

# El laboratorio de hielos y la modelización computacional de hielos y fases minerales

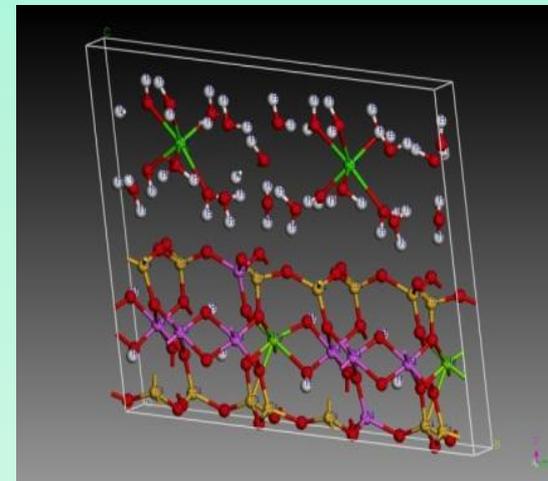
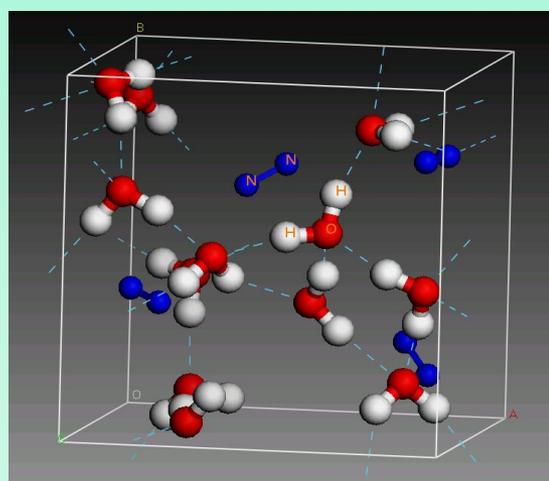
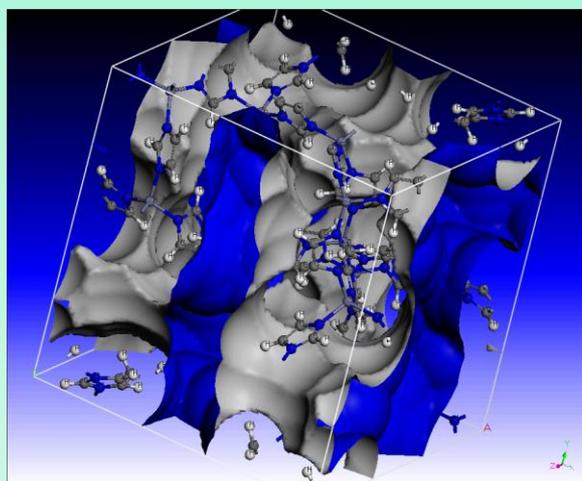
Dr. Vicente Timón Salinero

Departamento de Física Molecular

Instituto de Estructura de la Materia – CSIC

[http://www.iem.cfmac.csic.es/departamentos/fismol/fisica\\_molecular.htm](http://www.iem.cfmac.csic.es/departamentos/fismol/fisica_molecular.htm)

[vicente.timon@csic.es](mailto:vicente.timon@csic.es)



# ¿A qué llamamos hielo?



Hielo: Agua en estado sólido



Hielo de hidrato de metano ardiendo



## Definición Científica

Hielo: se dice de una fase sólida de una sustancia que se presenta en estado líquido o gas a temperatura ambiente. Por ejemplo: metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), nitrógeno ( $\text{N}_2$ )...

# Hielo en objetos astrofísicos

Predomina el hielo de agua, con pequeñas cantidades de moléculas sencillas congeladas ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$ ).

- Planetas y Satélites del Sistema Solar

- Núcleos cometarios



- Nubes densas del medio interestelar

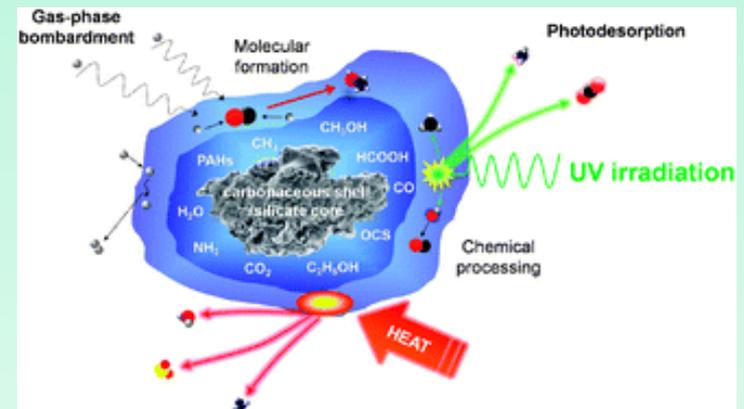
# Nubes moleculares del medio interestelar

## Gran riqueza química.

### Mas de 160 moléculas observadas

Densidad “alta” ( $10^4$ -  $10^6$   $\text{cm}^{-3}$ ) y temperatura baja (10-50 K)

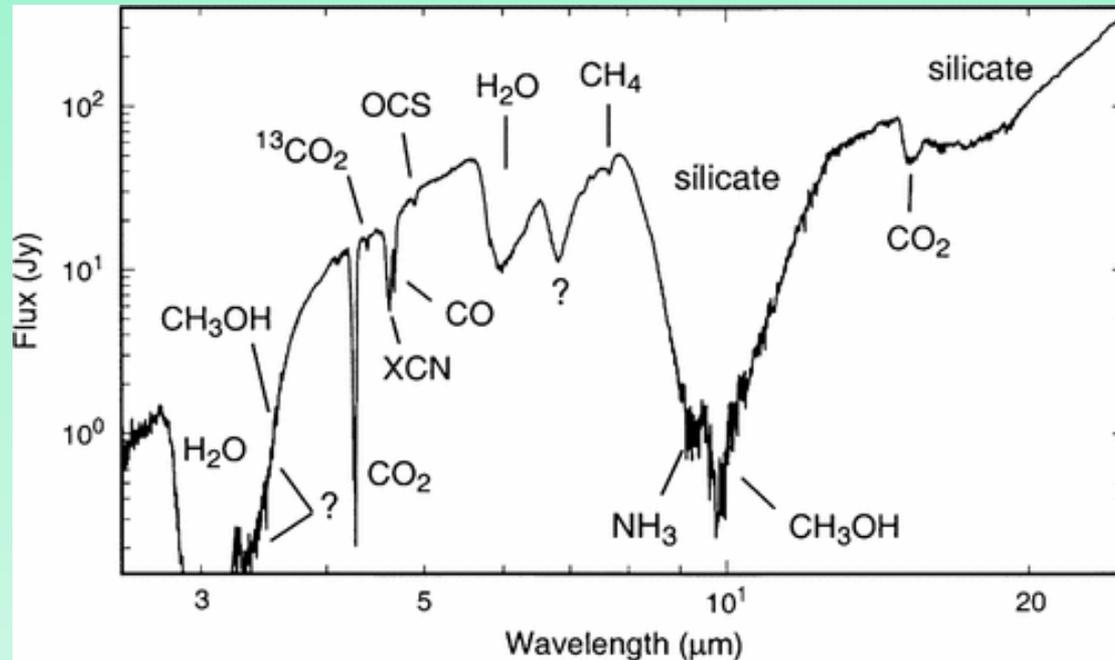
Los granos de polvo (silicatos, carbonáceos) se recubren de capas de “hielos” (volátiles)



Nota:  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$  en superficie terrestre

# MID-IR spectrum of the protostar W33A

Observed with the short-wavelength spectrometer onboard the Infrared Space Observatory



Gibb et al.,  
2000.

*Exceptuando las bandas de silicatos a 10 y 18 μm, las absorciones son debidas a moléculas simples en un manto de hielo.*

# Minerales en objetos astrofísicos

Meteoritos y polvo interestelar

**Silicatos**

**Silicatos hidratados**

**Fosfatos**

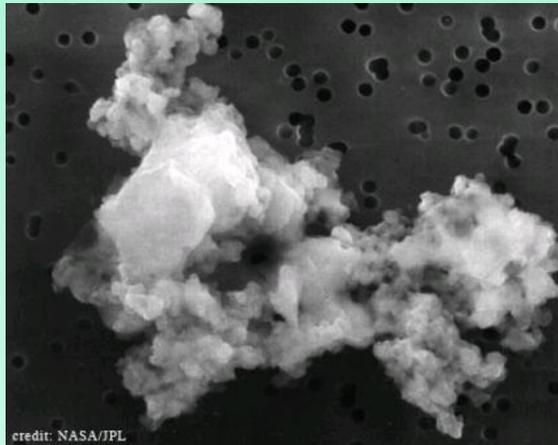
**Óxidos**

**Metales**

**Nitruros**

**Sulfuros**

.....



Otros planetas

**Óxidos hierro**

**Filosilicatos**

**Hierro**

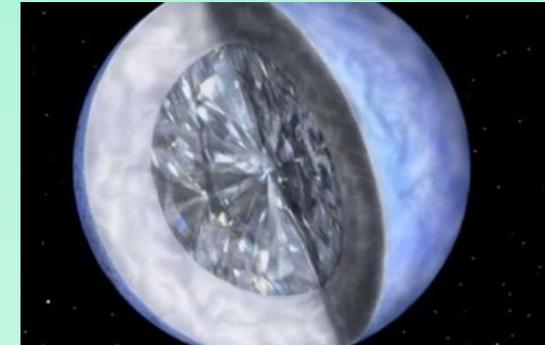
**Niquel**

**Corindon**

**Perovskitas**

**Diamantes**

.....



Recreación de un posible planeta compuesto de diamante en la Vía Láctea. | NASA

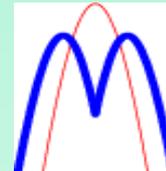
# Técnicas de Investigación

## Experimental



Simulación en el laboratorio de los distintos sistemas astrofísicos.

## Teórica

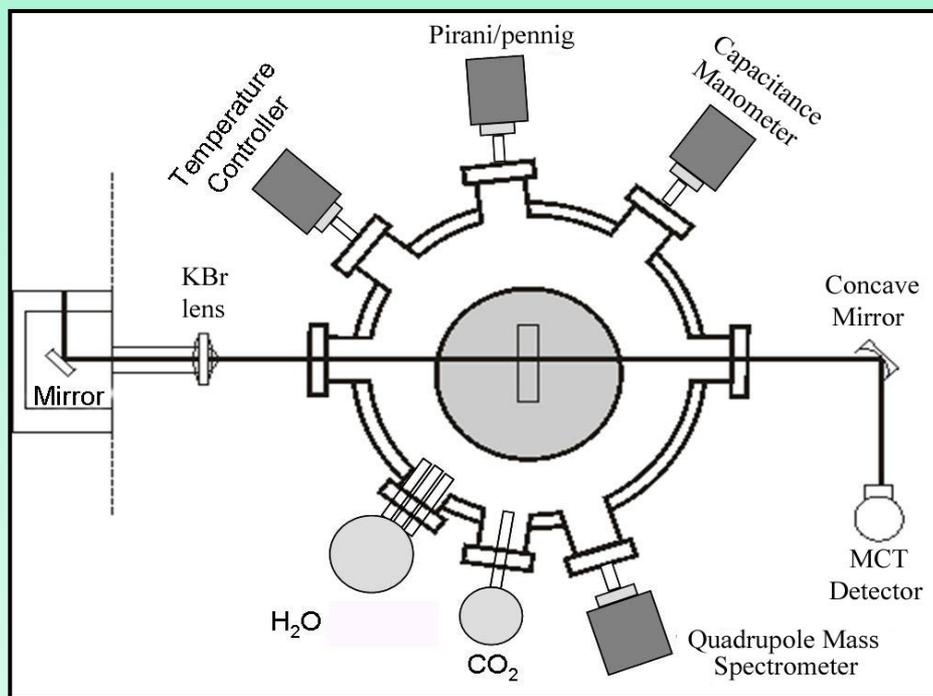


Diferentes programas *ab initio*: (SIESTA, CASTEP, GAUSSIAN, MOLPRO...)

# Sistema experimental

Cámara alto vacío:  $10^{-8}$  mbar

Temperatura controlada entre: 6 -300 K



**CARACTERIZACIÓN:  
ESPECTROSCOPIA  
INFRARROJA  
TRANSMISIÓN O  
REFLEXIÓN-ABSORCIÓN**

**ESPECTROMETRÍA  
DE MASAS**

# Sistema experimental

**Simulación de entornos astrofísicos**



**VISITA PROGRAMADA AL LABORATORIO DE HIELOS**

## Medida y Experimento:

- Muestra
- Instrumento
- Calibración
- Medición



## Experimento computacional<sup>1</sup>

- Modelo
- Programa
- Prueba del programa
- Cálculos
- Resultados (análisis datos)



## CÁLCULO COMPUTACIONAL

### Ventajas:

- Mas baratos que los experimentos.
- Uso en condiciones extremas.
- Son predictivos.
- No interacción con aparato medida.

### Inconvenientes:

- Tamaño del sistema.
- Modelo
- Tiempo.
- Aproximaciones teoría.

[1] William J. Kaufmann y Larry L. Smarr, Supercomputing and the Transformation of Science, Scientific American Library, New York, 1993.

La aplicación de diferentes métodos teóricos (mecánica clásica y cuántica) que englobamos estudio de la materia: moléculas y minerales.

Mediante la interpretación atomística del material es posible conocer muchas de sus propiedades

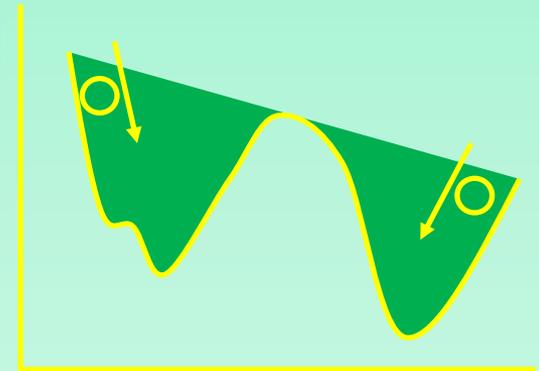
Se pueden basar en dos esquemas diferentes:

## a) Mecánica Clásica (MM):

- Leyes Newton, Hooke,...
- Potenciales derivados de aproximaciones empíricas.
- Sistemas sin efectos cuánticos o cambio de topología electrónica.
- Aplicaciones sistemas grandes.

$$\vec{F} = -dU/d\vec{r}$$

$$U(\mathbf{r})$$



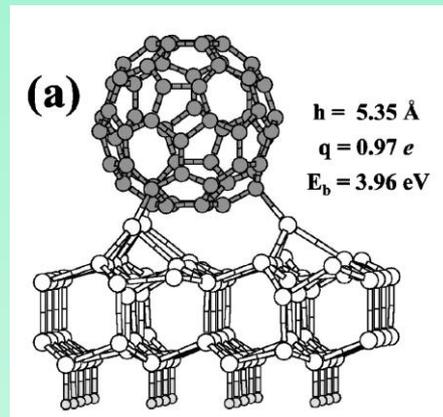
## b) Mecánica cuántica (QM)

- Basada en primeros principios: Schrödinger
- Núcleos y electrones.
- Uso universal (Estructura electrónica, reacciones químicas...)
- Sistemas reducidos y gran esfuerzo computacional, mayores tiempos de cálculo.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

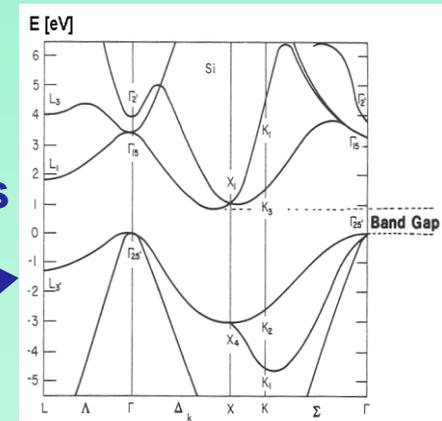
# Aplicación de las técnicas computacionales IEM

Estas técnicas computacionales sobre la teoría de la materia condensada están permitiendo el estudio de estructuras a nivel atómico así como cálculo de propiedades físico-químicas de materiales (minerales), incluyendo predicciones en regímenes no accesibles a través del experimento.



Estructurales

Electrónicas  
y vibracionales



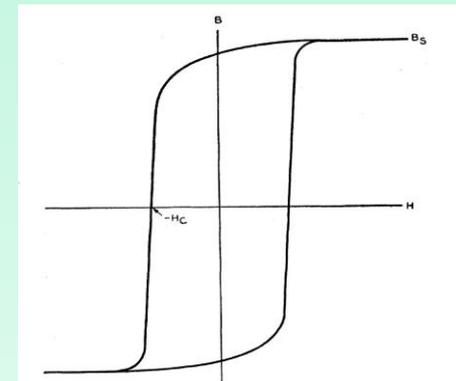
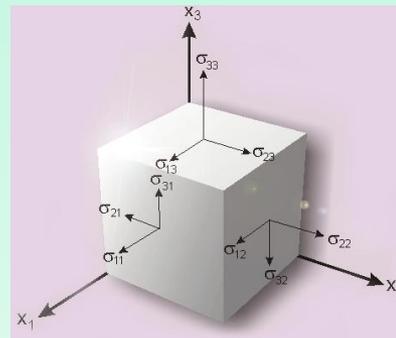
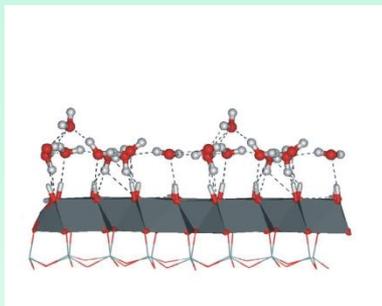
**PROPIEDADES**

Eléctricas y magnéticas

Reactividad y  
superficies

Mecánicas

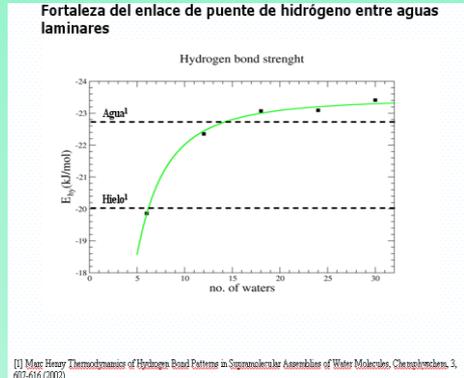
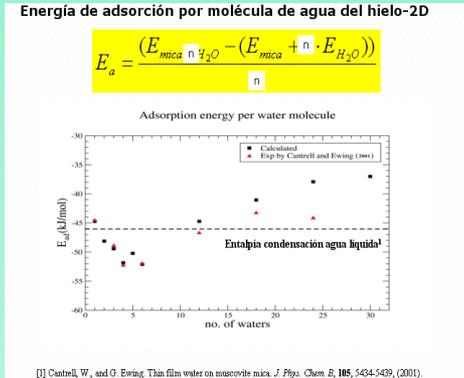
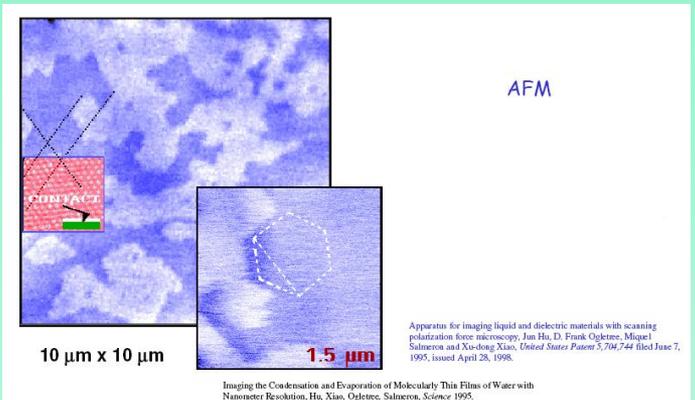
Ópticas



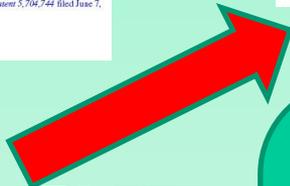
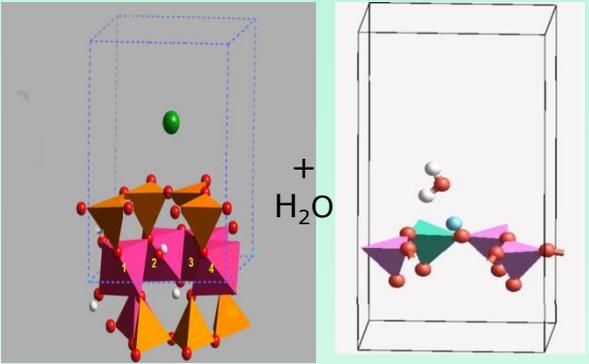
# Algunos resultados de este trabajo teórico/experimental

# “Hielo” (likeice) en Micas

## Formación de láminas de agua en superficies de micas [1]. Problema (Año 1995)



## Resultados teóricos (CASTEP)



## Solución experimental (Año 2010)

View larger version:  
[In this window](#) [In a new window](#)  
[Download PowerPoint Slide for Teaching](#)

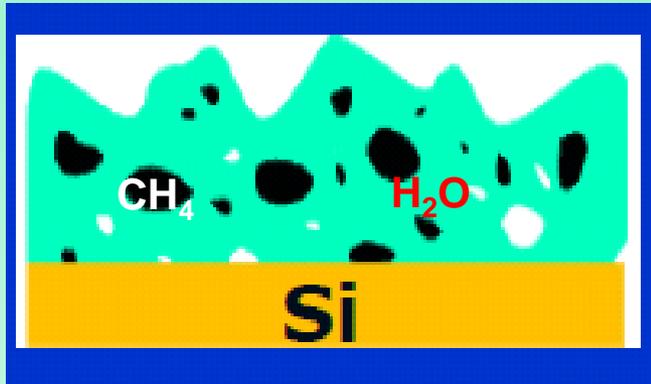
Fig. 1  
 Graphene visualizes the first water adlayer on mica surface at ambient conditions. (A) A schematic of how graphene locks the first water adlayer on mica into fixed patterns and serves as an ultrathin coating for AFM. (B) The structure of ordinary ice (ice  $h_1$ ). Open balls represent O atoms, and smaller, solid balls represent H atoms. A single puckered bilayer is highlighted with red. Interlayer distance is  $c/2 = 0.369$  nm when close to  $0^\circ$ . Adapted from (22). (C) AFM image of a monolayer graphene sheet deposited on mica at ambient conditions. (D) A close-up of the blue square in (C). (E) Height profiles along the green line in (D) and from a different sample (fig. S3). The dashed line indicates  $z = 0.37$  nm. (F) AFM image of another sample, where the edge of a monolayer graphene sheet is folded underneath itself. The arrow points to an island with multiple  $120^\circ$  corners. (G) The height profile along the red line in (F), crossing the folded region. Scale bars indicate 1  $\mu$ m for (C) and 200 nm for (D) and (F). The same height scale (4 nm) is used for all images.

Ke Xu, Peigen Cao and James R. Heath, Graphene Visualizes the First Water Adlayers on Mica at Ambient Conditions, *Science*, **329**, 1188-1191 (2010)

(1) V. Timón, N. Hernández-Haro, A. Hernández-Laguna y C. I. Sáinz-Díaz, Formación de estructuras tipo hielo en filosilicatos laminares 2:1 dioctaédricos, *Macla* **6**, 483-484, (2006).

# Hielo de H<sub>2</sub>O+CH<sub>4</sub>: $\nu_1$ <sup>1</sup>

Espectro IR del metano (molecula tetraédrica gupo Td) + hielo amorfo baja densidad (LDA)\*



14K vs 10<sup>-6</sup> mbar  
LDA- Low density amorphous ice

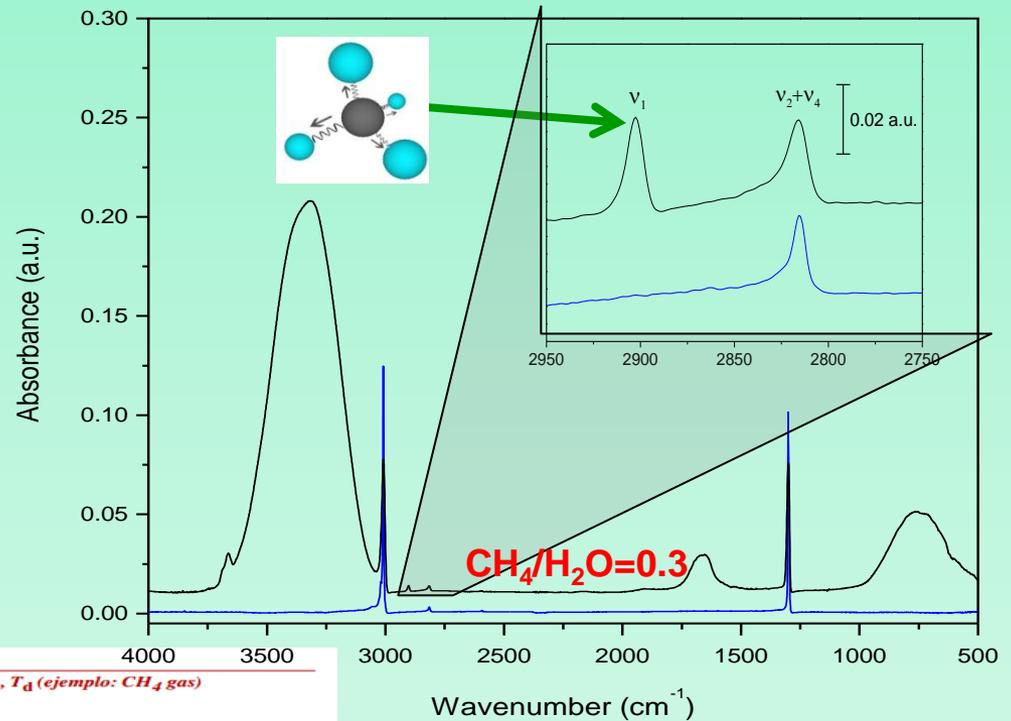
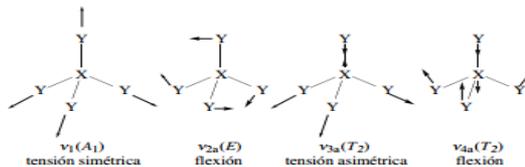
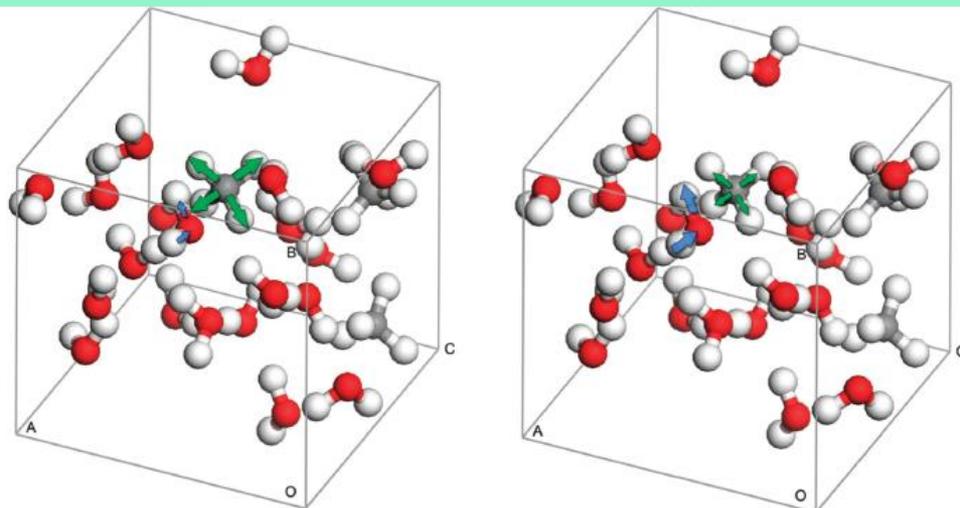


Tabla 2.3. Modos normales y su actividad en IR y Raman para moléculas tetraédricas, T<sub>d</sub> (ejemplo: CH<sub>4</sub> gas)

Vibración	Simetría	Actividad	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_1$ (tensión)	A <sub>1</sub>	Raman	2917
$\nu_{2a}$ (flexión)	E	Raman	1534
$\nu_{2b}$ (flexión)			
$\nu_{3a}$ (tensión)	T <sub>2</sub>	IR y Raman	3019
$\nu_{3b}$ (tensión)			
$\nu_{3c}$ (tensión)			
$\nu_{4a}$ (flexión)	T <sub>2</sub>	IR y Raman	1306
$\nu_{4b}$ (flexión)			
$\nu_{4c}$ (flexión)			



\*O. Gálvez, B. Maté, V. J. Herrero and R. Escribano, Astrophys. J., 2009, 703:2101



$\nu_1=2971 \text{ cm}^{-1}; \text{Int}=36 \text{ km mol}^{-1}$

$\nu_1=2989 \text{ cm}^{-1}; \text{Int}=13 \text{ km mol}^{-1}$

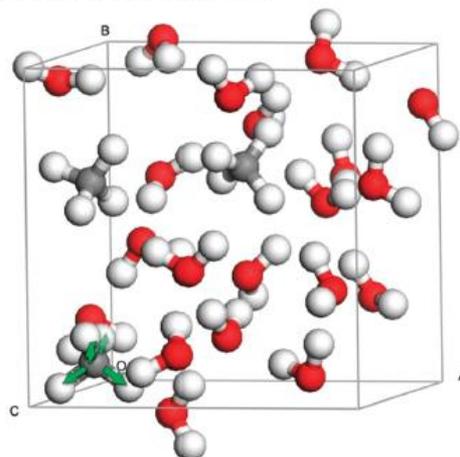
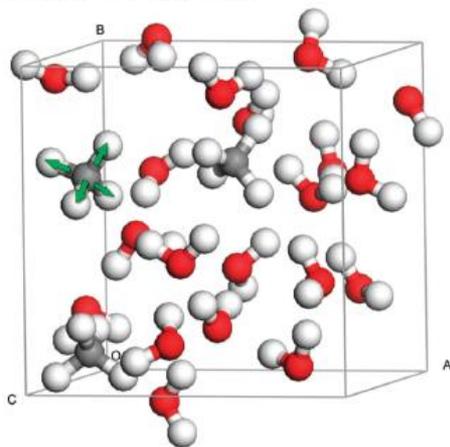


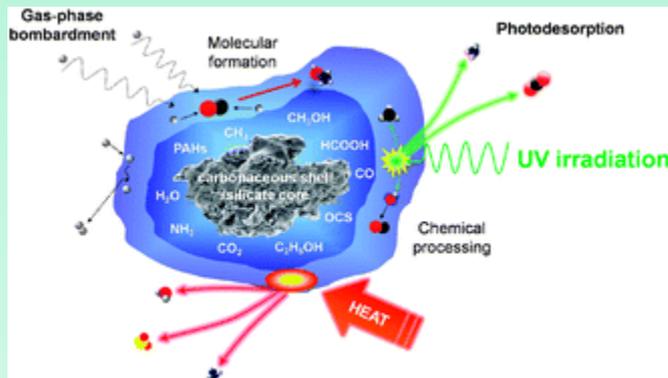
Fig. 3 Schematic representation of the  $\nu_1$  modes of structure HD\_3-1. Top: the  $\nu_1$  mode of one of the three  $\text{CH}_4$  molecules is heavily mixed with one  $\text{H}_2\text{O}$  vibration; the left diagram shows larger contribution of  $\nu_1$ , in green, and the right diagram, larger contribution of  $\nu(\text{O}-\text{H})$ , in blue. Bottom: in the  $\nu_1$  modes of the other  $\text{CH}_4$  molecules there is no relevant contribution of other  $\text{H}_2\text{O}$  vibrations.

## Conclusiones:

- La activación es el resultado de la interacción del metano con las moléculas de agua en las paredes de los poros que forman.
- Otro mecanismo posible es el acoplamiento que se produce cuando la tensión de enlace del metano  $\nu_1$  ( $\text{CH}_4$ ) y la del agua  $\nu_s$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) tienen valores muy próximos.

### Motivation

Se conoce que una gran cantidad de carbono interestelar se encuentra formando lo que se llama hidrocarburos policíclicos aromáticos y granos de polvo carbonaceo. La composición de estos granos se cree es similar a la del carbono amorfo hidrogenado o HAC.



Grano interestelar con hielos\*\*



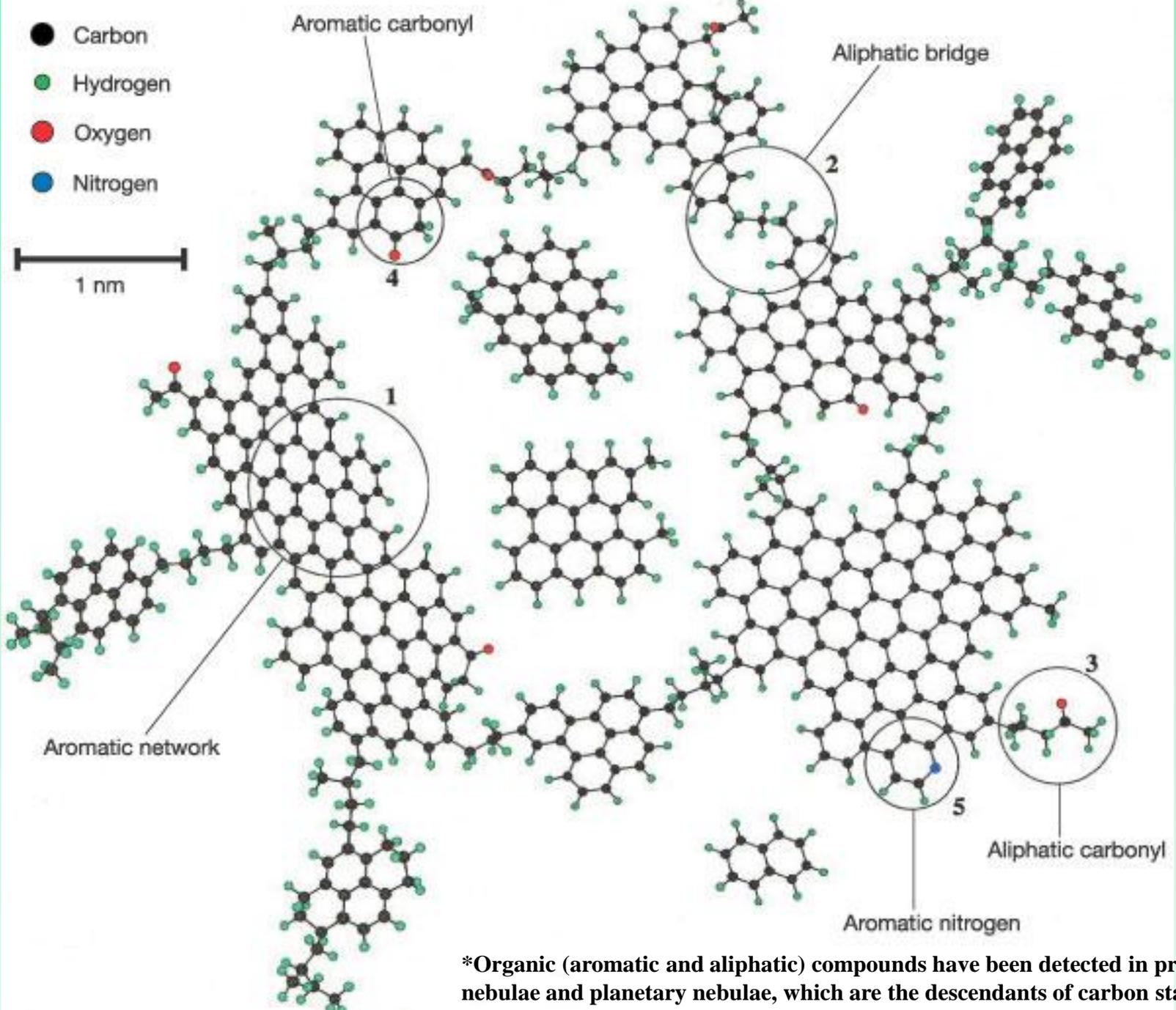
Luminous infrared galaxy WISE J2246-0526. Image credit: NASA / JPL-Caltech

Granos de polvo carbonaceo en galaxias infrarrojas.\*\*\*

\*Timon, V., et al. (2015). "Theoretical model of the interaction of glycine with hydrogenated amorphous carbon (HAC)." Physical Chemistry Chemical Physics **17(43): 28966-28976.**

\*\*Burke, D. J. and W. A. Brown (2010). "Ice in space: surface science investigations of the thermal desorption of model interstellar ices on dust grain analogue surfaces." Physical Chemistry Chemical Physics **12(23): 5947-5969.**

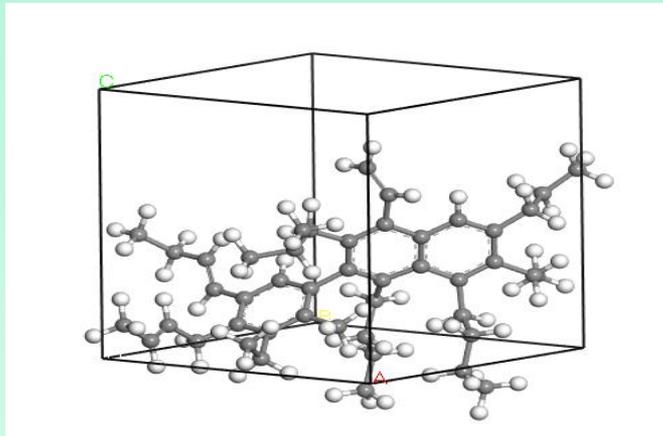
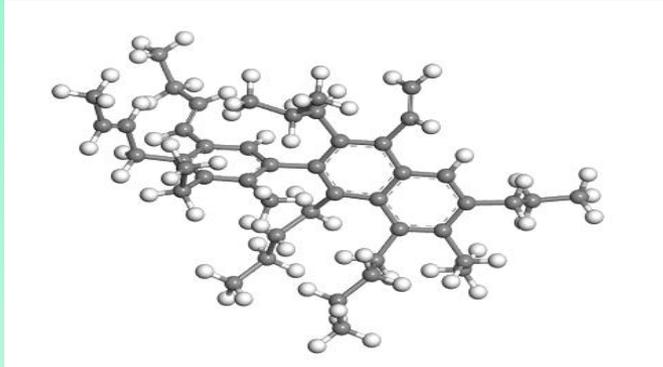
\*\*\*E. Dartois<sup>1</sup> and G. M. Muñoz-Caro, Carbonaceous dust grains in luminous infrared galaxies, A&A 476, 1235-1242 (2007)



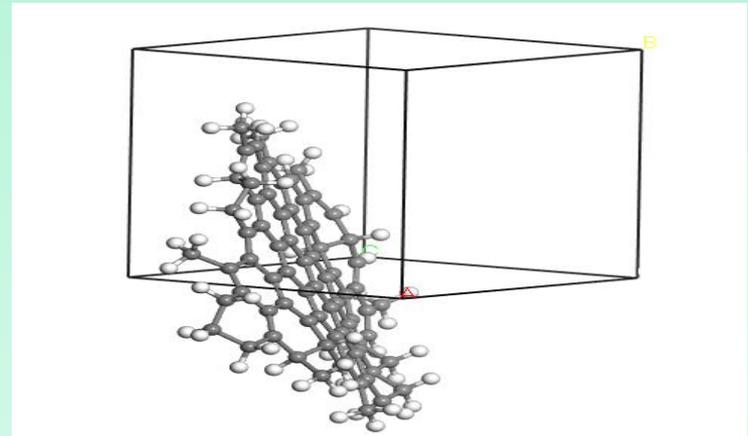
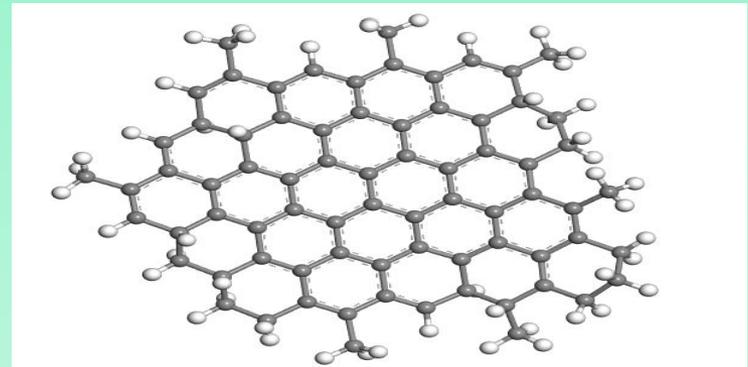
**\*Kwok, Nature 430, 895 (2004)**

**\*Organic (aromatic and aliphatic) compounds have been detected in proto-planetary nebulae and planetary nebulae, which are the descendants of carbon stars.**

## Anillos y cadenas (RC)\*

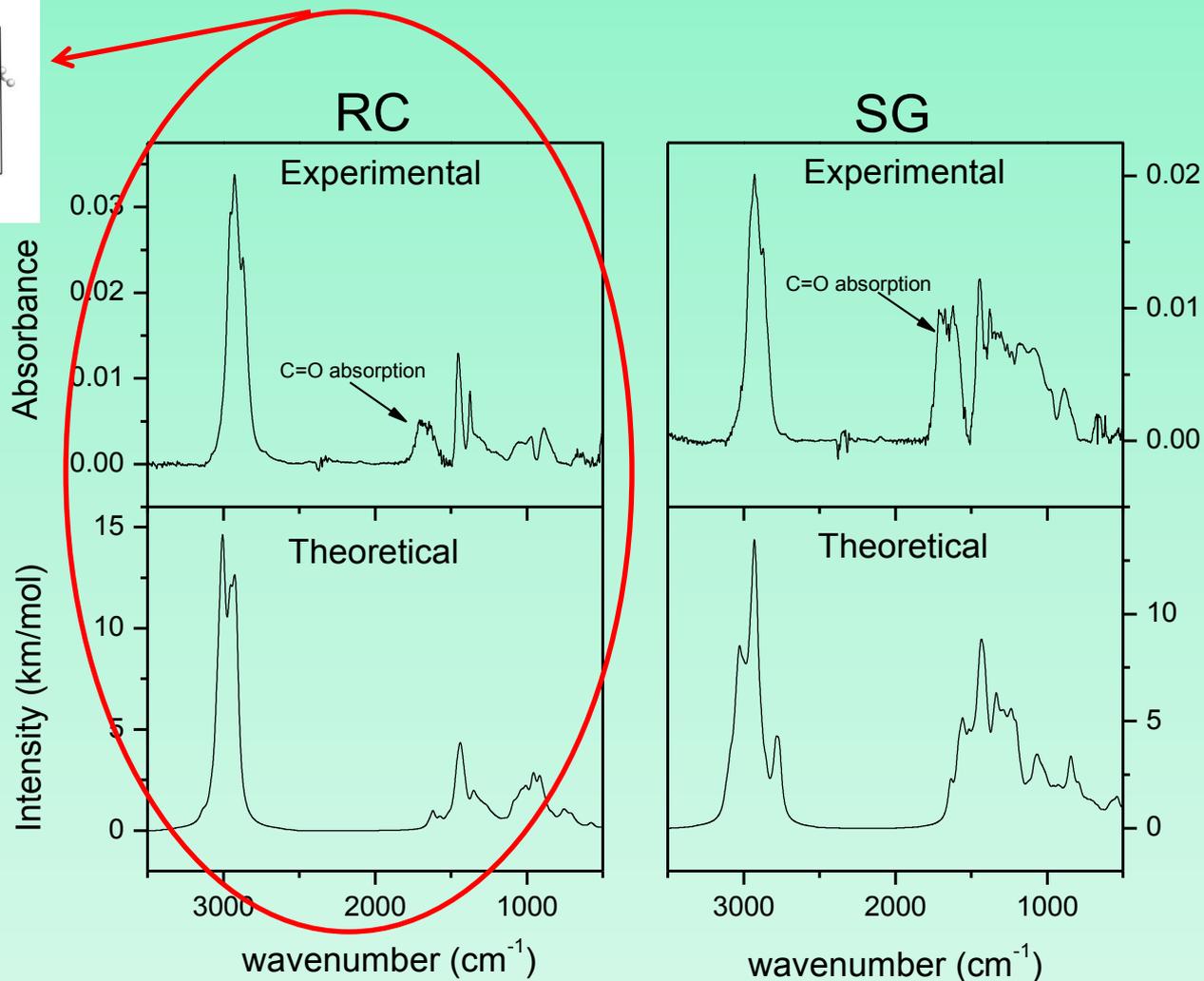
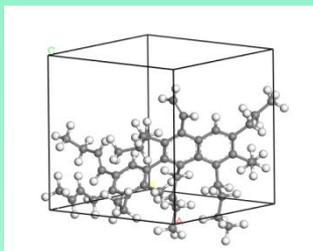


## Grafito sustituido (SG)\*\*



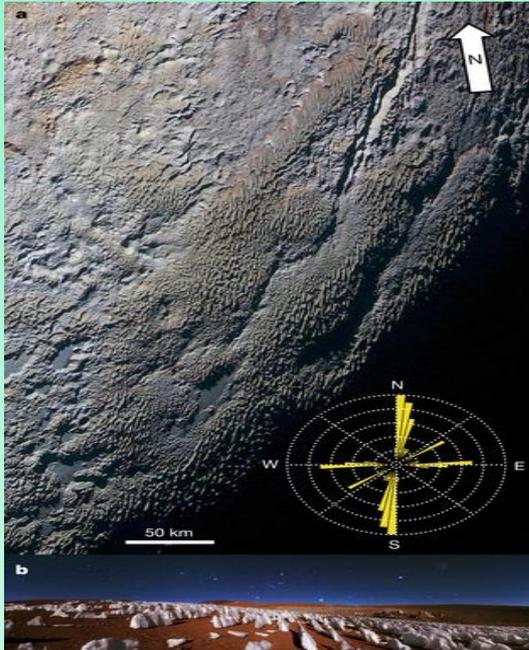
\*Dartois, Muñoz Caro, Deboffle, Montagnac & D'Hendecourt. 2005, *Astron. Astrophys.*, 432, 895–908

\*\*Steglich, Jäger, Huisken, et al. 2013, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 208, 26

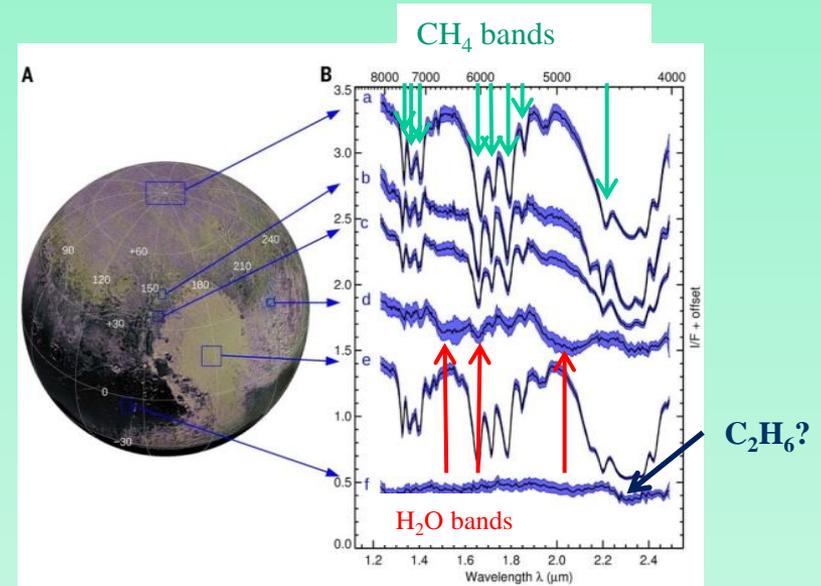


\*Molpeceres, G.; Timon, V.; Jimenez-Redondo, M.; Escribano, R.; Mate, B.; Tanarro, I.; Herrero, V. J., Structure and infrared spectra of hydrocarbon interstellar dust analogs. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017, 19 (2), 1352-1360.

## Hielos de $\text{CH}_4$ $\text{C}_2\text{H}_6$ $\text{H}_2\text{O}$ $\text{N}_2$ de Plutón



**a**, Planetary Photojournal Image PIA19957 acquired with the Ralph/Multispectral Visual Imaging Camera  
**b**, Penitentes in the Atacama desert in South America on Earth, showing aligned rows of blades oriented towards the mean Sun direction[1]



### Motivation

Grundy et al [2] shows LEISA spectra of selected regions of Pluto displaying a large diversity. Special remarks: “a” Pluto’s north pole: strong absorptions by  $\text{CH}_4$  ice; “d” Pulfrich crater:  $\text{H}_2\text{O}$  ice absorptions at 1.5, 1.65, and 2  $\mu\text{m}$  and comparatively weak  $\text{CH}_4$  ice absorptions; “e” the center of Sputnik Planum: strong  $\text{CH}_4$  bands,  $\text{N}_2$  ice absorption at 2.15  $\mu\text{m}$ , and  $\text{CO}$  ice absorption at 1.58  $\mu\text{m}$ .

[1] Moores, J. E.; Smith, C. L.; Toigo, A. D.; Guzewich, S. D., Penitentes as the origin of the bladed terrain of Tartarus Dorsa on Pluto. *Nature* **2017**, *541* (7636), 188-190.

[2] W.M. Grundy et al. *Science* **2016**, *351*, 1283.

## •Filosilicatos

•Clays are main constituents in Earth crust surface (soils) [1]:

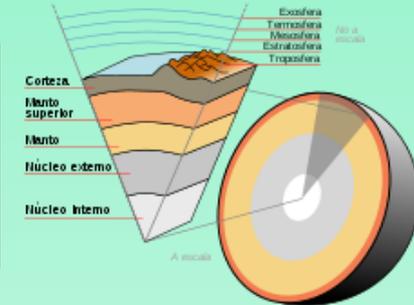
Corteza terrestre:

Rocas sedimentarias 75%

Rocas ígneas y metamórficas 25%

Rocas sedimentarias  $3 \times 10^{25}$  g

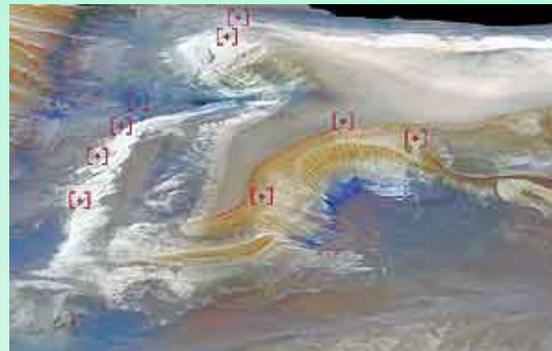
Arcillas  $1 \times 10^{25}$  g



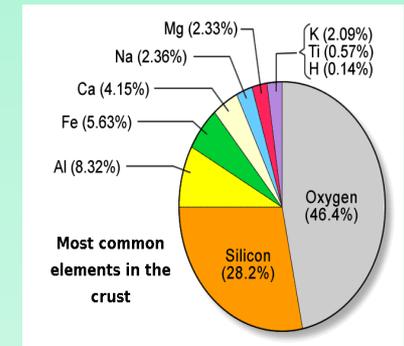
## •Arcillas fuera de la Tierra :



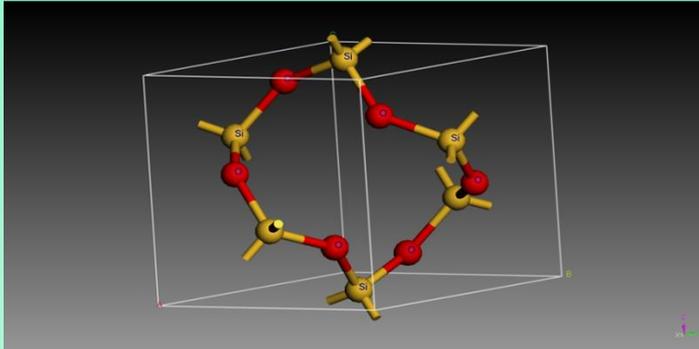
Comets, asteroids, ...



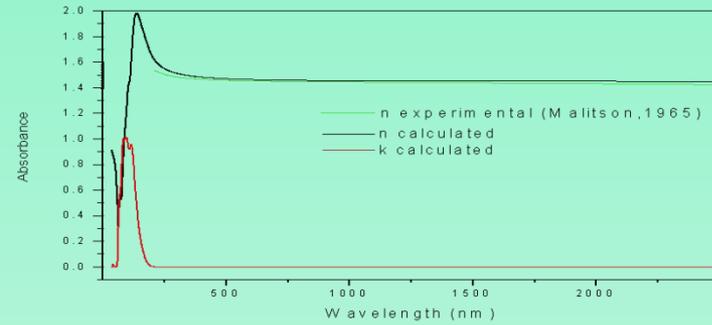
Silicatos hidratados en Marte



[1] Earth's Crust (Early Bird Earth Science), Conrad J Storad, ISBN-10: 0822559447; ISBN-13: 978-0822559443

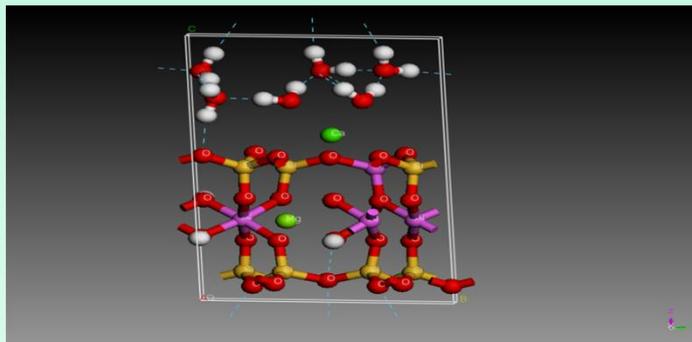


Celda optimizada Cuarzo

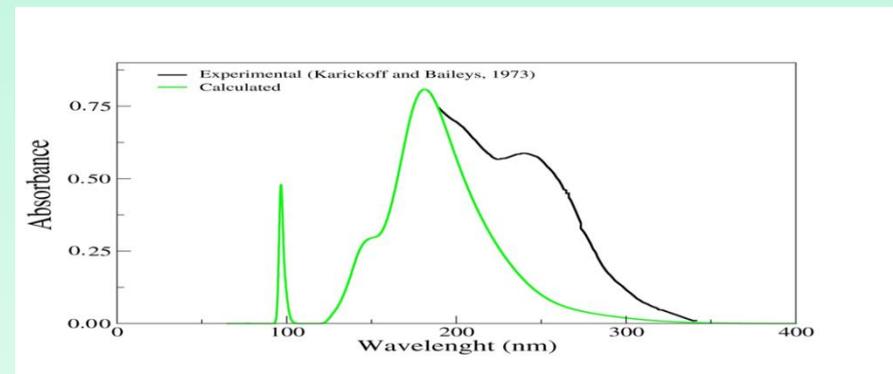


Espectro UV-VIS

Celda optimizada Bentonita



Espectro UV-VIS



# HERRAMIENTAS USADAS EN LA MODELIZACIÓN COMPUTACIONAL

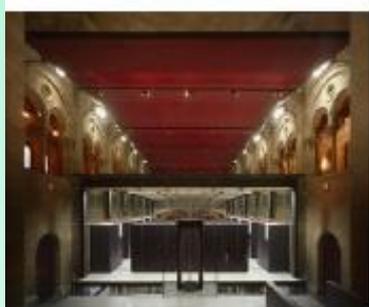


## Hardware

Diseño de modelos, pruebas, programación y primeros tests. Serie y paralelo con un pequeño número de núcleos, para sistemas pequeños y medianos.

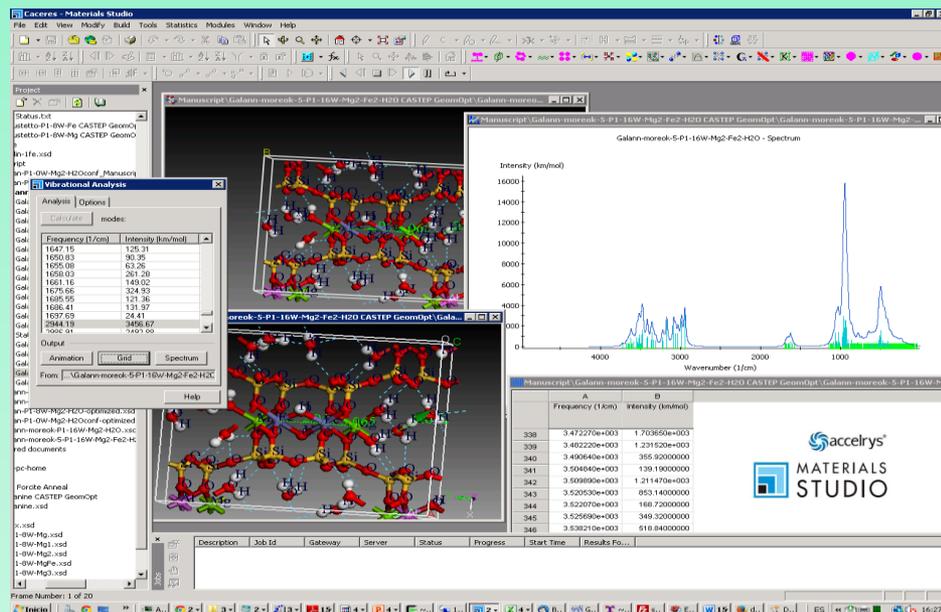


Producción en paralelo de sistemas grandes y cálculos de espectros IR/Raman.



TRUENO (CSIC)  
MARENOSTRUM (CESCA-Cataluña)  
FT (CESGA – Galicia)

## Software



The block contains logos for 'siesta', 'GULP', and 'Wolfram Mathematica'. Below the GULP logo, there is a small image of a molecular structure and the text: 'GULP is a program for performing a variety of types of simulation on'.

Journal of Molecular Structure: THEOCHEM  
Volume 954, Issues 1-3, 30 August 2010, Pages 22-36  
DFT09, 13<sup>th</sup> International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics  
13<sup>th</sup> International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics  
**Electron and vibrational spectroscopies using DFT, plane waves and pseudopotentials: CASTEP implementation**  
V. Milman<sup>a</sup>, K. Refson<sup>b</sup>, S. J. Clark<sup>c</sup>, C. J. Pickard<sup>c</sup>, J. R. Yates<sup>d</sup>, S.-P. Gafo<sup>e</sup>, P. J. Hasnip<sup>b</sup>, M. J. Probert<sup>a</sup>, A. Pentov<sup>a</sup>, M. D. Segal<sup>b</sup>

Wolfram Mathematica

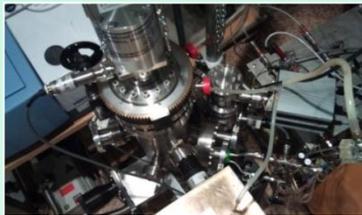
# Gracias

IEM

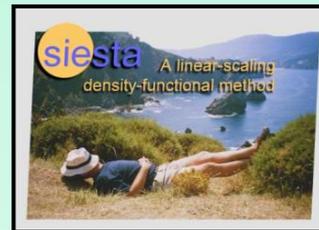


Belén Maté, Germán Molpeceres,  
Victor Herrero, Isabel Tanarro

Rafael Escribano, Vicente Timón, Francisco  
Colmenero



+



**CASTEP**

<http://www.iem.cfmac.csic.es/fismol//fmap/main.htm>