas GAUSSIAN aplicando la aproximación Hartree-Fock (HF) y la de Moller-Plesset de segundo orden (MP2). Aprovechando la periodicidad de los sistemas estudiados, se han utilizado programas de cálculo basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), como son CASTEP y SIESTA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hidrato de metano

Para la modelización del cristal de hidrato de metano se partió de datos cristalográficos experimentales (Klapproth et al., 2003) y se generó una celda unidad con simetría P1. Se han realizado cálculos de optimización de la red cristalina del hidrato de metano tanto a celda fija como a celda variable aplicando diversos métodos de cálculo (DISCOVER, CASTEP y SIESTA). En los cálculos a celda fija (volumen constante), la geometría de la estructura del hidrato de metano se compara con los datos experimentales (Klapproth et al., 2003) mediante la función de distribución radial y la simulación del patrón de difracción de rayos X, observándose que los valores obtenidos teóricamente se ajustan a los experimentales, demostrando la validez de los métodos computacionales aplicados.

También se ha calculado la energía de adsorción por molécula de metano en el cristal de hidrato de metano. Esta energía se define como la diferencia entre la energía calculada en la optimización del cristal con metano en su interior menos la energía calculada en la optimización del cristal sin metano y la molécula de metano por separado. En este caso, se ha calculado la energía de adsorción utilizando los programas Discover (-5.9 Kcal/mol) y

CASTEP/LDA (-6.11 Kcal/mol), lo que indica que la formación del cristal de hidrato de metano es un proceso exotérmico.

Superficie Mineral: Montmorillonita

Se ha modelizado la estructura de una montmorillonita en la que se ha sustituido solamente un Al^{3+} por un Mg^{2+} , creando un defecto de carga en la capa octaédrica, que se compensa por la entrada de un catión de Na^+ en la interlámina. En este modelo se crea una supercelda $4 \times 2 \times 1$ componiendo un total de 321 átomos con fórmula estructural $Na(Al_{31}Mg)Si_{64}O_{160}(OH)_{32}$. Se han realizado cálculos de optimización de montmorillonita a celda fija y celda variable con Discover (aplicando el FF Cvff_phyllosilicates) y SIESTA, obteniéndose parámetros de red similares a los experimentales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto RNM-3581 "CADHYS" de la Junta de Andalucía. Agradecimientos al centro de Supercomputación UGRGRID y al Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra CSIC-UGR, Granada.

REFERENCIAS

Heinz, H., Koerner, H., Anderson, K.L., Vaia, R.A., Farmer, B.L. (2005) Force field for mica-type silicates and dynamics of octadecylammonium chains grafted to montmorillonite. *Chemistry of Materials* 17, 5658-5669.

Klapproth, A., Goreschnik, E., Staykova, D., Klein, H., Kuhs, W.F. (2003) Structural Studies of Gas Hydrates. *Canadian Journal of Physics* 81, 503-518.

Koster van Groos, A.F., Guggenheim, S. (2009) The stability of methane hydrate intercalates of montmorillonite and nontronite: Implications for carbon storage in ocean-floor environments. *American Mineralogist* 94, 372-379.

Sloan, E.D. (2003) Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature* 426, 353-359.