

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

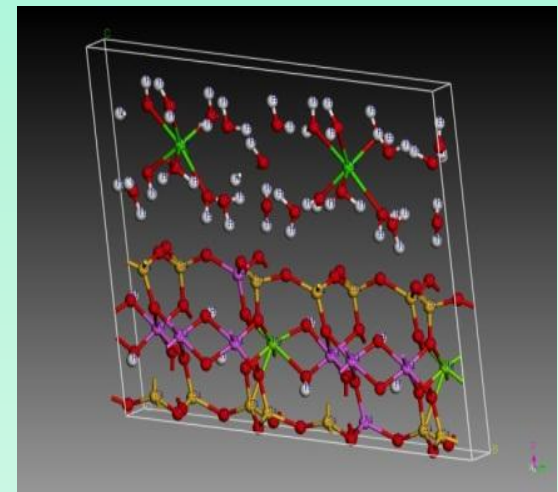
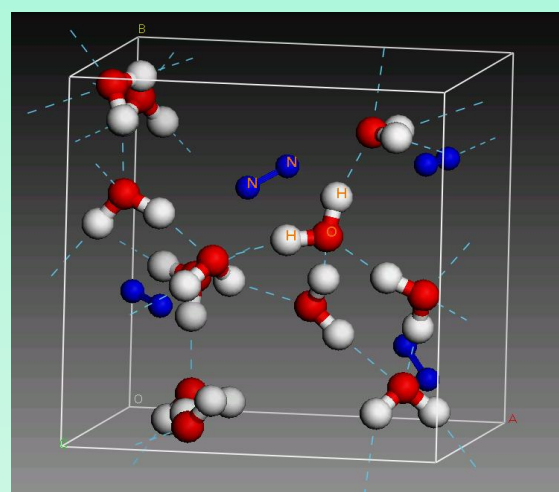
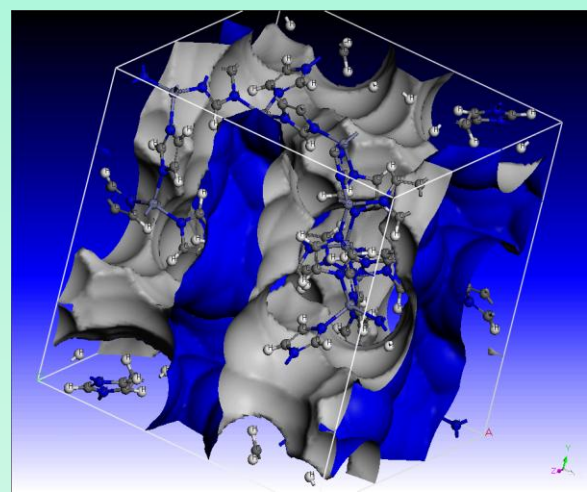
Dr. Vicente Timón Salinero

Departamento de Física Molecular

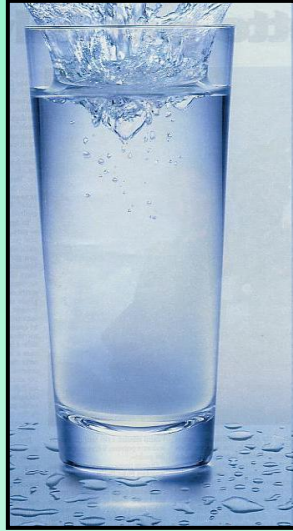
Instituto de Estructura de la Materia – CSIC

http://www.iem.cfmac.csic.es/departamentos/fismol/fisica_molecular.htm

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 (CH_3OH), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), nitrógeno (N_2)...

Hielo en objetos astrofísicos

Predomina el hielo de agua, con pequeñas cantidades de moléculas sencillas congeladas (NH_3 , CO_2 , CO , N_2 and CH_4).

- Planetas y Satélites del Sistema Solar

- Núcleos cometarios



- Nubes densas del medio interestelar

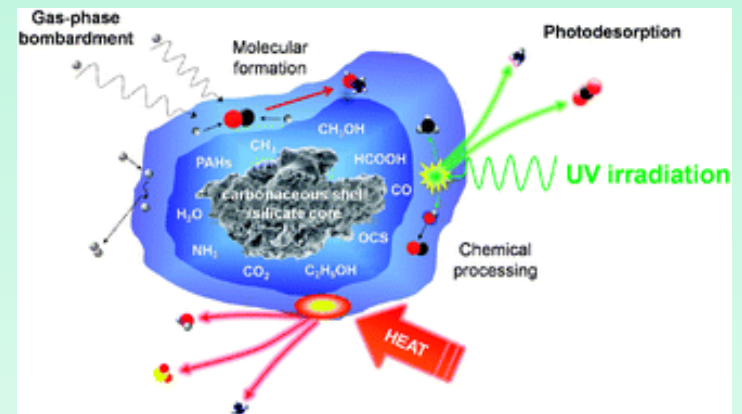
Nubes moleculares del medio interestelar

Gran riqueza química.

Mas de 160 moléculas observadas

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

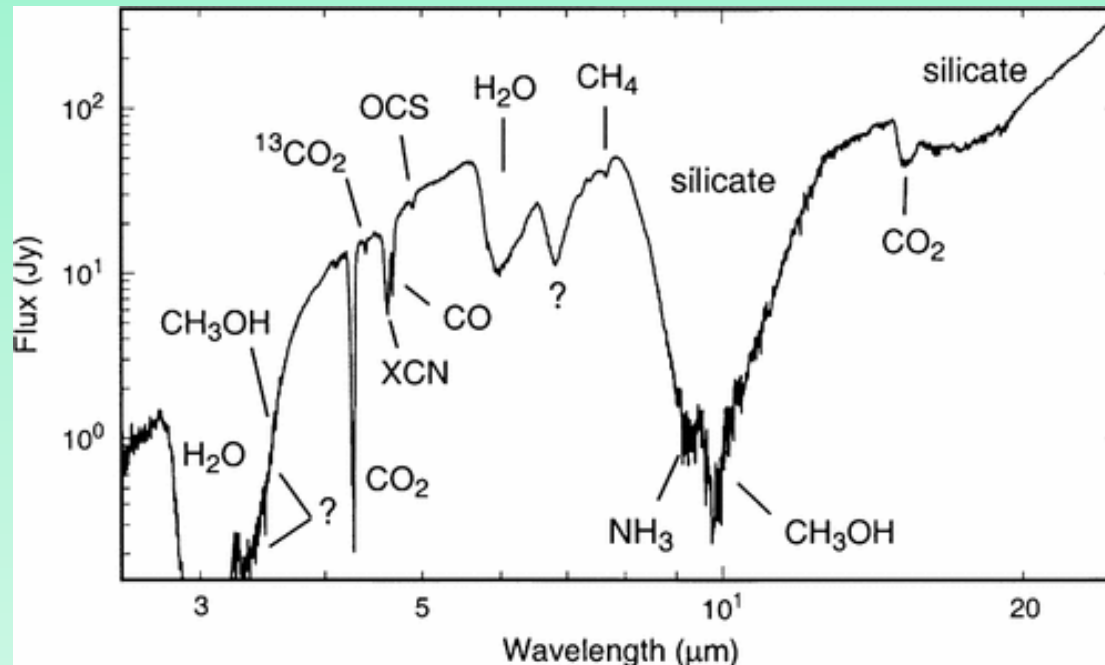
Los granos de polvo (silicatos, carbonáceos) se recubren de capas de “hielos” (volátiles)



Nota: 10^{19} 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

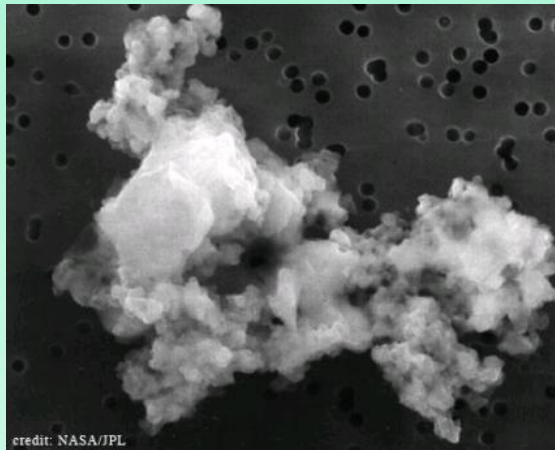
Óxidos

Metales

Nitruros

Sulfuros

.....



Otros planetas

Óxidos hierro

Filosilicatos

Hierro

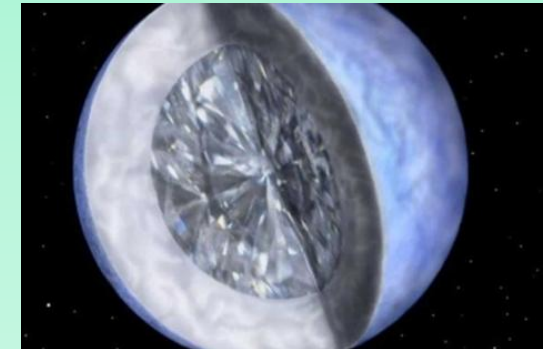
Niquel

Corindon

Perovskitas

Diamantes

.....



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

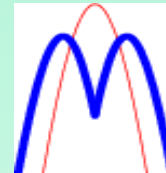
Técnicas de Investigación

Experimental



Simulación en el laboratorio de los distintos sistemas astrofísicos.

Teórica

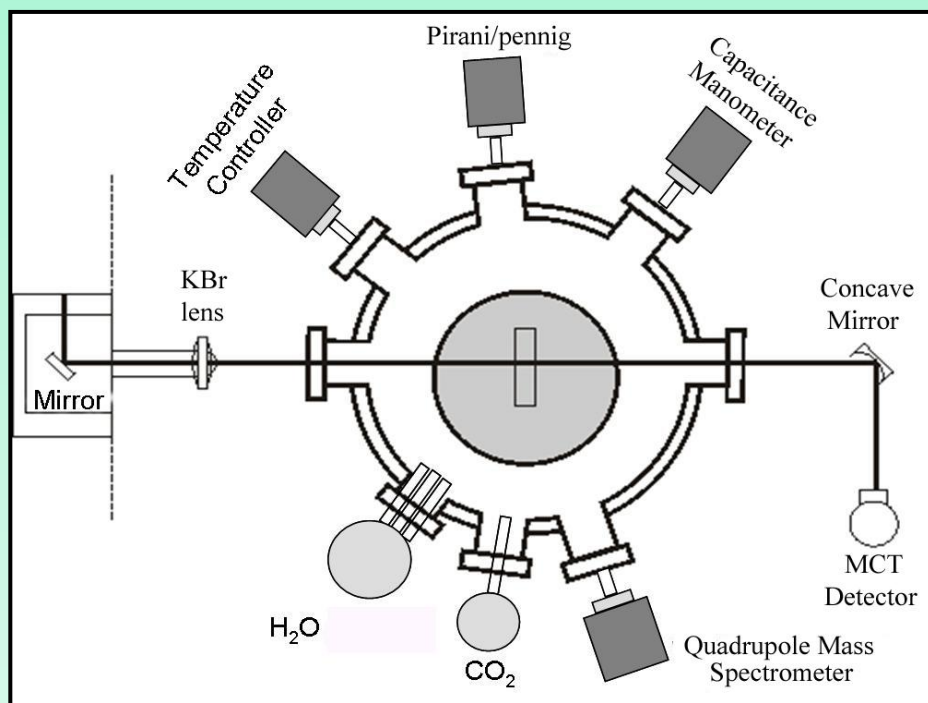


Diferentes programas *ab initio*: (SIESTA, CASTEP, GAUSSIAN, MOLPRO...)

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 computacional¹

- 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

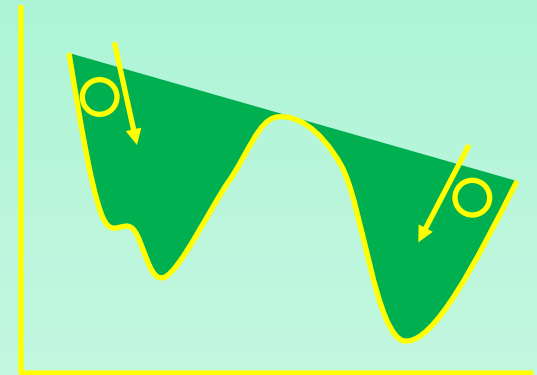
Se pueden basar en dos esquemas diferentes:

a) Mecánica Clásica (MM):

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

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

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



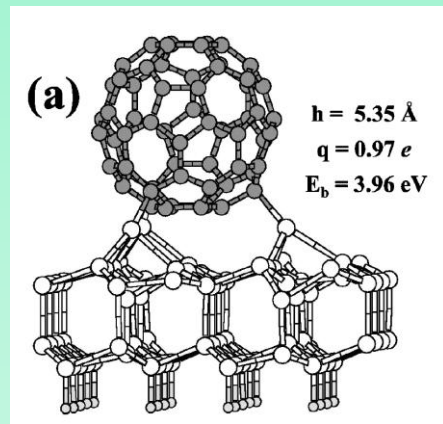
b) Mecánica cuántica (QM)

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

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

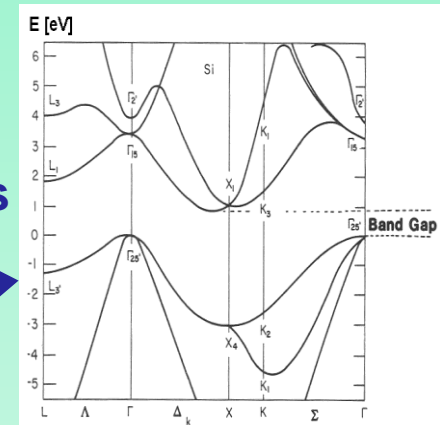
Aplicación de las técnicas computacionales IEM

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



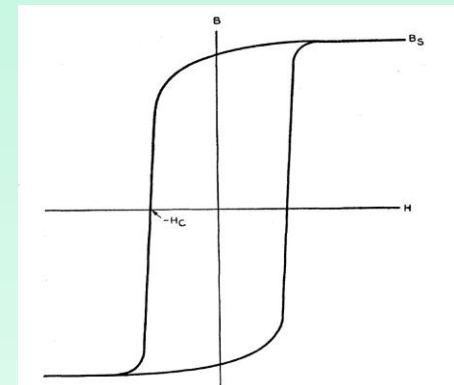
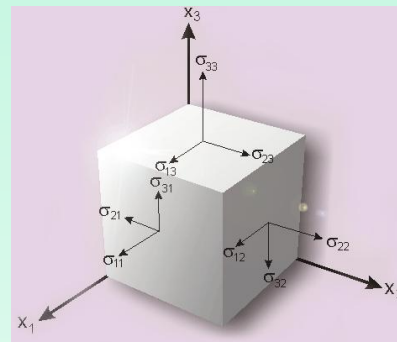
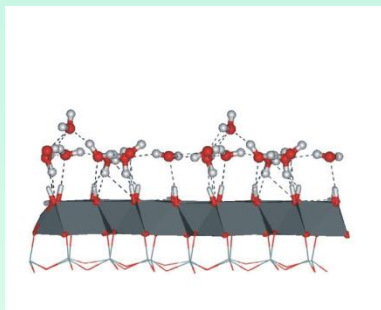
PROPIEDADES

Eléctricas y magnéticas

Reactividad y superficies

Mecánicas

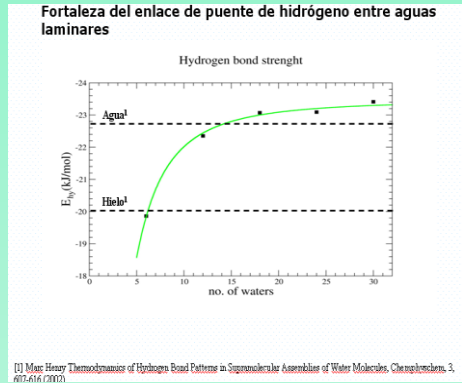
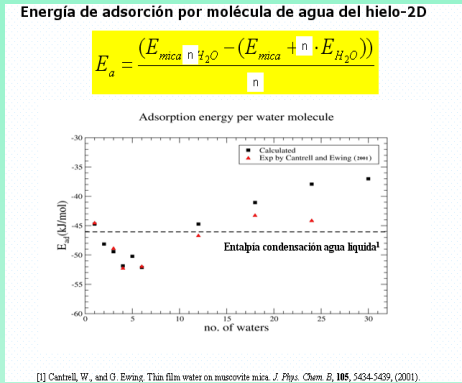
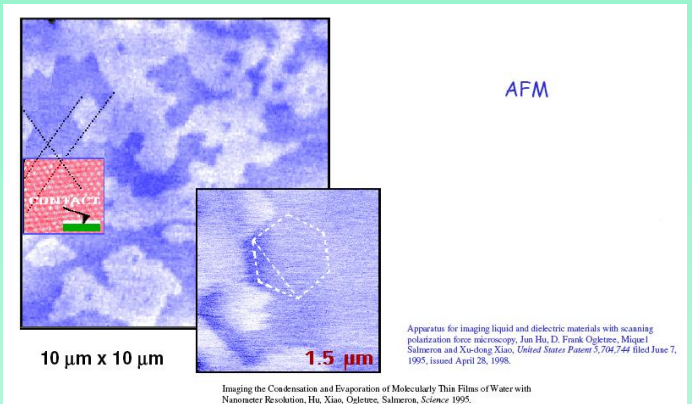
Ópticas



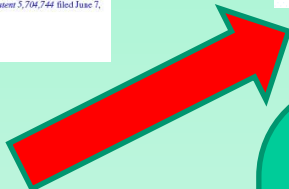
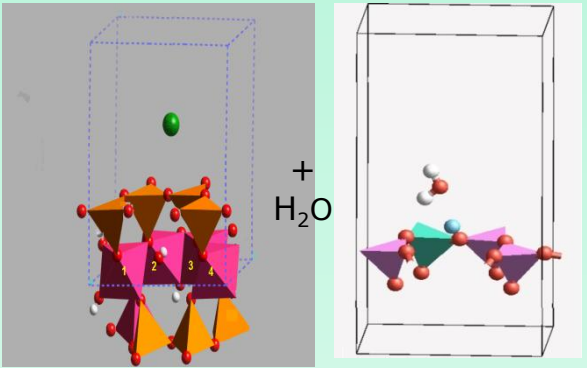
Algunos resultados de este trabajo teórico/experimental

“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](#)

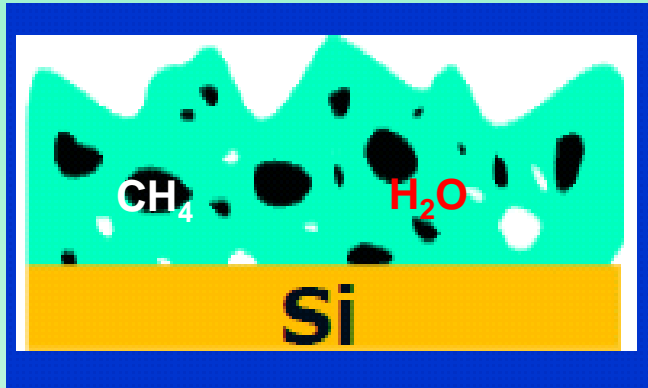
Fig. 1
 Graphene visualizes the first water adlayer on mica surface at ambient conditions. (A) A schematic of how graphene locks the first water adlayer on mica into fixed patterns and serves as an ultrathin coating for AFM. (B) The structure of ordinary ice (ice *h₁*). Open balls represent O atoms, 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°C. 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° corners. (G) The height profile along the red line in (F), crossing the folded region. Scale bars indicate 1 μm 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 H₂O+CH₄: ν_1 ¹

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



14K vs 10⁻⁶ mbar
LDA- Low density amorphous ice

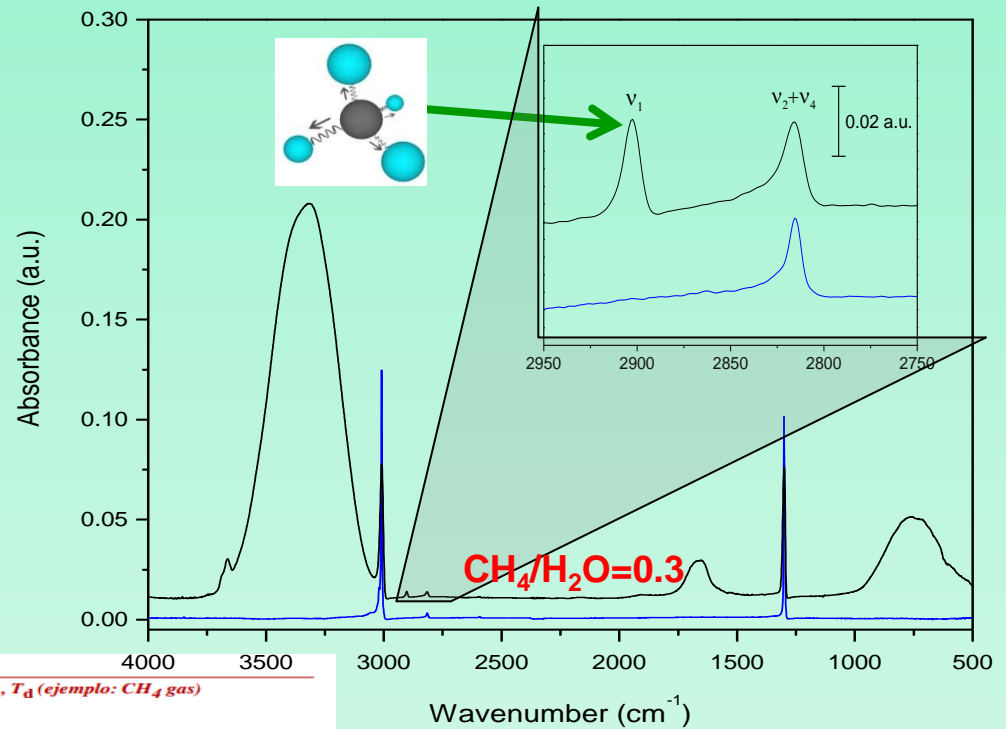
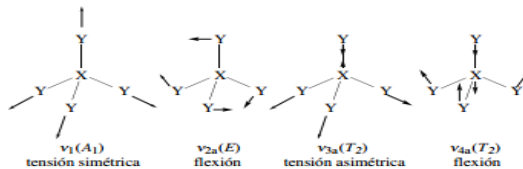


Tabla 2.3. Modos normales y su actividad en IR y Raman para moléculas tetraédricas, T_d (ejemplo: CH₄ gas)

| Vibración | Simetría | Actividad | ν (cm ⁻¹) |
|----------------------|----------------|------------|---------------------------|
| ν_1 (tensión) | A ₁ | Raman | 2917 |
| ν_{2a} (flexión) | E | Raman | 1534 |
| ν_{2b} (flexión) | | | |
| ν_{3a} (tensión) | T ₂ | IR y Raman | 3019 |
| ν_{3b} (tensión) | | | |
| ν_{3c} (tensión) | | | |
| ν_{4a} (flexión) | T ₂ | IR y Raman | 1306 |
| ν_{4b} (flexión) | | | |
| ν_{4c} (flexión) | | | |



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

Resultados*:

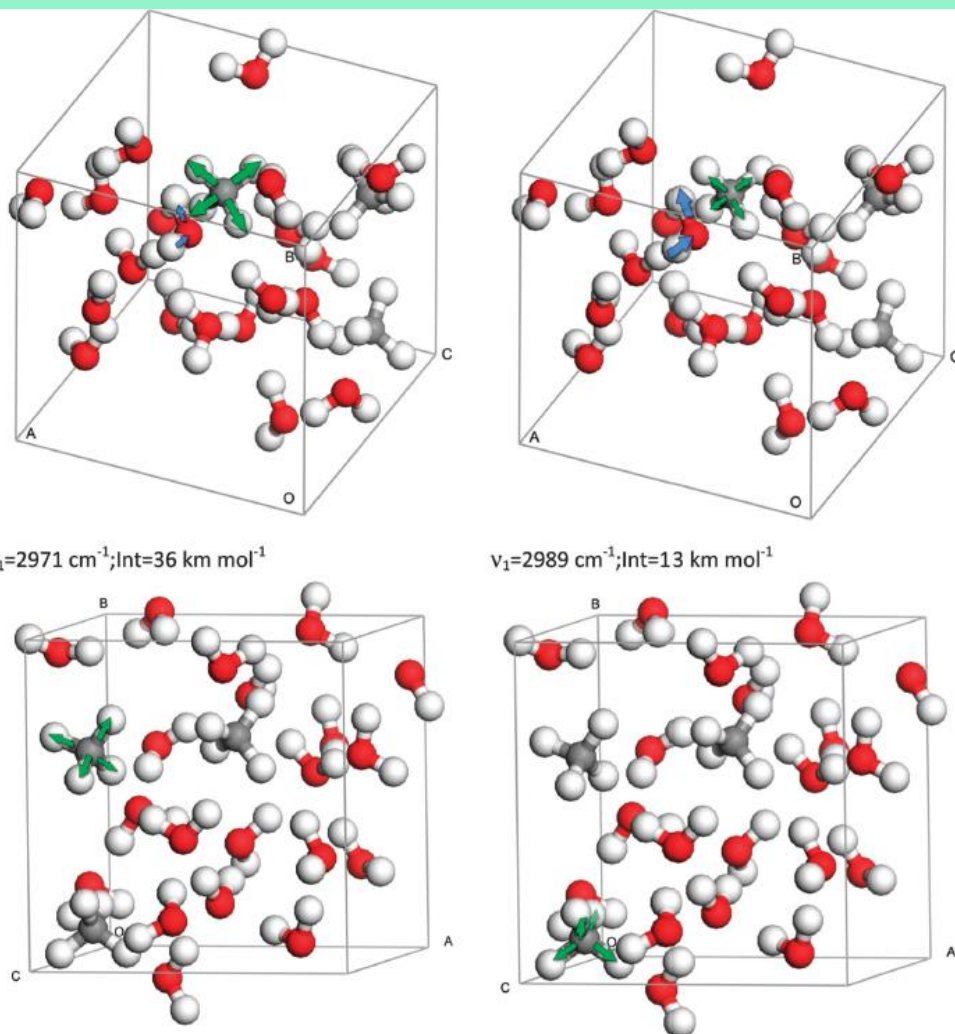


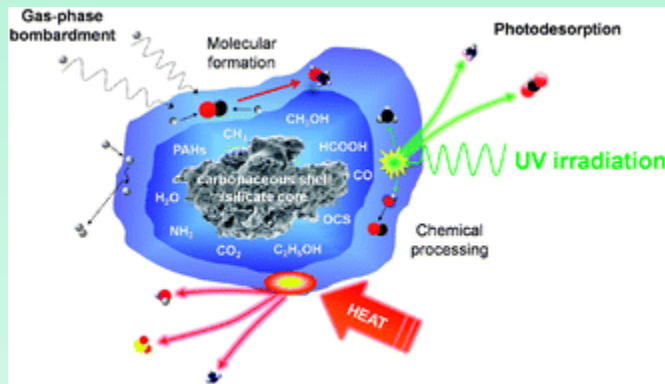
Fig. 3 Schematic representation of the ν_1 modes of structure HD_3-1. Top: the ν_1 mode of one of the three CH_4 molecules is heavily mixed with one H_2O vibration; the left diagram shows larger contribution of ν_1 , in green, and the right diagram, larger contribution of $\nu(\text{O}-\text{H})$, in blue. Bottom: in the ν_1 modes of the other CH_4 molecules there is no relevant contribution of other H_2O 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 ν_1 (CH_4) y la del agua ν_s (H_2O) 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**



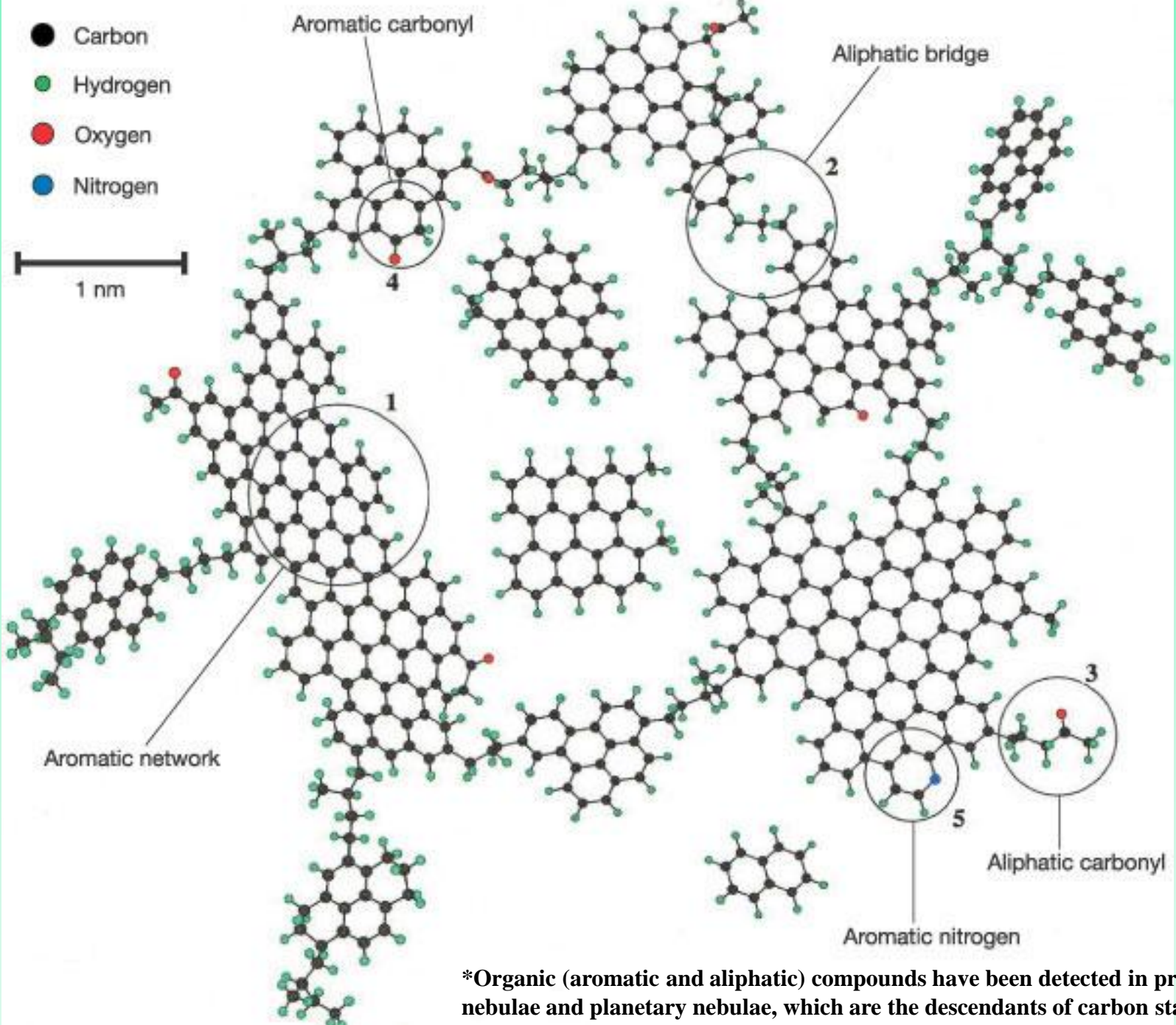
Luminous infrared galaxy WISE J2246-0526. Image credit: NASA / JPL-Caltech

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.

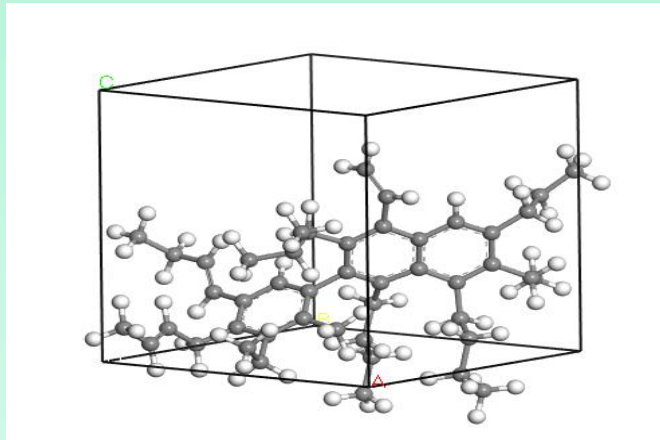
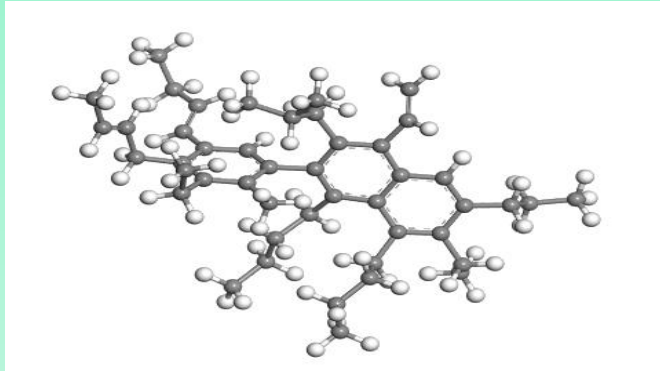
***E. Dartois¹ and G. M. Muñoz-Caro, Carbonaceous dust grains in luminous infrared galaxies, A&A 476, 1235-1242 (2007)



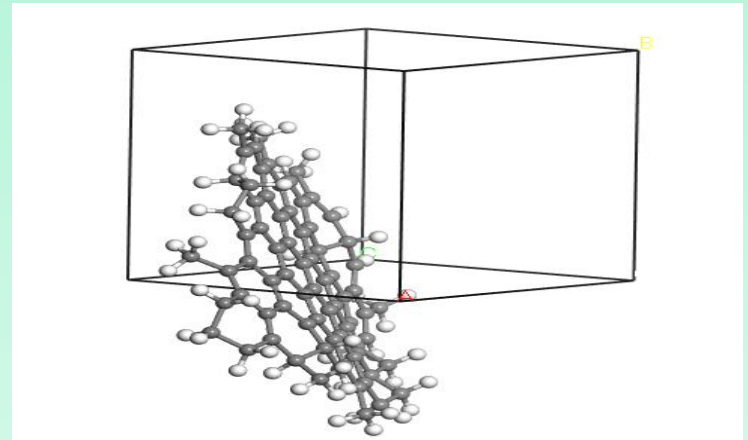
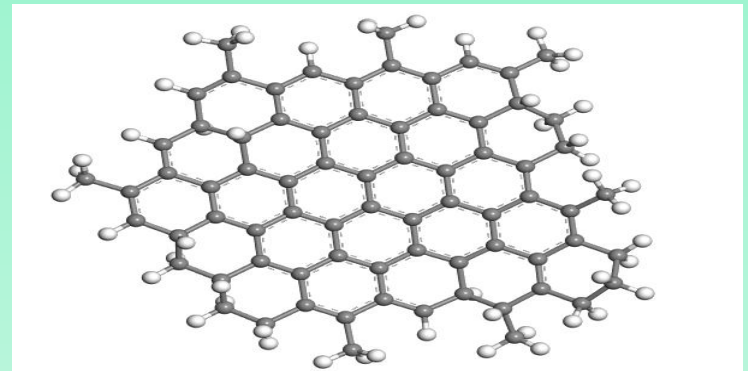
***Kwok, Nature 430, 895 (2004)**

***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)*

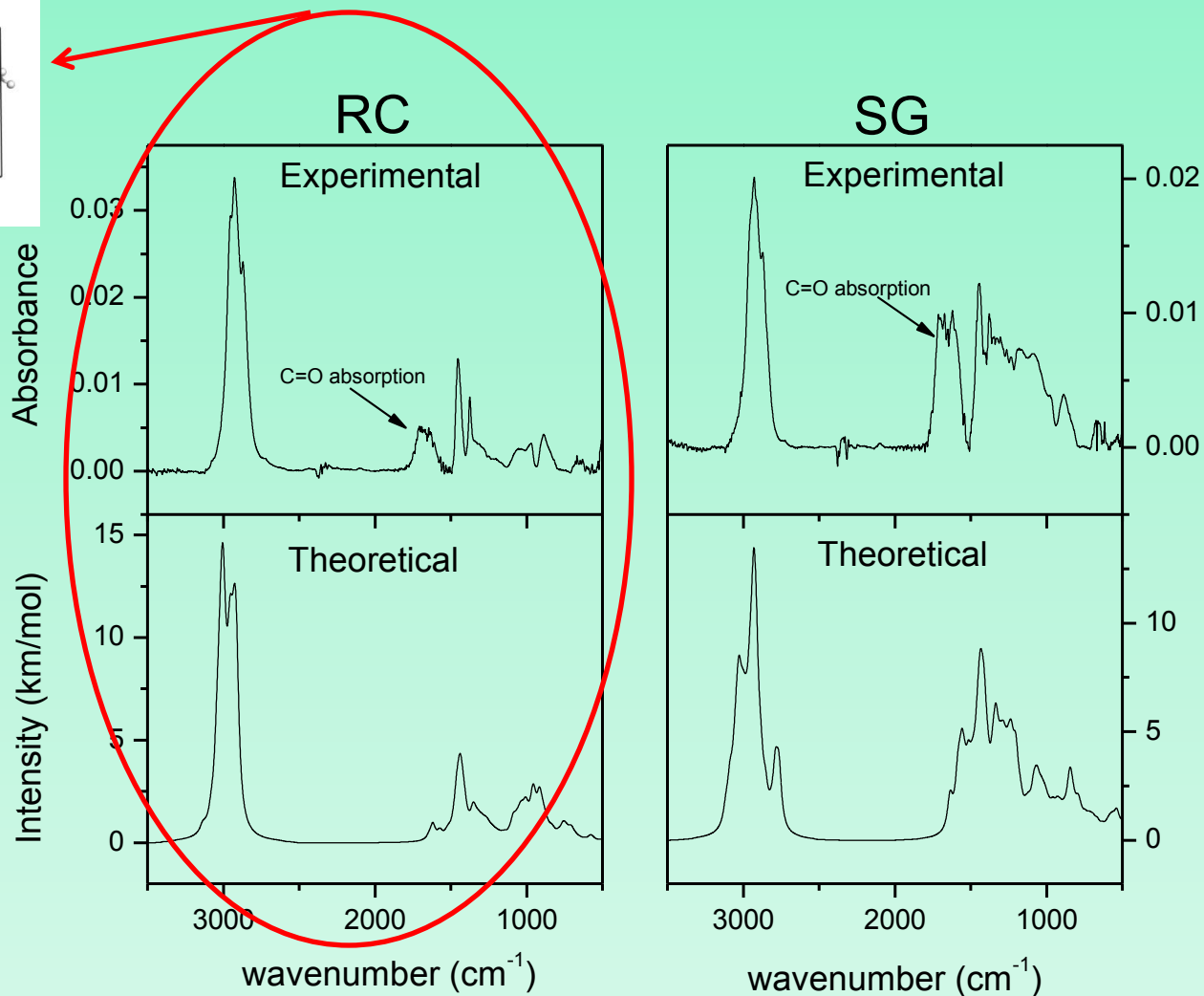
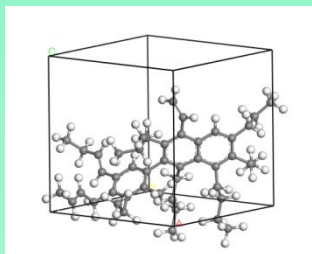


Grafito sustituido (SG)**



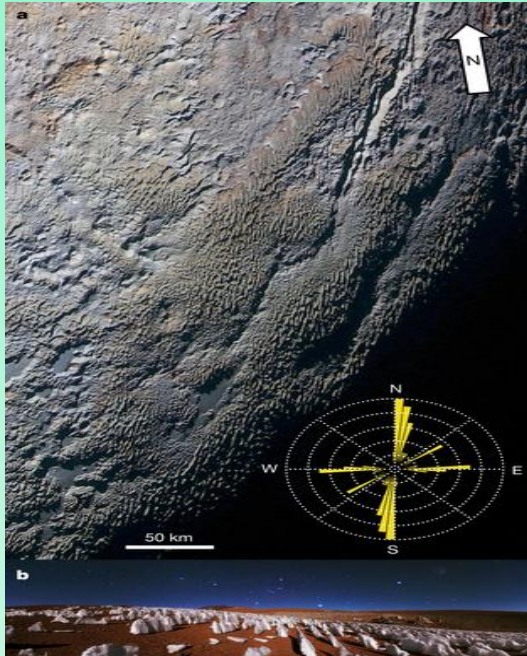
*Dartois, Muñoz Caro, Deboffle, Montagnac & D'Hendecourt. 2005, *Astron. Astrophys.*, 432, 895–908

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

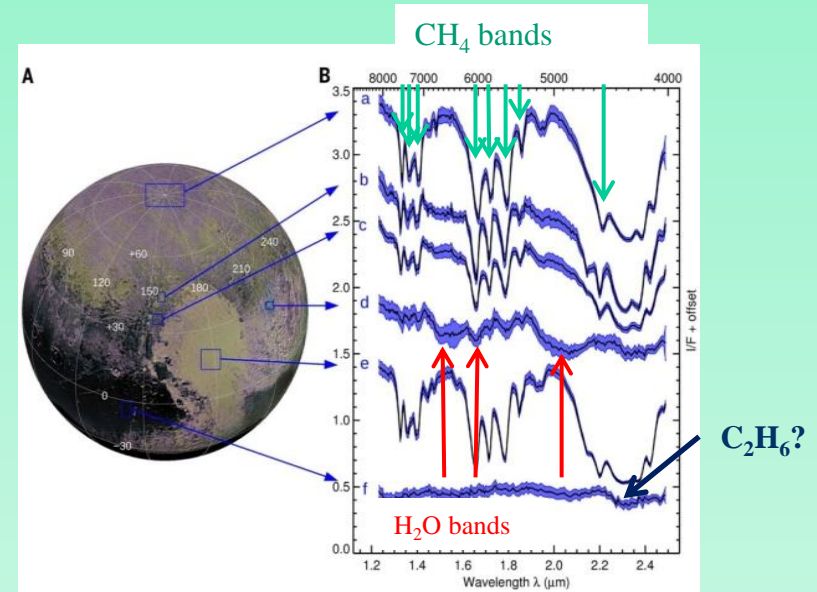


*Molpeceres, G.; Timon, V.; Jimenez-Redondo, M.; Escribano, R.; Mate, B.; Tanarro, I.; Herrero, V. J., Structure and infrared spectra of hydrocarbon interstellar dust analogs. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017, 19 (2), 1352-1360.

Hielos de CH_4 C_2H_6 H_2O 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 CH_4 ice; “d” Pulfrich crater: H_2O ice absorptions at 1.5, 1.65, and 2 μm and comparatively weak CH_4 ice absorptions; “e” the center of Sputnik Planum: strong CH_4 bands, N_2 ice absorption at 2.15 μm , and CO ice absorption at 1.58 μm .

[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]:

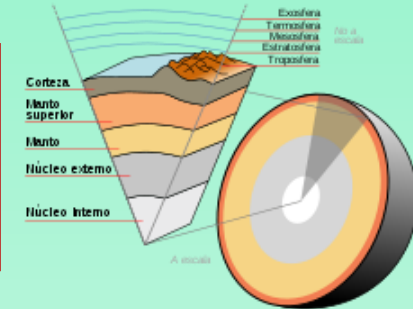
Corteza terrestre:

Rocas sedimentarias 75%

Rocas ígneas y metamórficas 25%

Rocas sedimentarias 3×10^{25} g

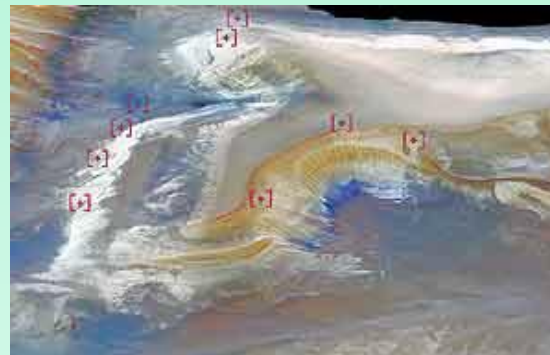
Arcillas 1×10^{25} g



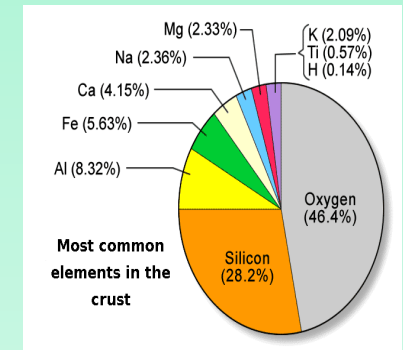
•Arcillas fuera de la Tierra :



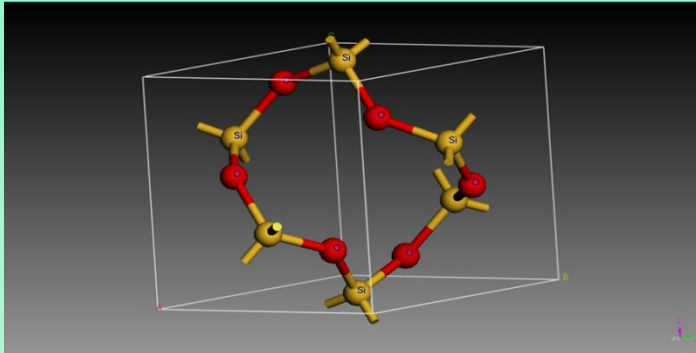
Comets, asteroids, ...



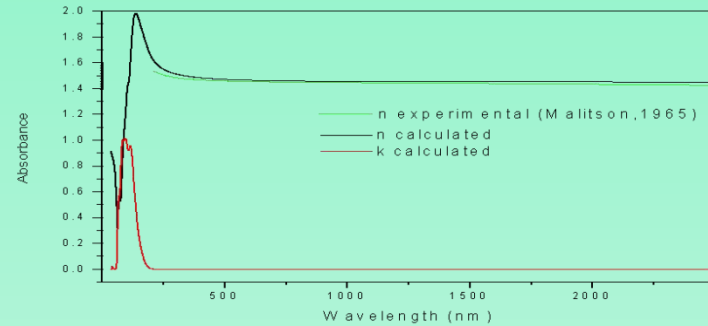
Silicatos hidratados en Marte



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

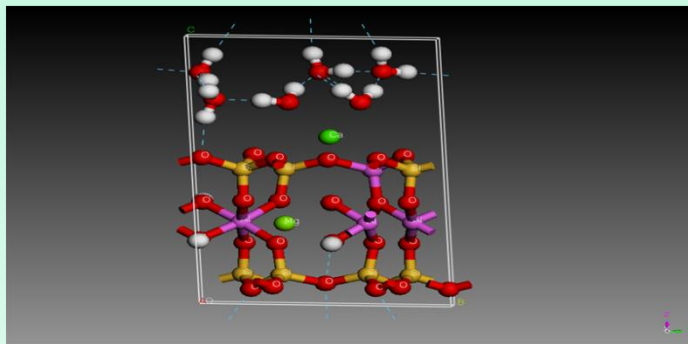


Celda optimizada Cuarzo

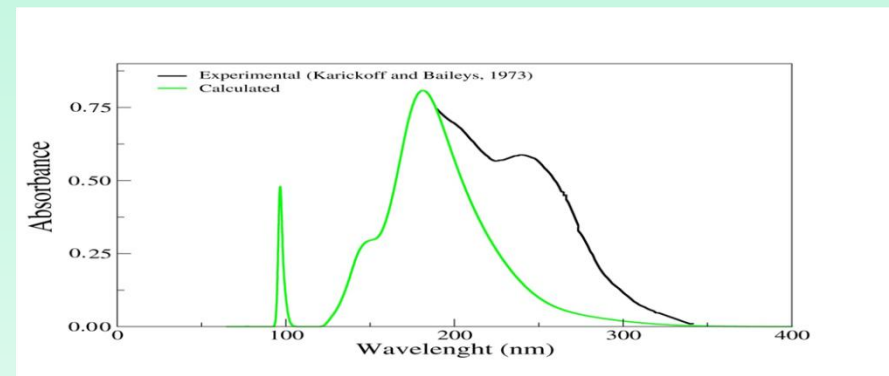


Espectro UV-VIS

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.

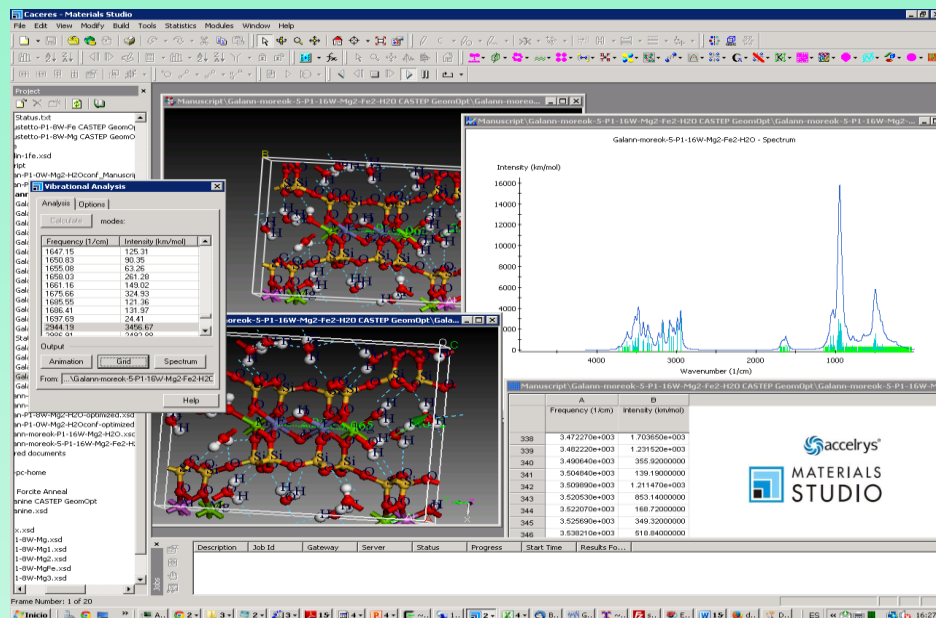


Producción en paralelo de sistemas grandes y cálculos de espectros IR/Raman.

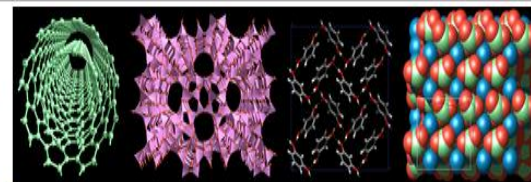


TRUENO (CSIC)
MARENOSTRUM (CESCA-Cataluña)
FT (CESGA – Galicia)

Software



GULP



Home

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
ELSEVIER

13th International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics

13th 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^a, K. Refson^b, S. J. Clark^c, C. J. Pickard^c, J. R. Yates^d, S.-P. Gafo^e, P. J. Hasnip^b, M. J. Probert^a, A. Pentov^a, M. D. Segal^b

Wolfram Mathematica

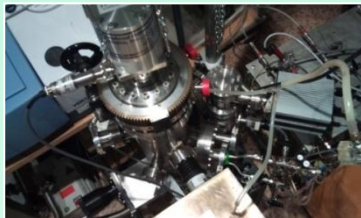
Gracias

IEM

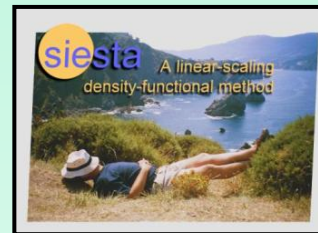


Belén Maté, Germán Molpeceres,
Victor Herrero, Isabel Tanarro

Rafael Escribano, Vicente Timón, Francisco
Colmenero



+



CASTEP

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