

El centro de la tierra en un laboratorio: Aplicaciones de las técnicas de altas presiones

Daniel Errandonea

¿Cómo es el interior de los planetas?



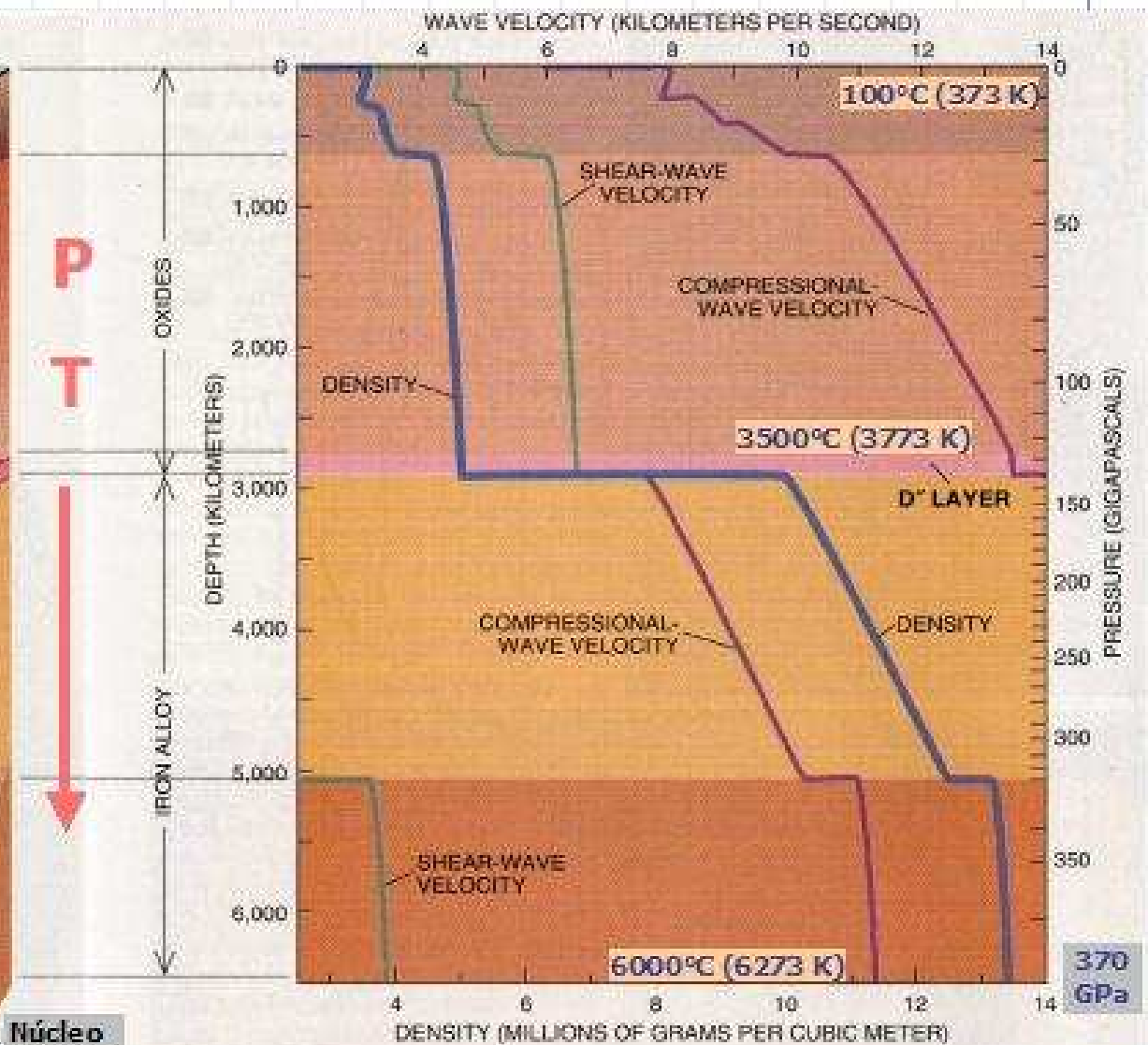
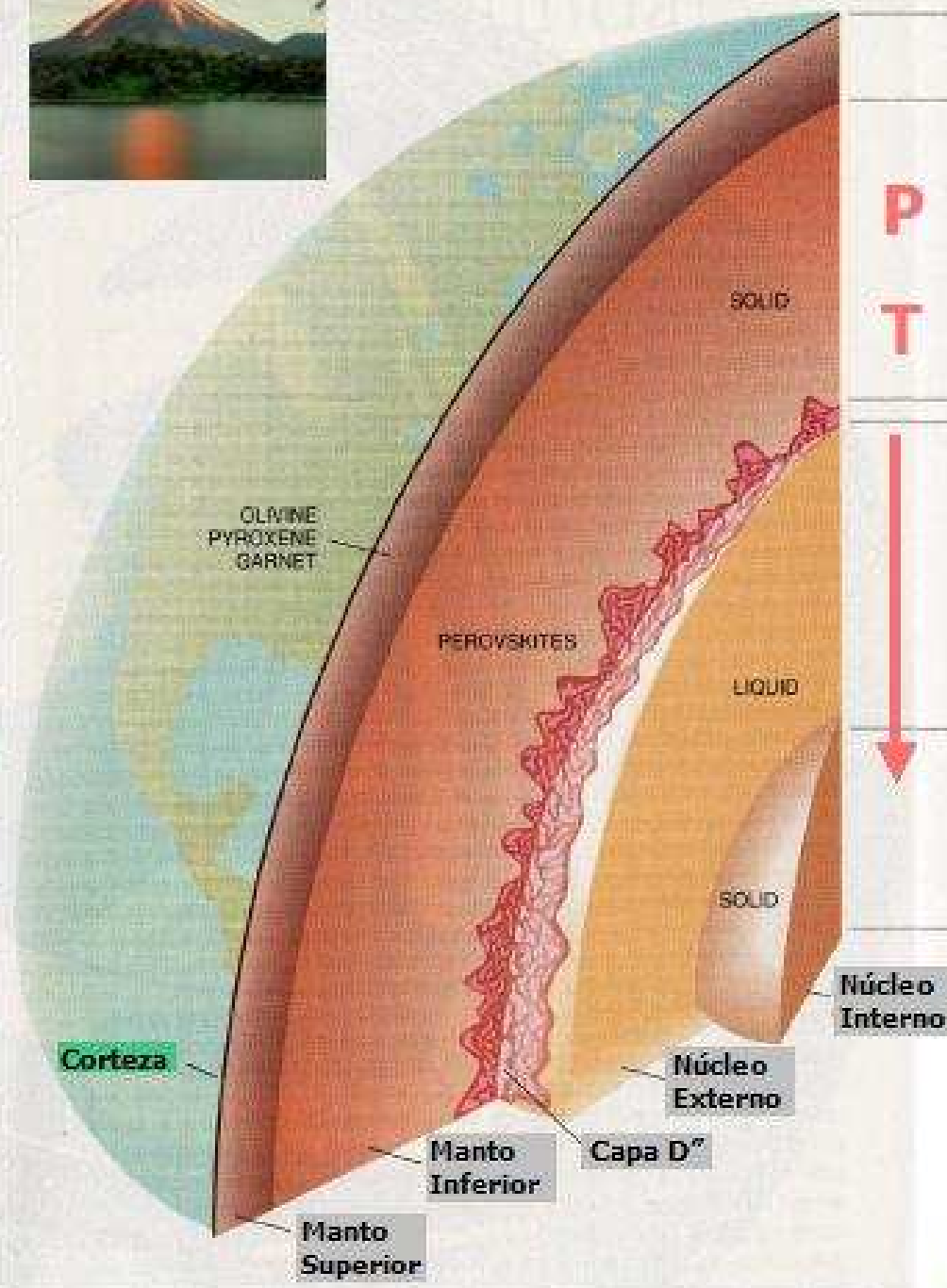
Respuesta: Preguntémosle al propio planeta



En la práctica es muchas veces imposible



Deducciones: datos existentes (campo magnético terrestre, ondas sísmicas) + experimentos en laboratorios.



$$\text{GPa} = 10^9 \text{ Pa} - \text{Pa} = \text{N/m}^2$$

$$100 \text{ GPa} = 1 \text{ Mbar} = 10^6 \text{ atmósferas}$$

Corteza continental/oceánica: 0.37% masa de la Tierra.

Profundidad: 0-10 km

Rocas cristalinas: cuarzo (SiO_2)

Manto superior: 17.8% masa de la Tierra.

Profundidad: 10-650 km ($P < 25 \text{ GPa}$)

Principal mineral: Olivino $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$

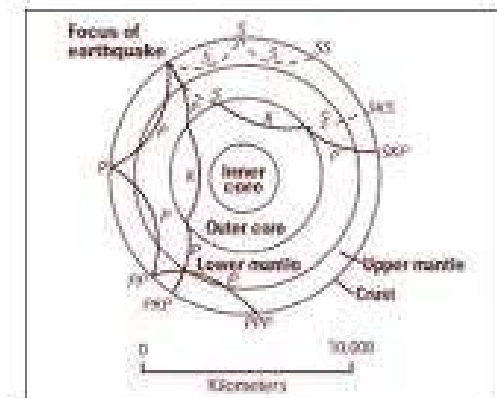
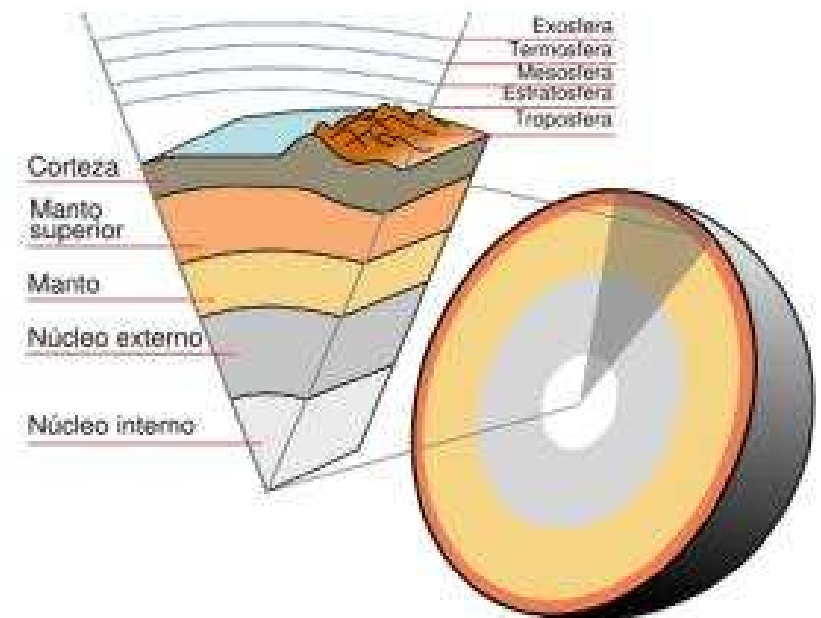
Datos geofísicos, geológicos y petrológicos

Manto inferior: 49.2% masa de la Tierra.

Profundidad: 650-2890 km ($25 \text{ GPa} < P < 135 \text{ GPa}$)

Minerales que contienen: Si, Mg, O, Fe, Ca y Al. Perovskita $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$

Sismología. Composición del Sistema Solar y meteoritos primitivos.



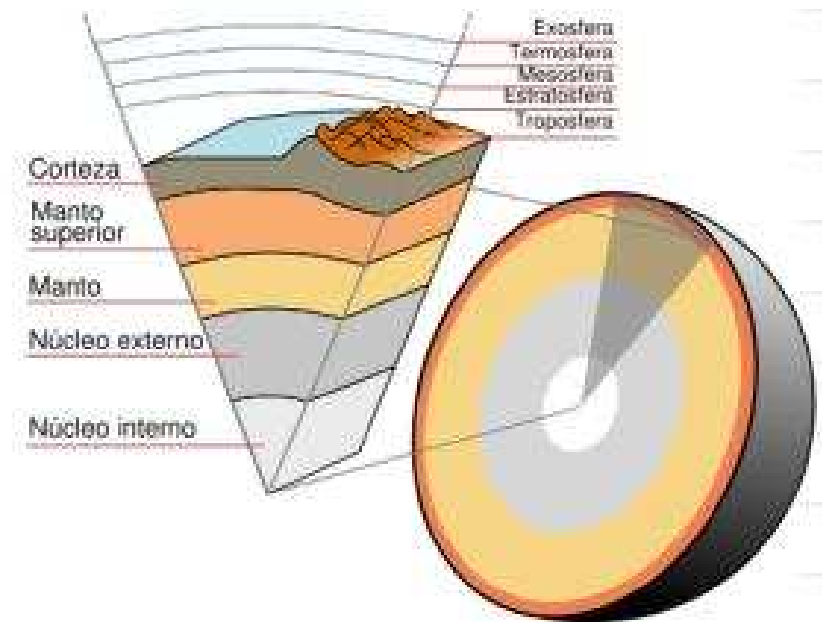
Capa D^{''}: 0.13% masa de la Tierra.

Profundidad: 2700-2890 km

(135 GPa < P < 140 GPa)

Discontinuidades sísmicas → capa D^{''}

¿Composición química diferente de la del manto inferior? ¿Post-perovskita?



Núcleo externo: 30.8% masa de la Tierra.

Profundidad: 2890-5150 km (140 GPa < P < 330 GPa)

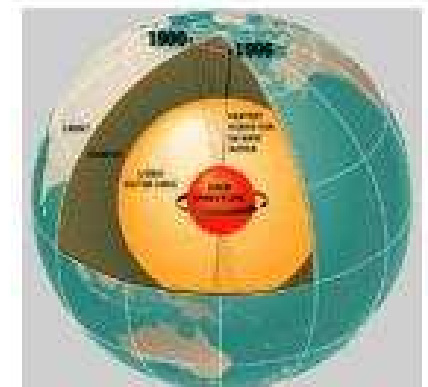
Hierro fundido + pequeñas cantidades de elementos más ligeros.

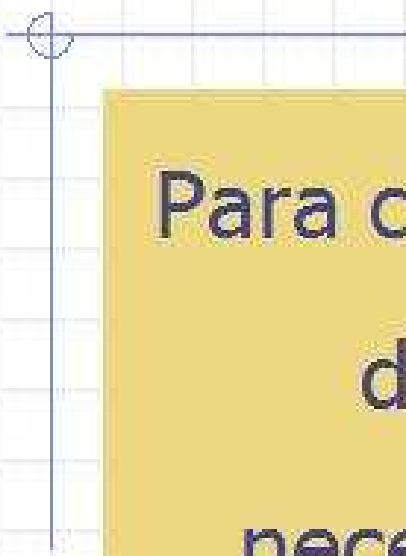
¿10% está compuesto por oxígeno y/o azufre?

Núcleo interno: 1.7% masa de la Tierra.

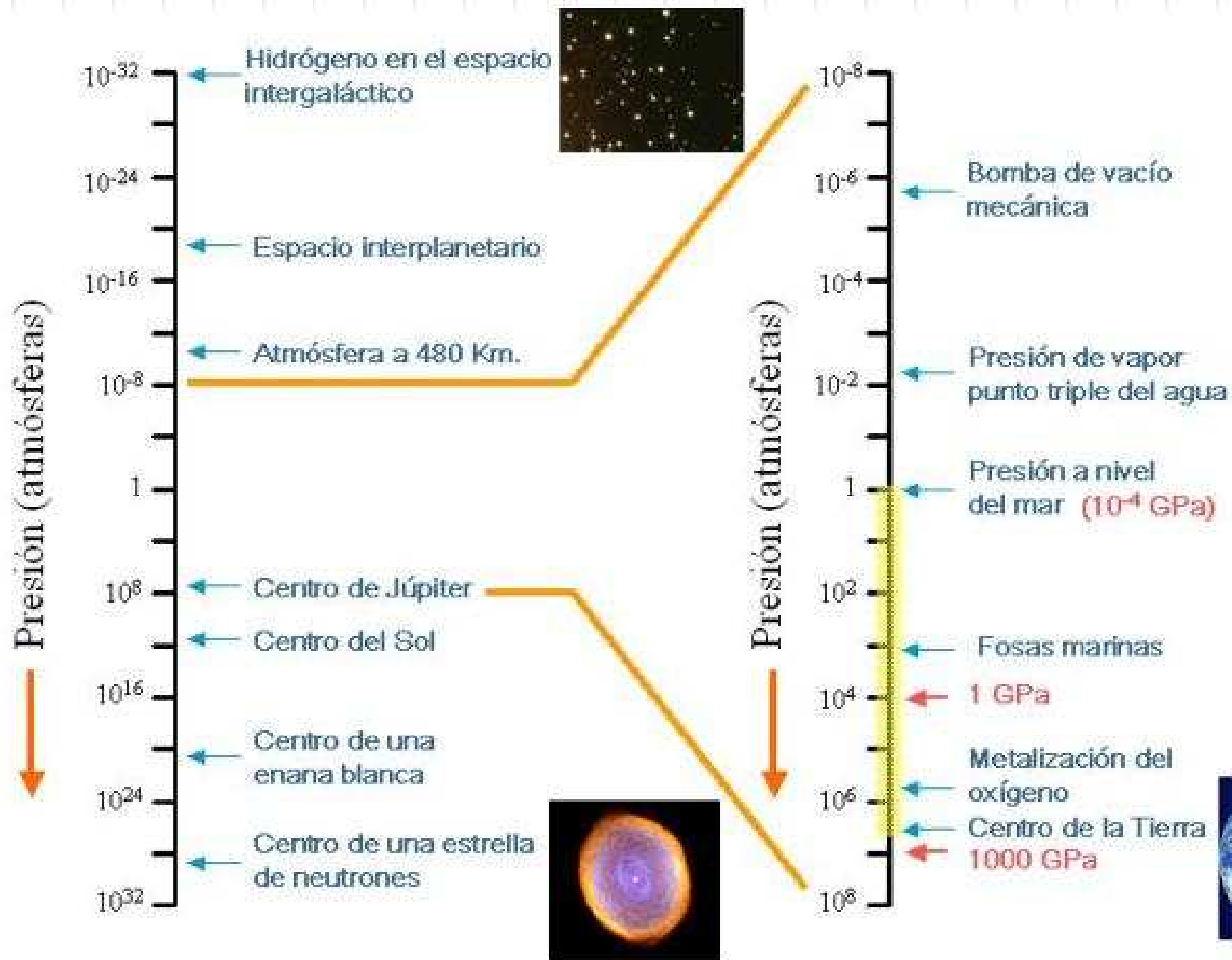
Profundidad: 5150-6370 km (330 GPa < P < 370 GPa)

Sólido suspendido en el núcleo externo. ¿Congelamiento por presión?





Para conocer y entender mejor el interior
de la Tierra y de otros planetas
necesitamos recrear en el laboratorio
condiciones extremas de presión y
temperatura



Ciencias Físicas usaron hasta hace pocos años 2 de sus 3 herramientas fundamentales: **T** y **Composición Química**.

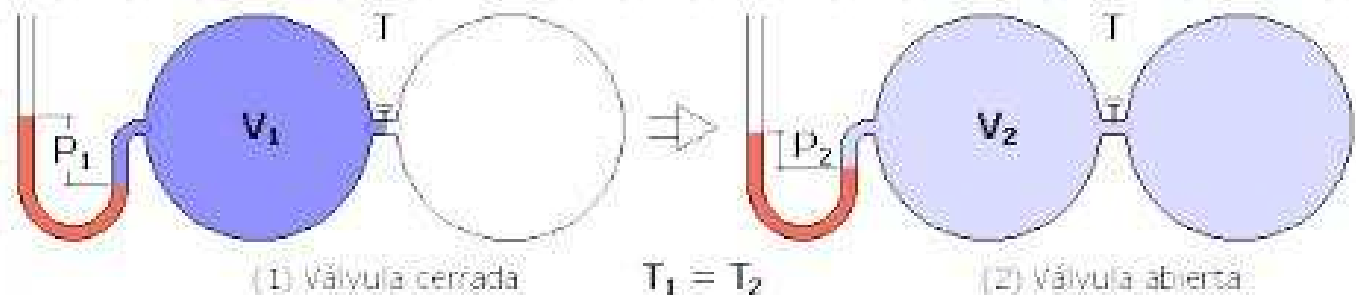
P es en muchos aspectos la más importante: **ocupa un rango de 64 ordenes de magnitud**.



Robert Boyle
1627 - 1691

Efectos de la presión en los gases

Leyes de los gases ideales: $P \times V = \text{cte}$

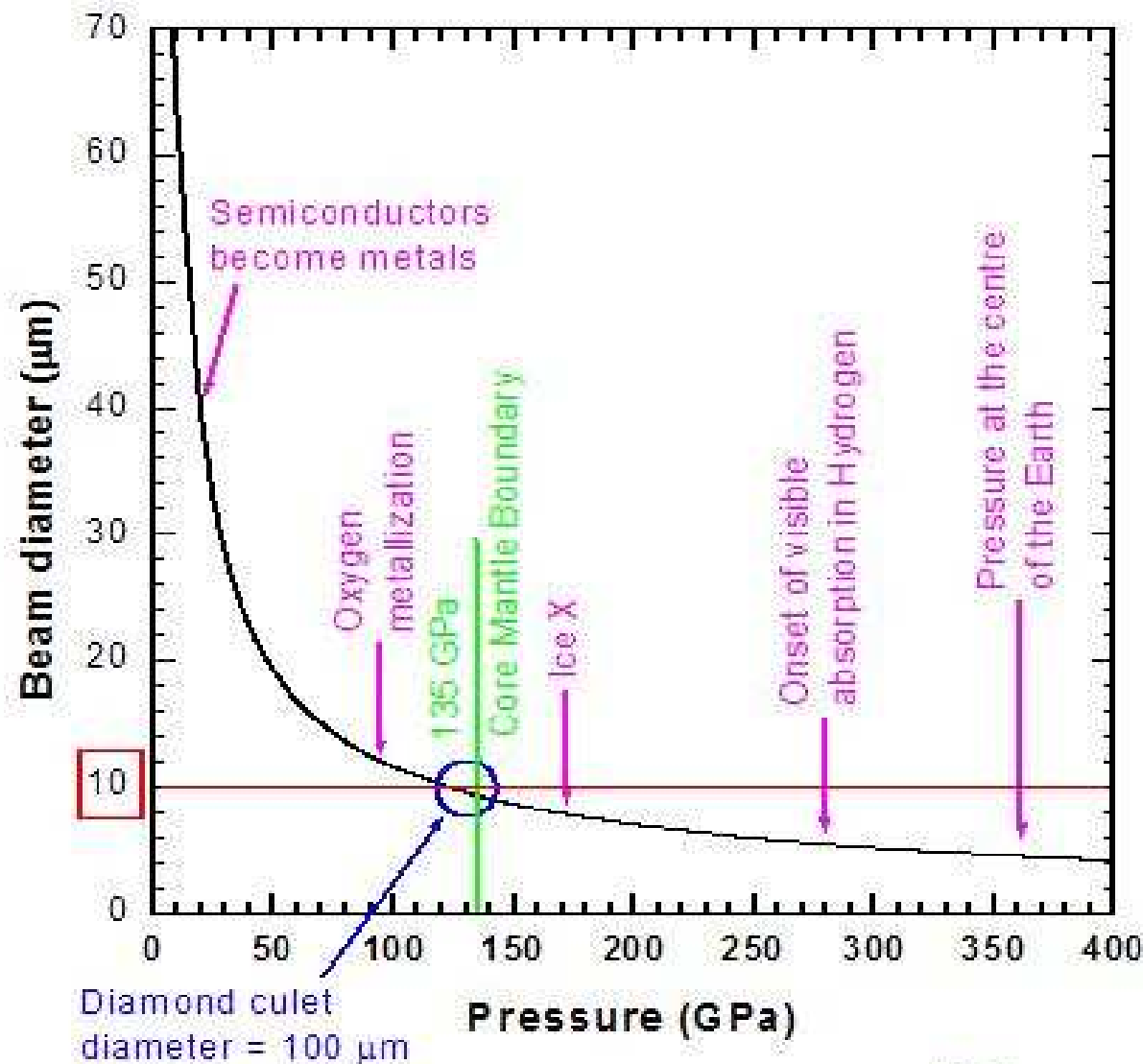


... perhaps the pressure of the air might have an interest in more phaenomena than men have hitherto thought."

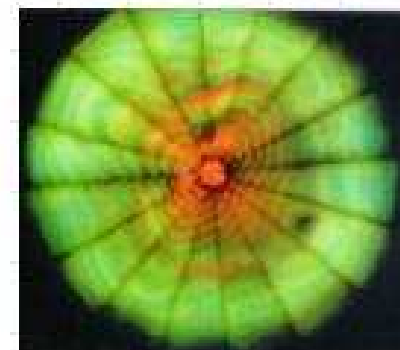
Touching the Spring of the Air,

New Experiments in Physics and Mechanics, XLIII 1660

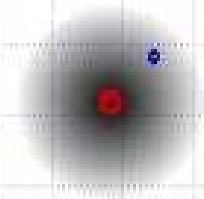
¿ Por que las altas presiones son importantes ?



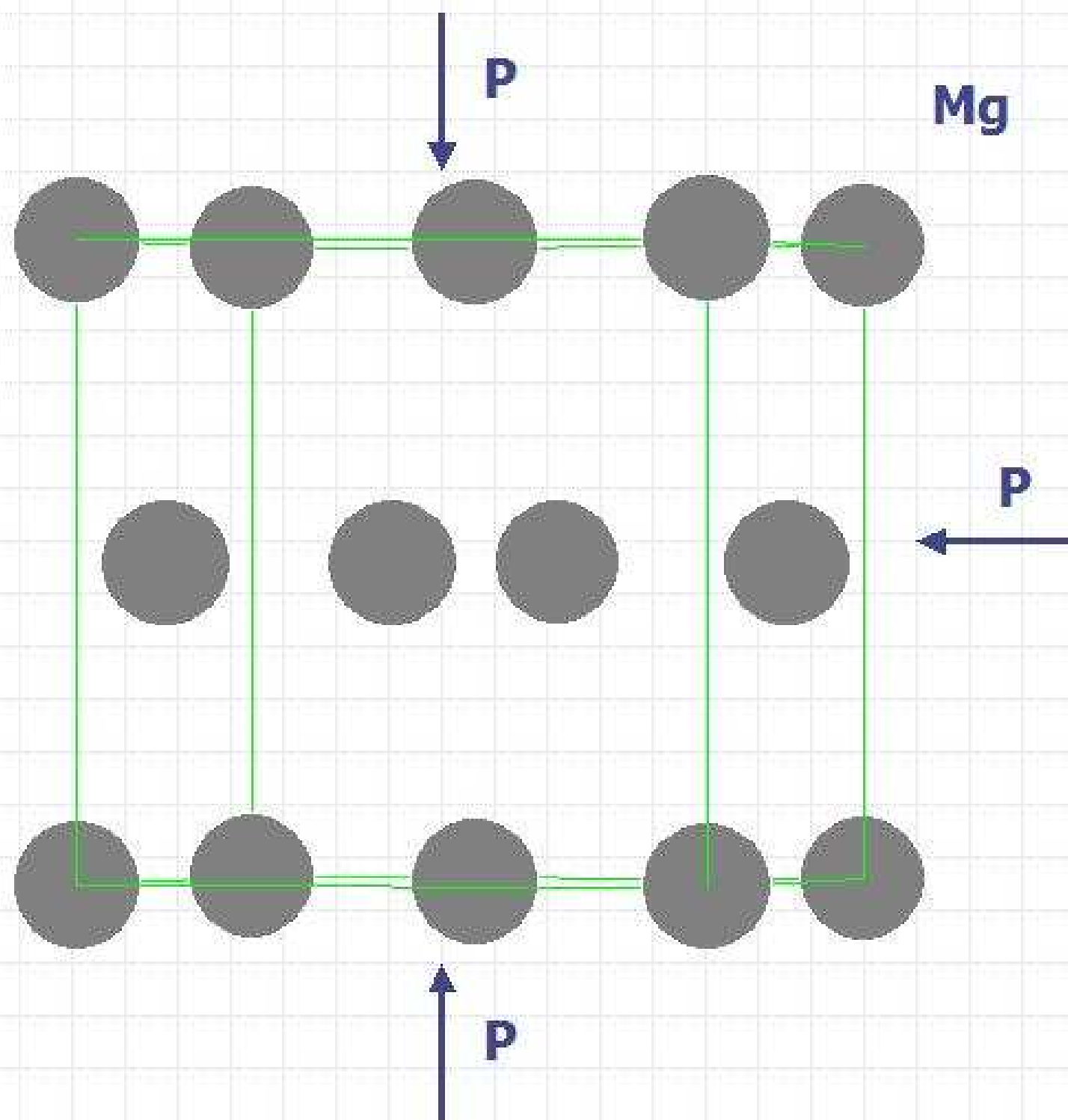
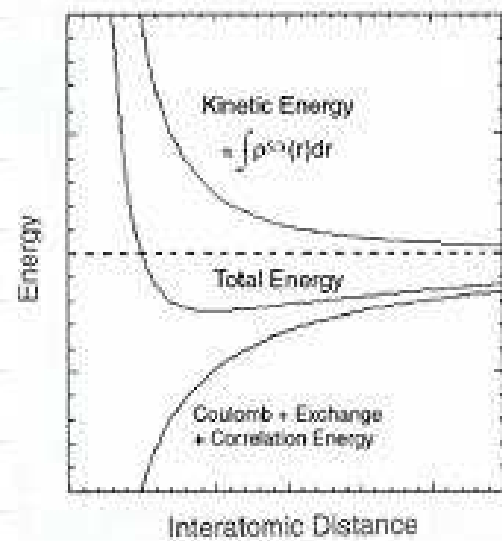
Aplicando presión: reducimos las distancias interatómicas modificando las fuerzas de interacción entre los átomos. Cambian las propiedades de los materiales.

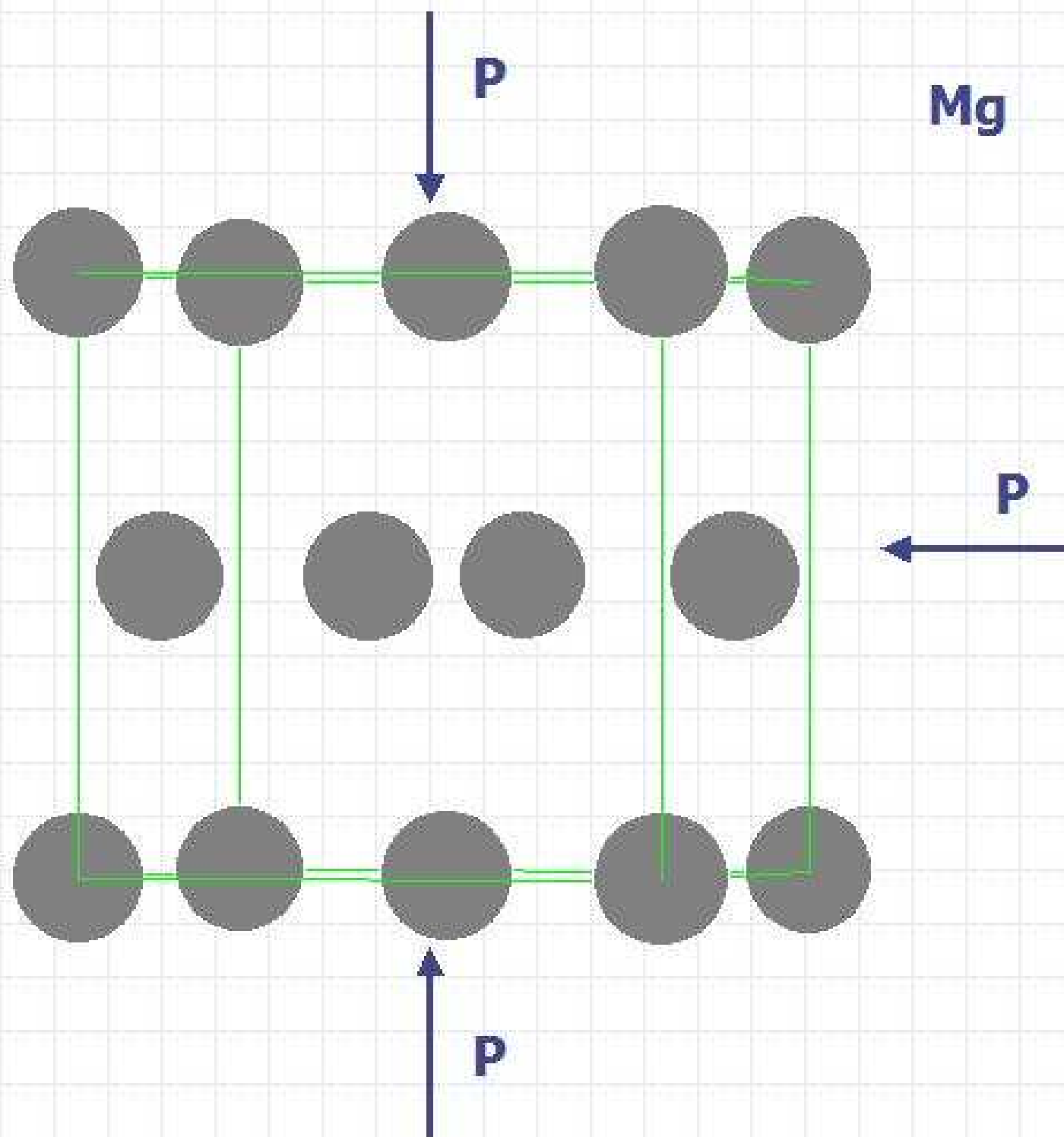
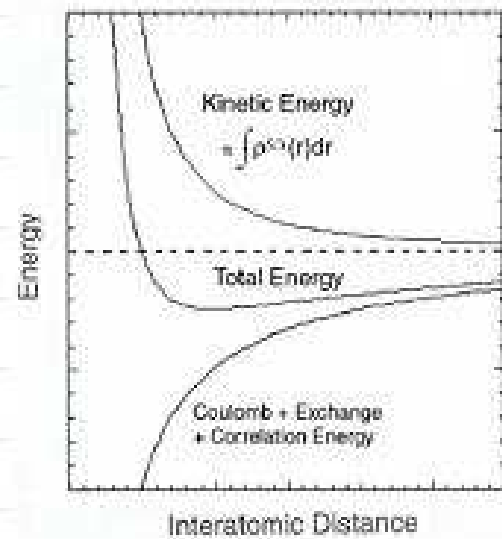


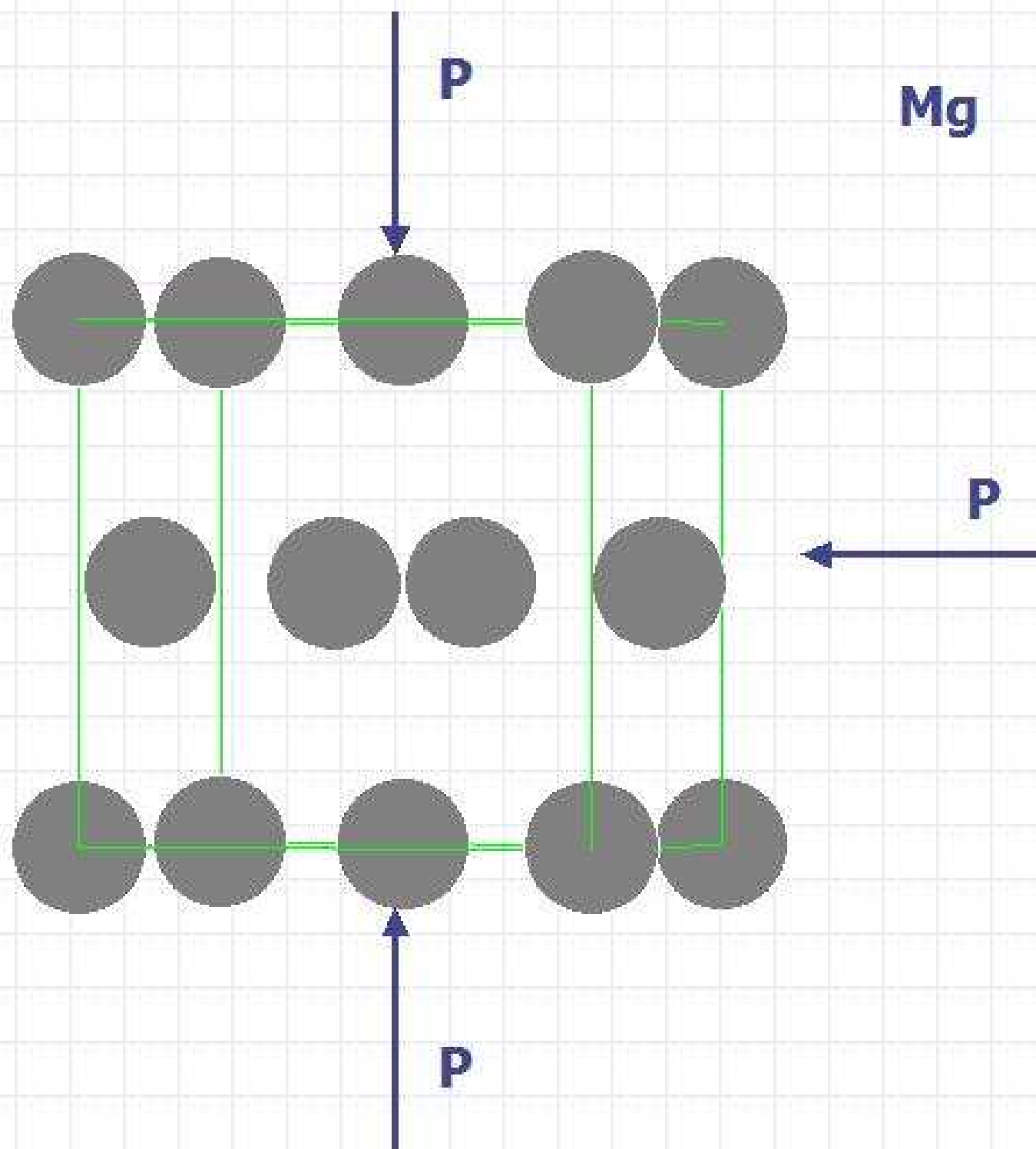
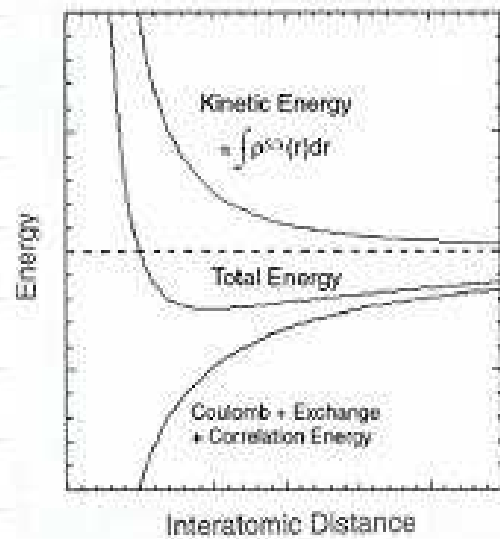
H₂ 230 GPa

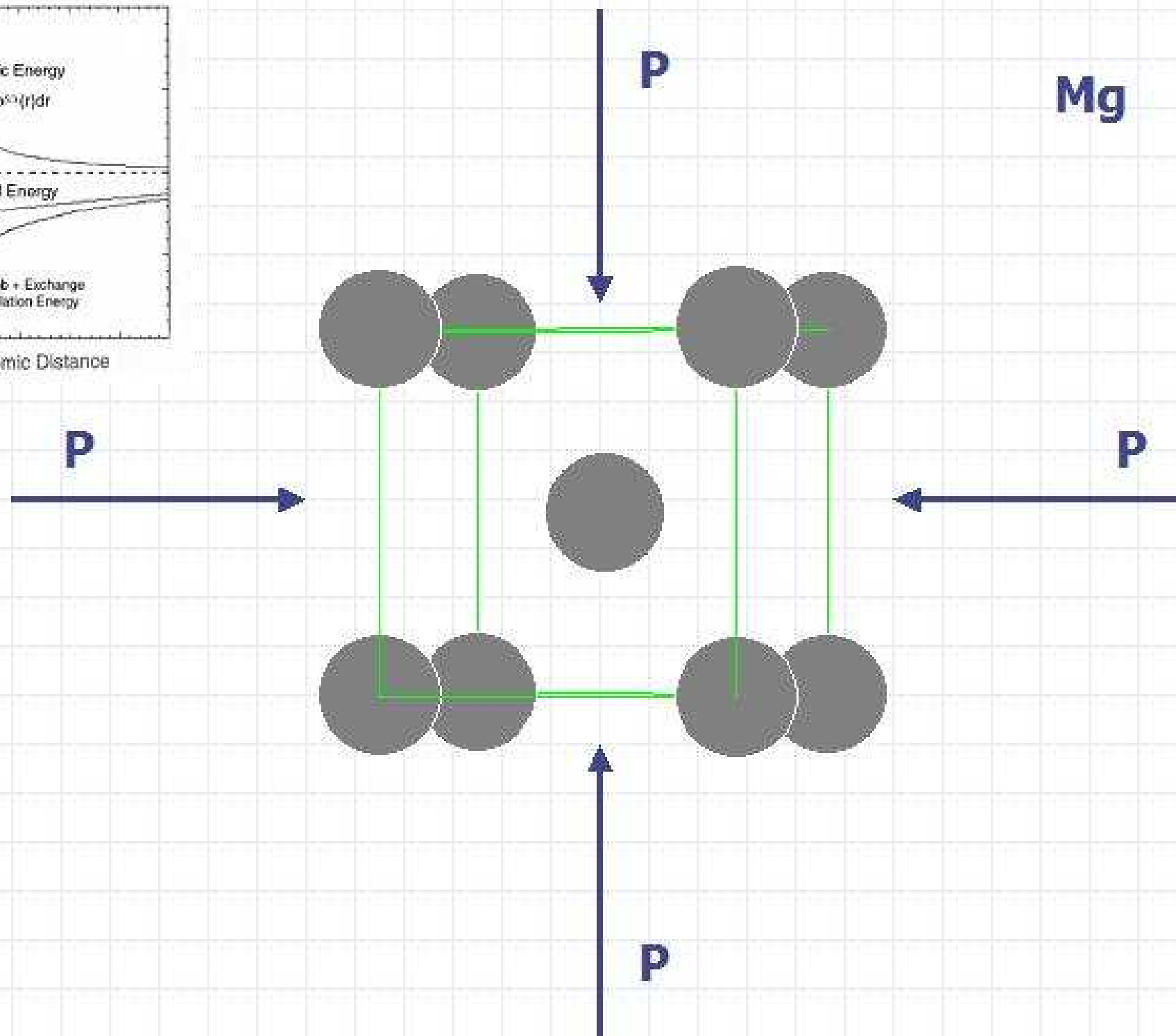
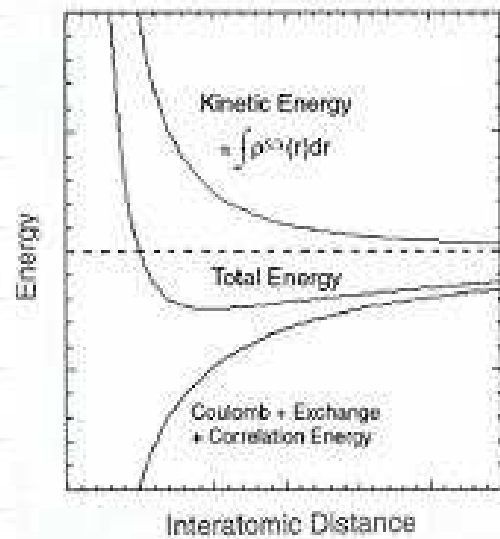


hidrogeno: gas $\rightarrow$ liquido $\rightarrow$ sólido "blando" $\rightarrow$ sólido "duro" (aislante) $\rightarrow$ metal...

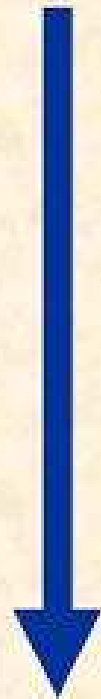








PRESSURE



Periodic Table of the Elements

PRESSURE

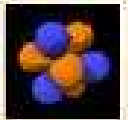


<																	
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

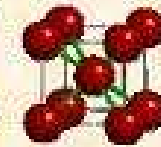
*Lanthanides

*Actinides

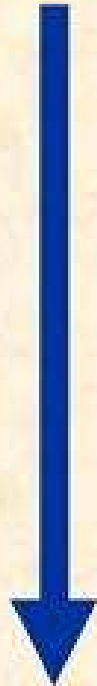
58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
90 Th 232.0	91 Pa (231)	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)



- Filling of s , p , d , ... orbitals
- Simple structures



PRESSURE



Periodic Table of Elements

PRESSURE

1A 2A 3A 4A 5A 6A 7A 8A

1 H 1.008 2 He 4.003

3 Li 6.941 4 Be 9.012 5 B 10.81 6 C 12.01 7 N 14.01 8 O 16.00 9 F 18.99 10 Ne 20.18

11 Na 22.99 12 Mg 24.31 13 Al 26.98 14 Si 28.09 15 P 30.97 16 S 32.07 17 Cl 35.45 18 Ar 39.95

19 K 39.10 20 Ca 40.08 21 Sc 44.96 22 Ti 47.88 23 V 50.94 24 Cr 52.00 25 Mn 54.94 26 Fe 55.85 27 Co 58.93 28 Ni 58.69 29 Cu 63.55 30 Zn 65.38 31 Ga 69.72 32 Ge 72.59 33 As 74.92 34 Se 78.96 35 Br 79.90 36 Kr 83.80

37 Rb 85.47 38 Sr 87.62 39 Y 88.91 40 Zr 91.22 41 Nb 92.91 42 Mo 95.94 43 Tc (98) 44 Ru 101.07 45 Rh 101.07 46 Pd 106.42 47 Ag 107.87 48 Cd 112.41 49 In 114.82 50 Sn 118.71 51 Sb 121.76 52 Te 127.60 53 I 126.90 54 Xe 131.29

55 Cs 132.91 56 Ba 137.33 57 La* 138.91 58 Ce 140.12 59 Pr 140.91 60 Nd 144.24 61 Pm (145) 62 Sm 150.36 63 Eu 151.96 64 Gd 157.25 65 Tb 158.93 66 Dy 162.50 67 Ho 164.93 68 Er 167.26 69 Tm 168.93 70 Yb 173.05 71 Lu 175.07

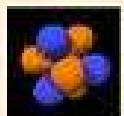
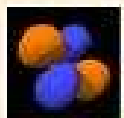
72 Hf 178.49 73 Ta 180.95 74 W 183.84 75 Re 186.21 76 Os 190.23 77 Ir 192.22 78 Pt 195.08 79 Au 196.97 80 Hg 200.59 81 Tl 204.38 82 Pb 207.2 83 Bi 208.98 84 Po (209) 85 At (210) 86 Rn (222)

87 Fr (223) 88 Ra (226) 89 Ac* 104 Unq 105 Unp 106 Unh 107 Uns 108 Uno 109 Uue

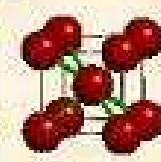
90 Th 232.04 91 Pa 231.04 92 U 238.03 93 Np (237) 94 Pu (244) 95 Am (243) 96 Cm (247) 97 Bk (247) 98 Cf (251) 99 Es (252) 100 Fm (257) 101 Md (258) 102 No (259) 103 Lr (260)

58 Ce 140.1 59 Pr 140.9 60 Nd 144.2 61 Pm (145) 62 Sm 150.4 63 Eu 152.0 64 Gd 157.3 65 Tb 158.9 66 Dy 162.5 67 Ho 164.9 68 Er 167.3 69 Tm 168.9 70 Yb 173.0 71 Lu 175.0

90 Th 232.0 91 Pa 231.0 92 U 238.0 93 Np (237) 94 Pu (244) 95 Am (243) 96 Cm (247) 97 Bk (247) 98 Cf (251) 99 Es (252) 100 Fm (257) 101 Md (258) 102 No (259) 103 Lr (260)

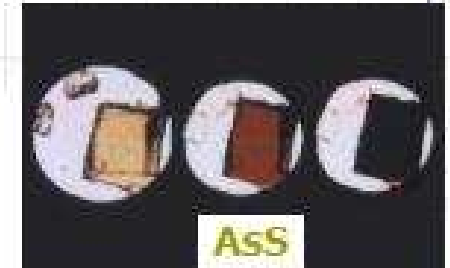


- Filling of s, p, d orbitals
- Simple structures

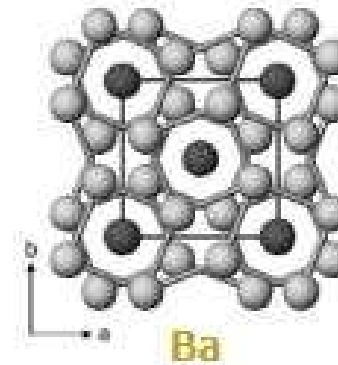


El nuevo mundo de las altas presiones

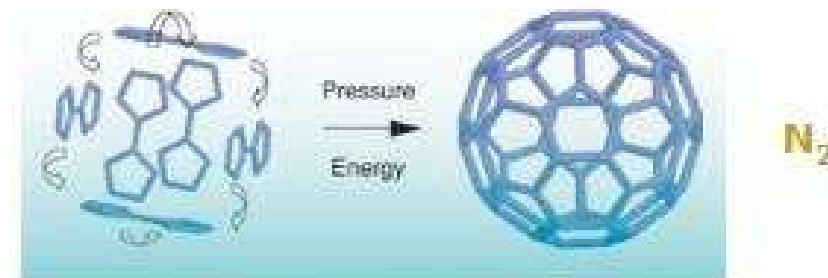
➤ Transformaciones novedosas: sólidos, líquidos, amorfos



➤ Estructuras de inesperada complejidad

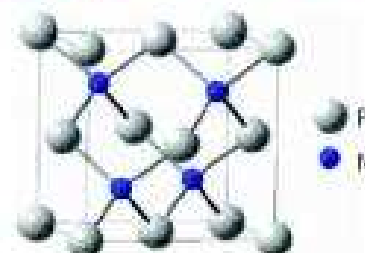


➤ Ruptura de moléculas y formación de nuevas moléculas



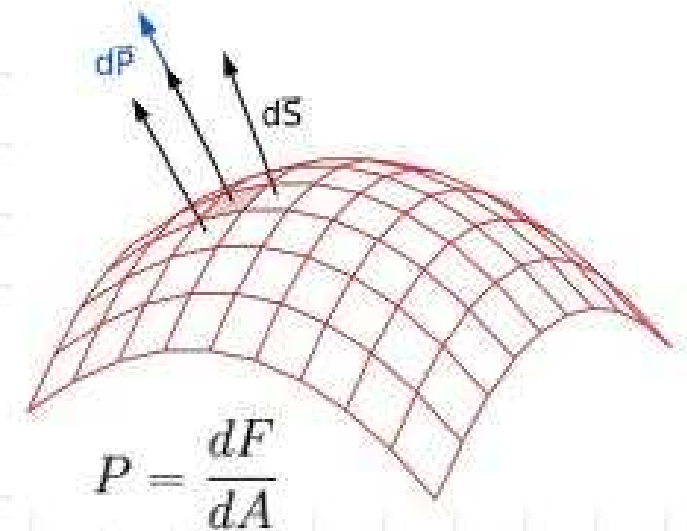
➤ Nuevos fenómenos electrónicos y magnéticos. Superconductividad inducida por presión. Coexistencia de superconductividad y magnetismo.

➤ Nuevas reacciones químicas. Los gases nobles reaccionan a altas presiones: XeFe, Xe₂Fe, XeFe₂



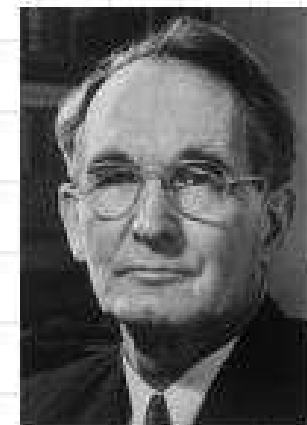
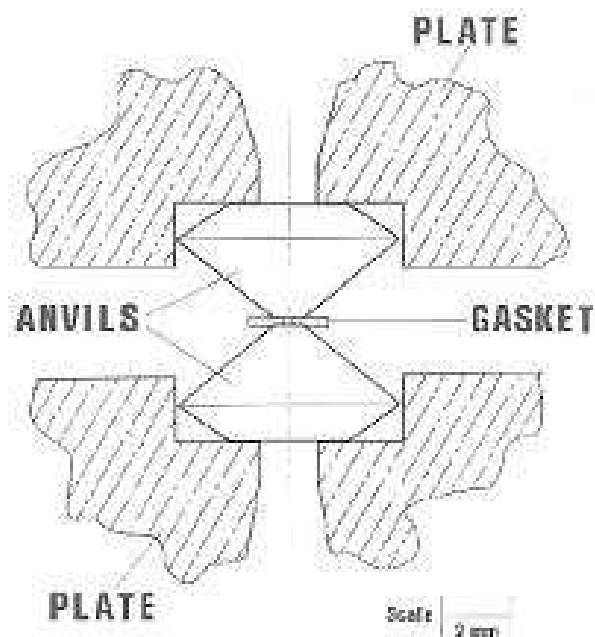
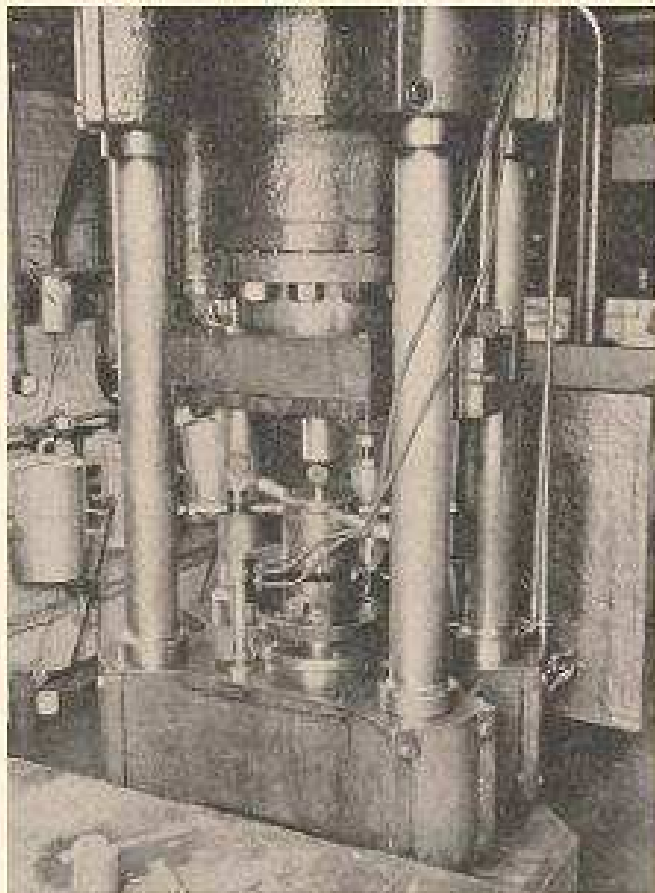
➤ Nuevos materiales: C₃N₄, PtN

¿Cómo conseguir altas presiones?



Presión = Fuerza / Área

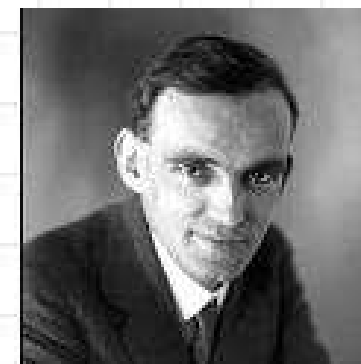
Pioneros en el mundo de las altas presiones



Percy W. Bridgman

1881 - 1961

Premio Nobel de Física 1946

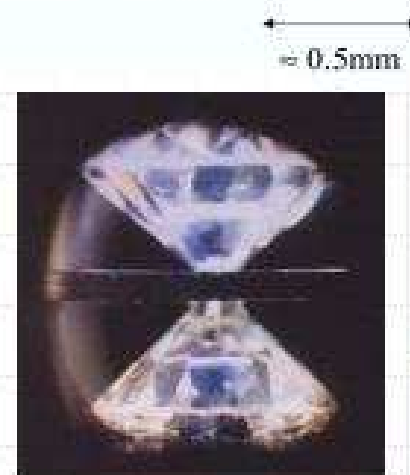
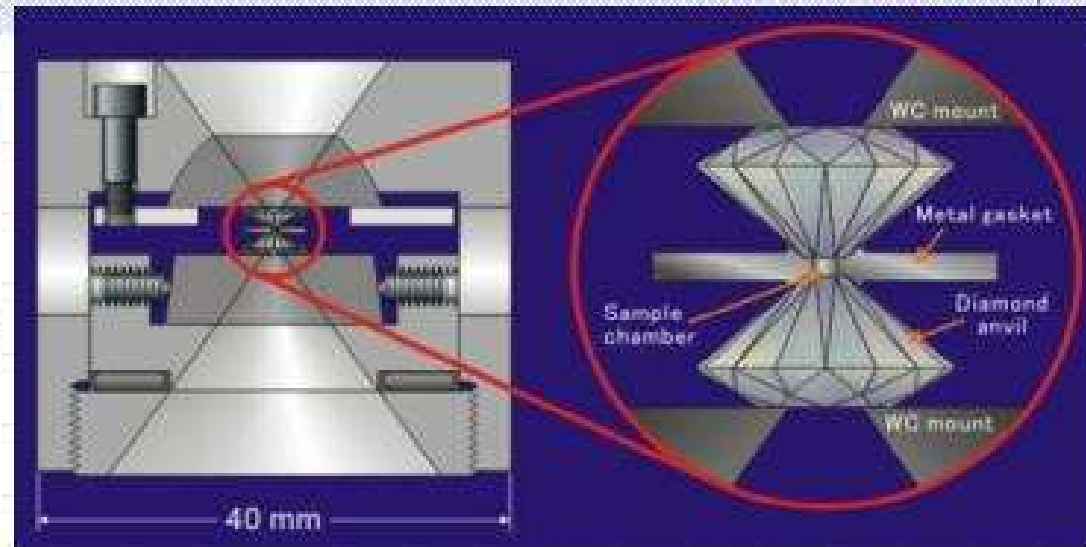
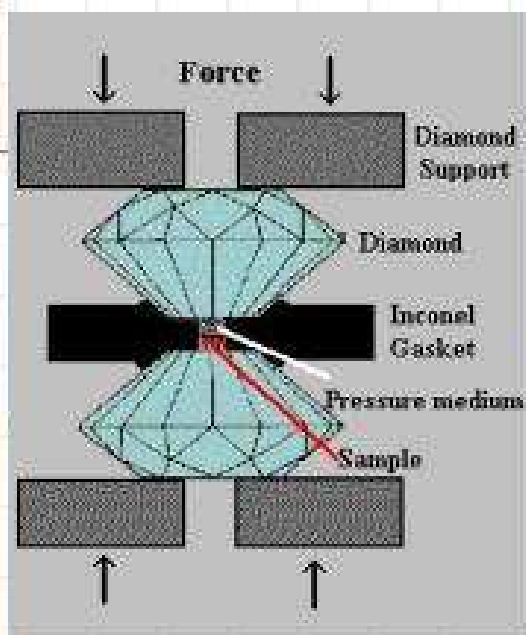
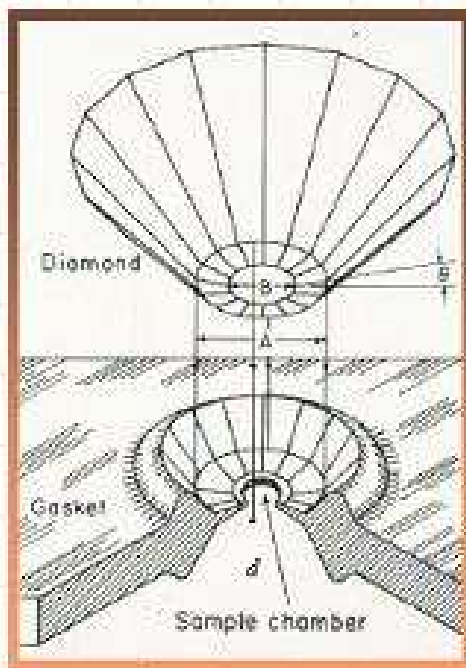


Erskine D. Williamson

1886-1923

Celda de yunques opuestos

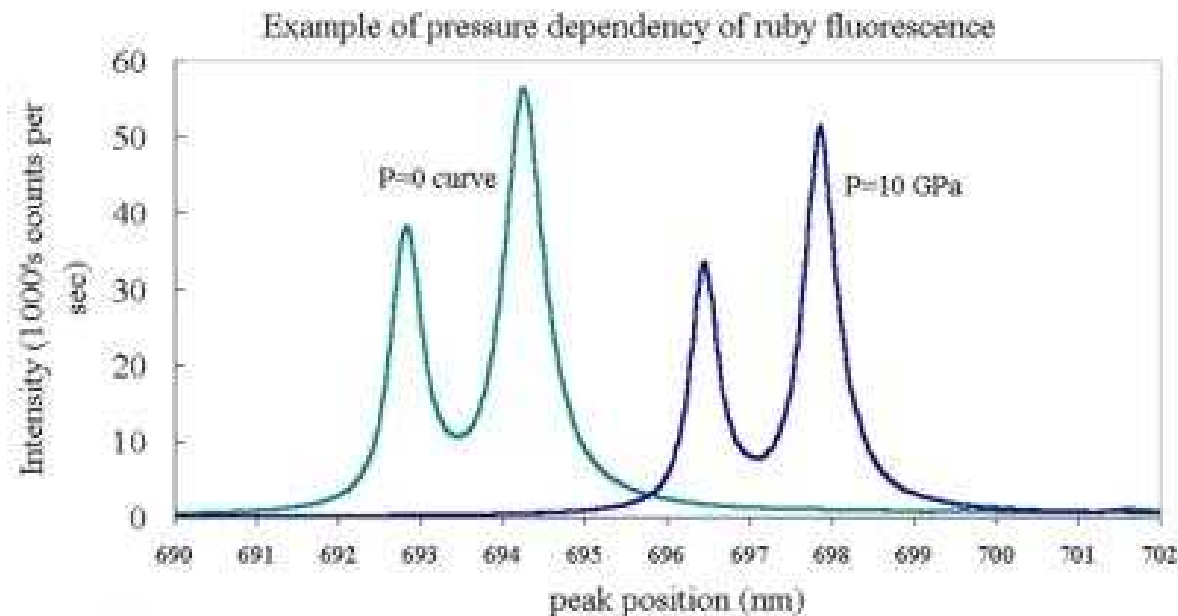
La celda de diamantes (DAC)



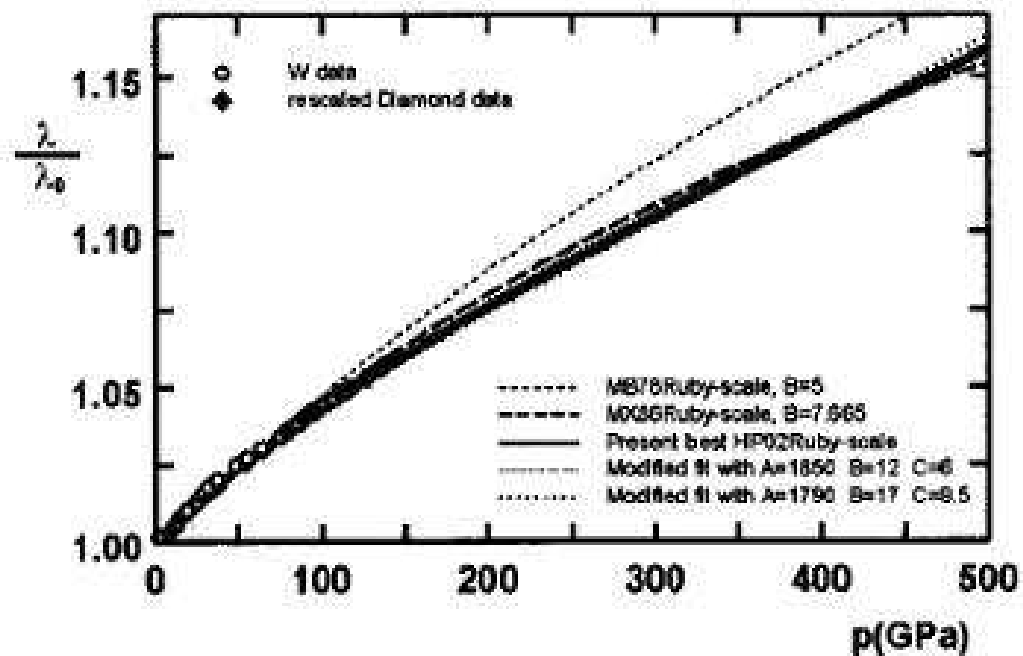
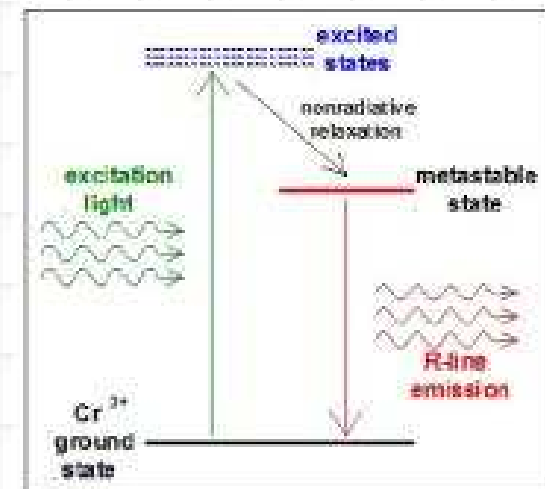
1/3 de carat
70 mg



Determinación de la presión



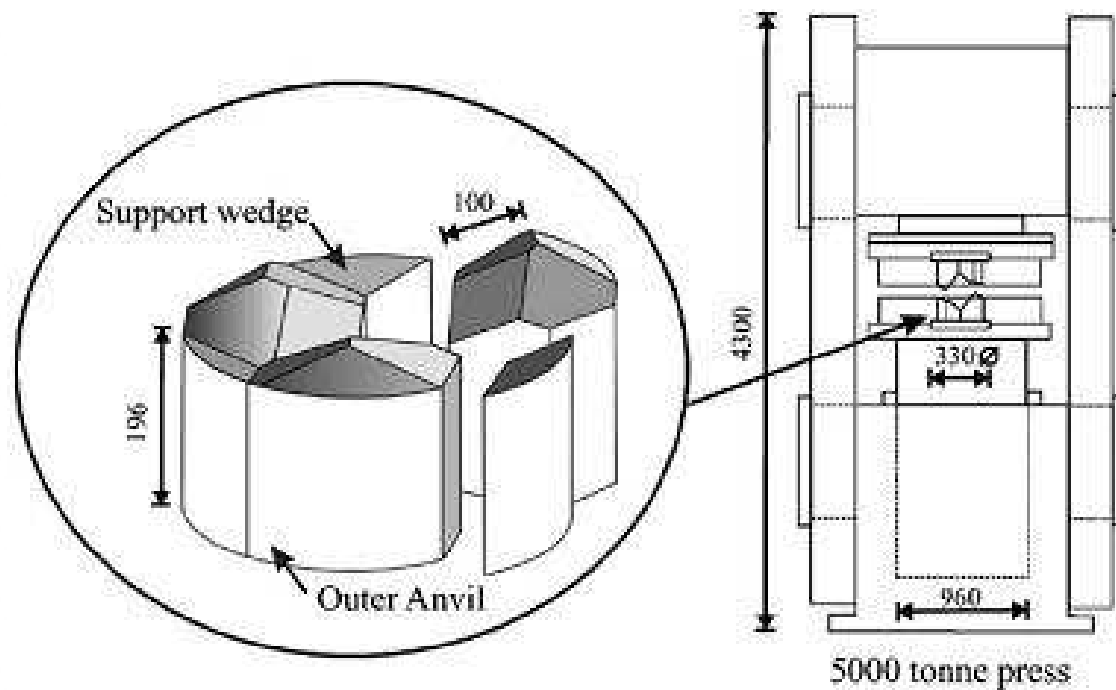
Fluorescencia del rubí



En experimentos de difracción, a partir de los parámetros de red de un standard usando su EOS.

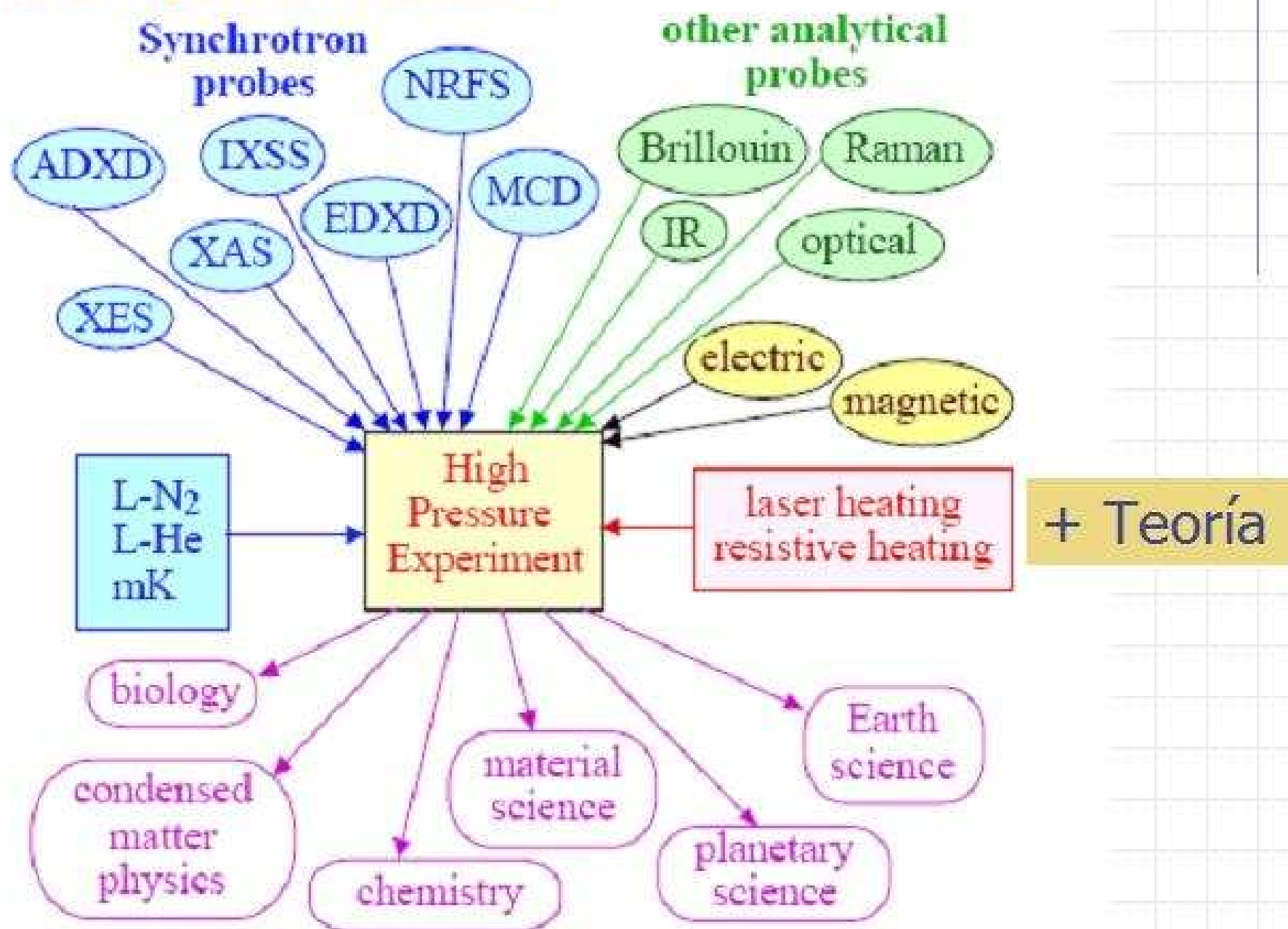
Prensas de gran volumen

$P < 50 \text{ GPa} - V \approx 20 \text{ mm}^3$

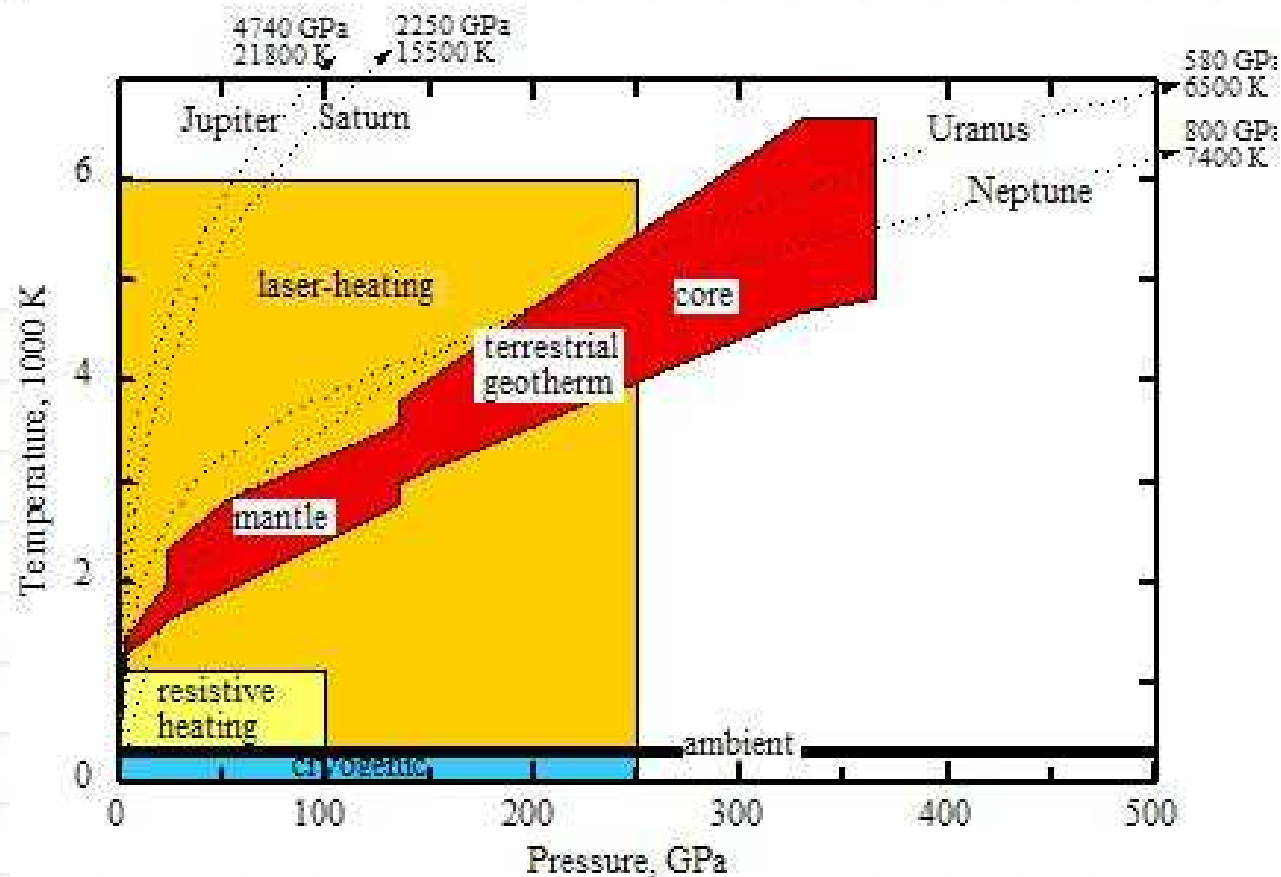
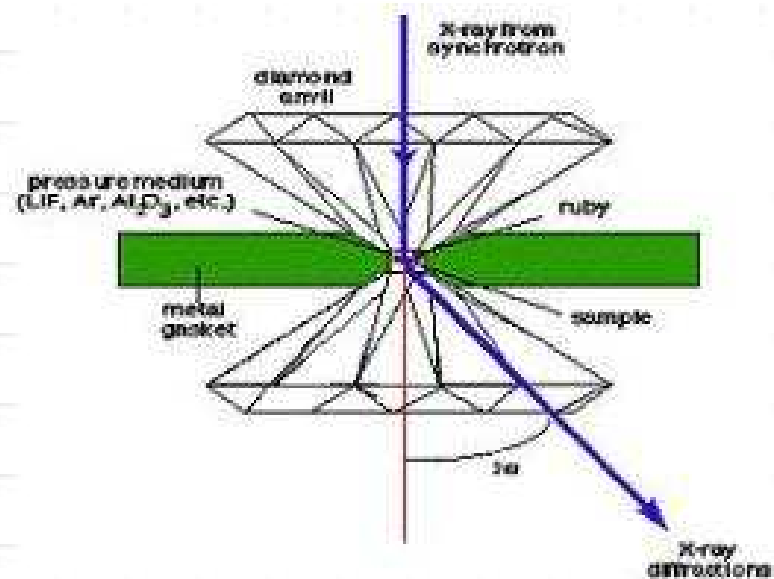
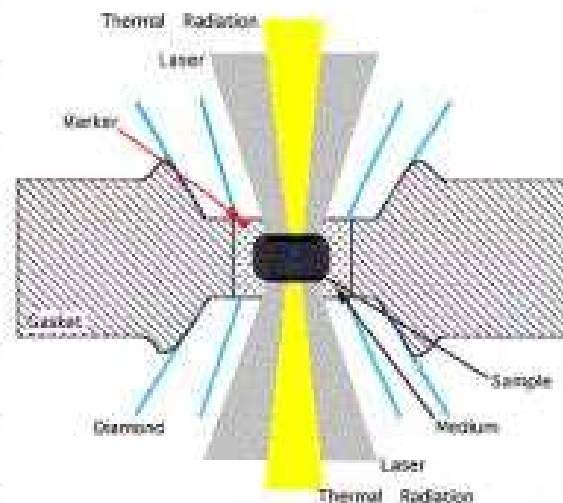
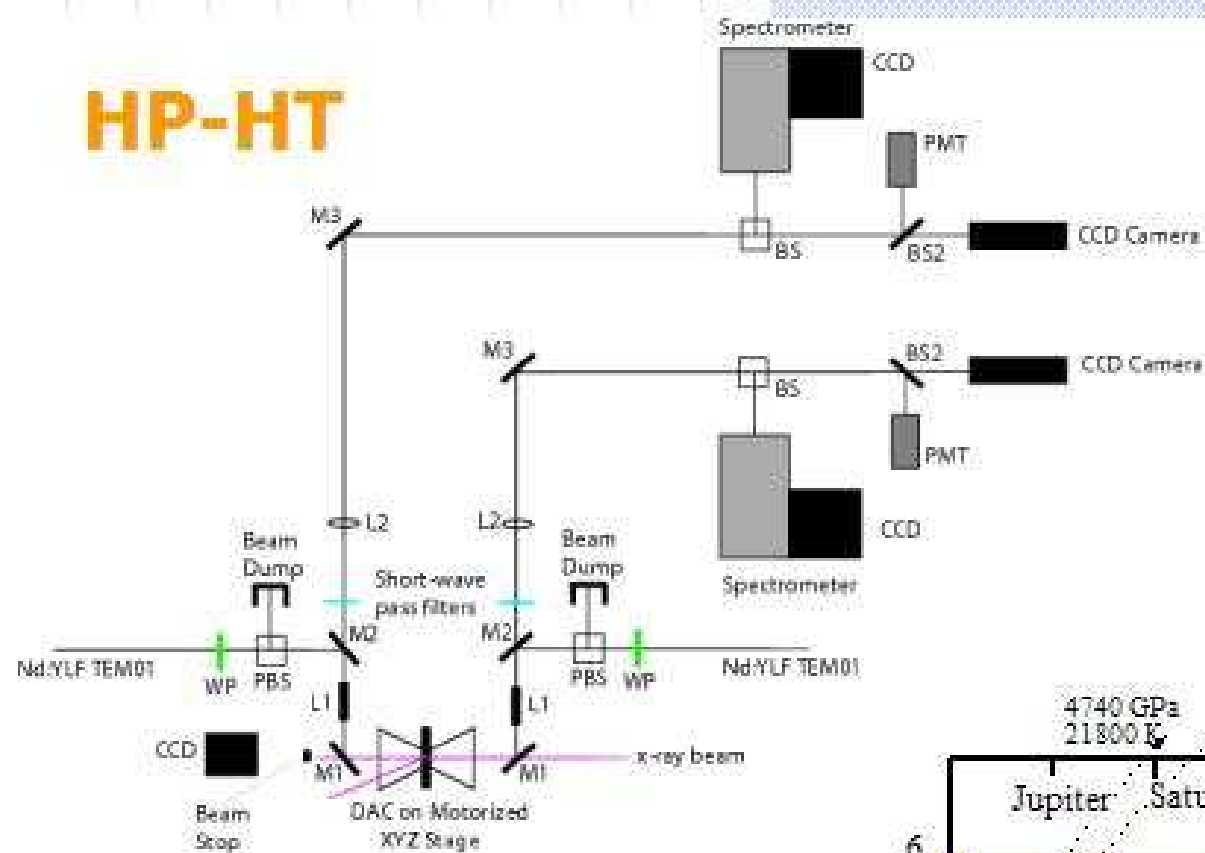


$\text{DAC} \rightarrow P < 500 \text{ GPa} - V \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3$

Técnicas Experimentales

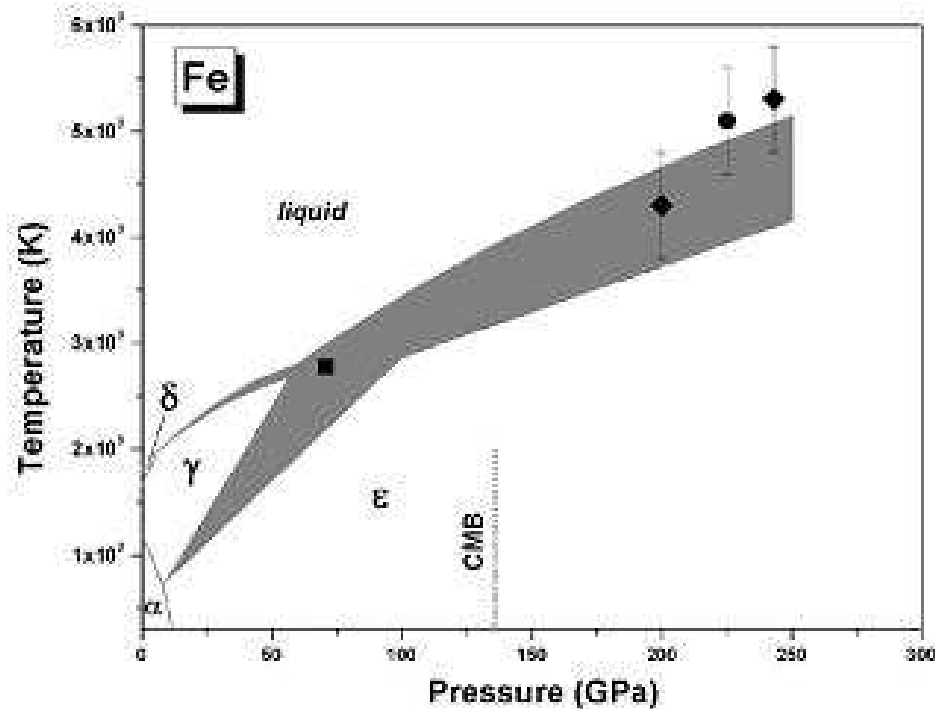


HP-HT

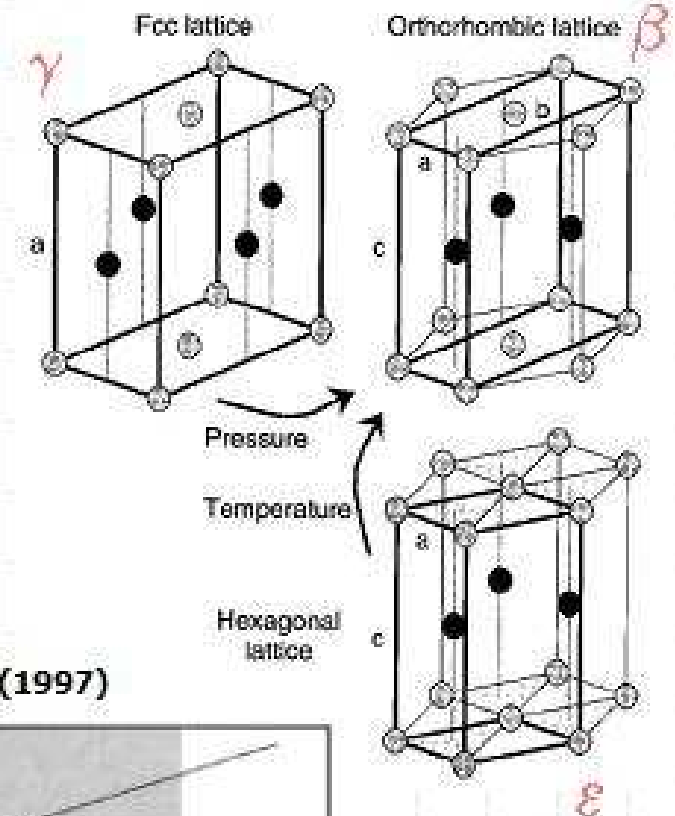
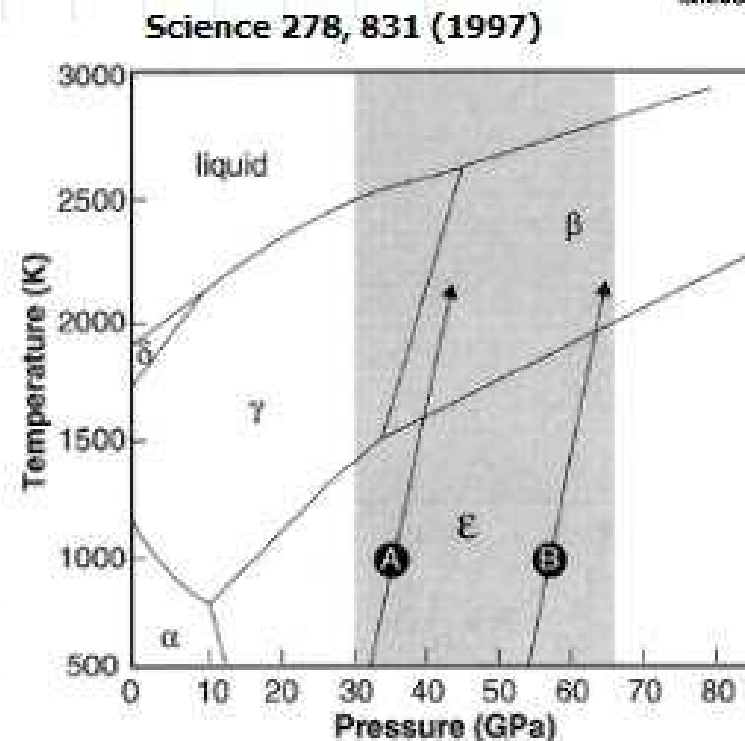


Hierro bajo presiones y temperatura extremas

Queremos conocer su estructura cristalina y temperatura de fusión bajo condiciones similares a las del núcleo terrestre.

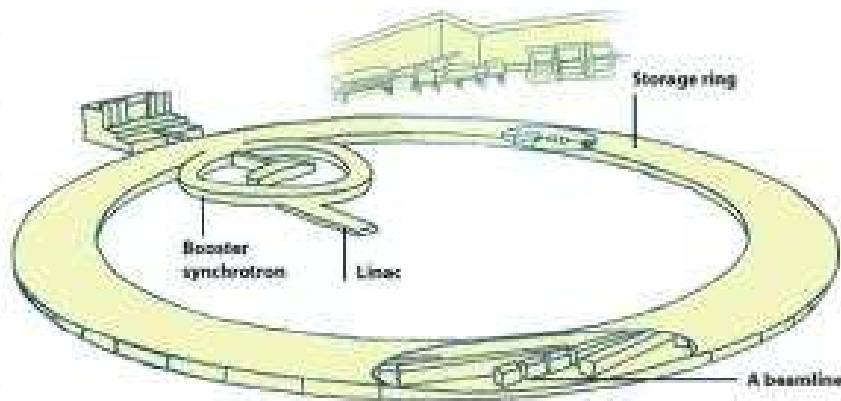


Phys. Rev. Lett. 92, 185701 (2004)



Estudiamos muestras de hierro de dimensiones micrometricas

Necesitamos "súper microscopios" (**Sincrotrón**)



Electrones acelerados a una energía de 7 mil millones de electron-volts (7 GeV).



Radiación sincrotrón: radiación electromagnética producida por partículas cargadas que se mueven a alta velocidad (una fracción apreciable de la velocidad de la luz) en un campo magnético.



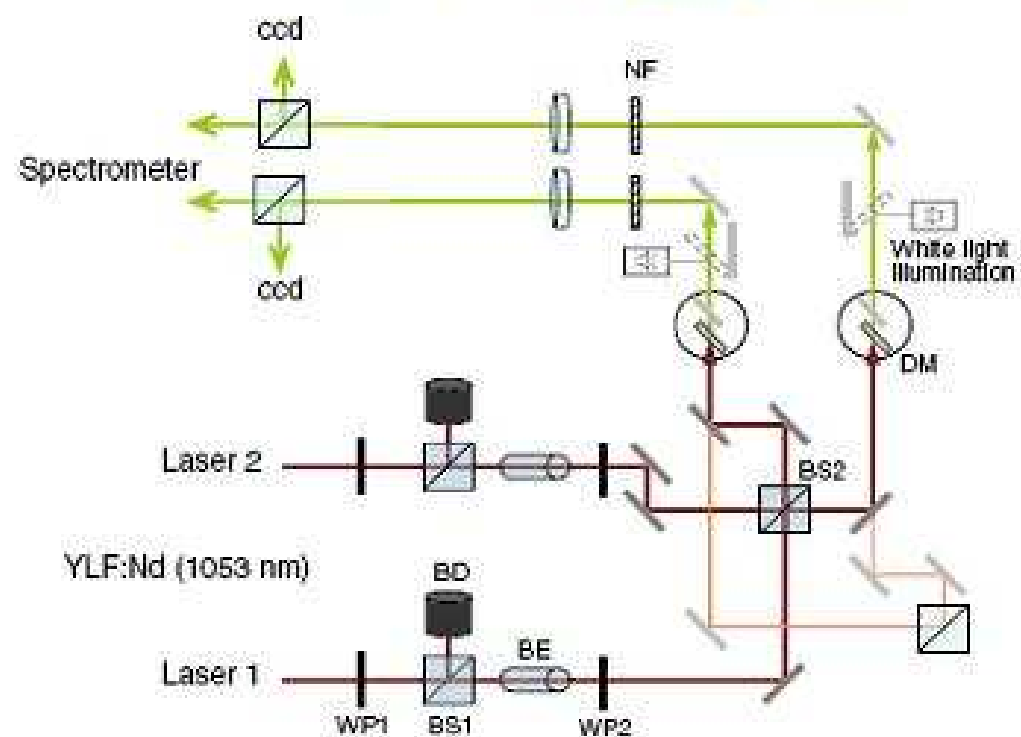
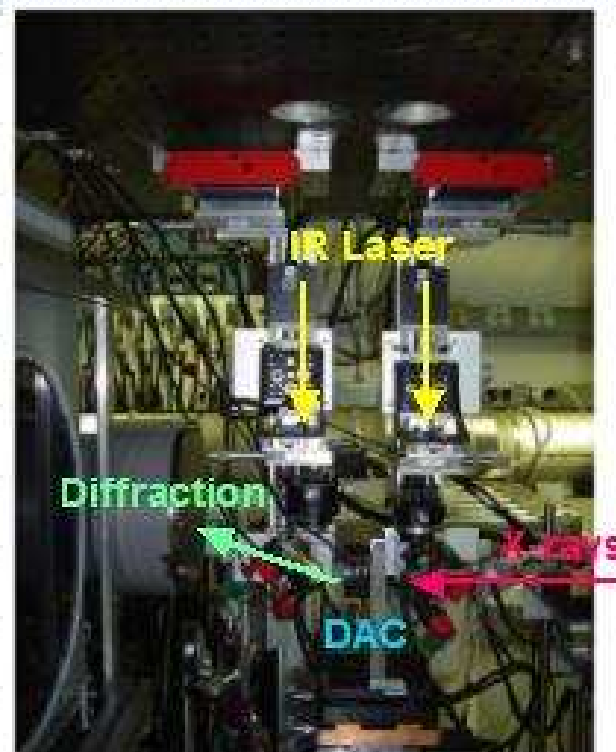
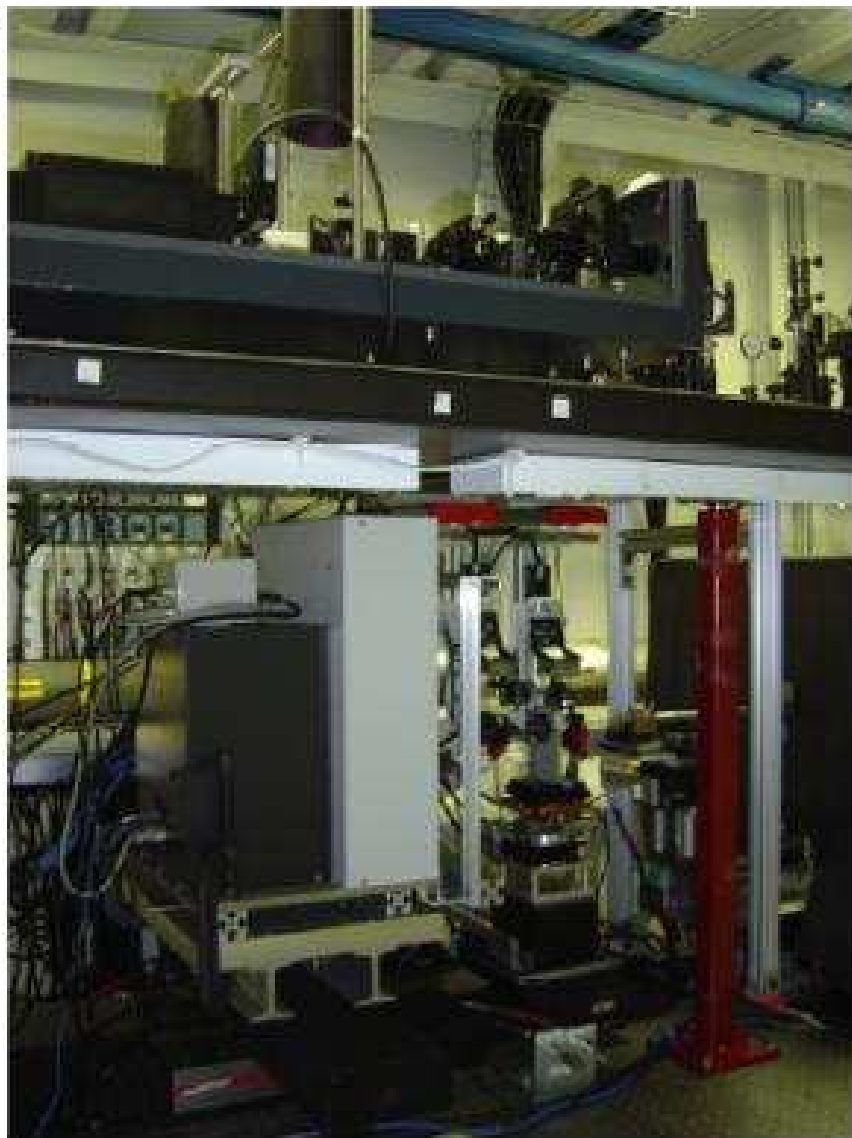
Ionización del aire producida por un haz de rayos X en un sincrotrón

APS, Argonne, USA

Diámetro circunferencia 1 km

ESRF (Francia), Diamond (UK), **ALBA (Barcelona)**

Calentamiento láser de DAC



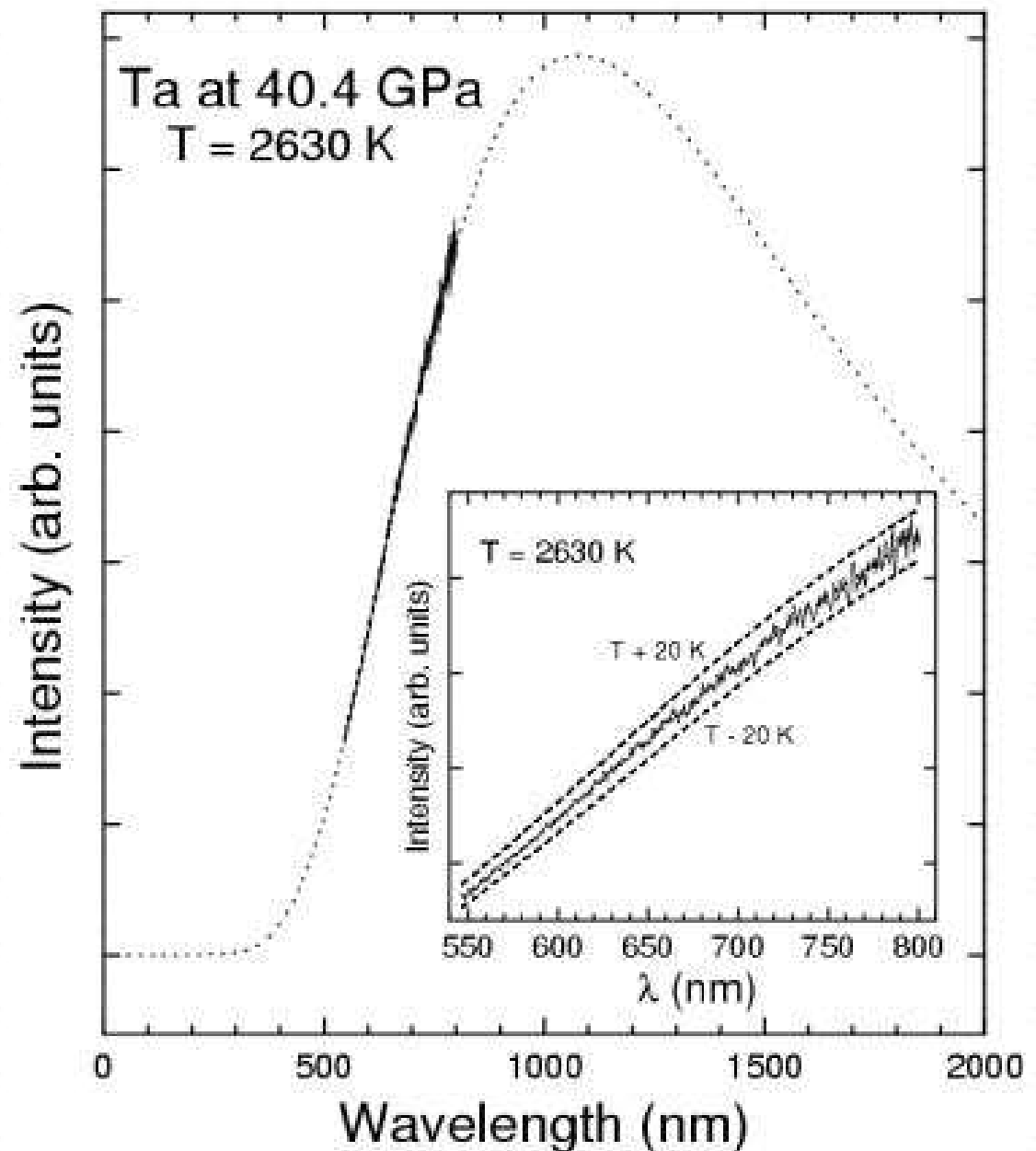
Determinación de la temperatura



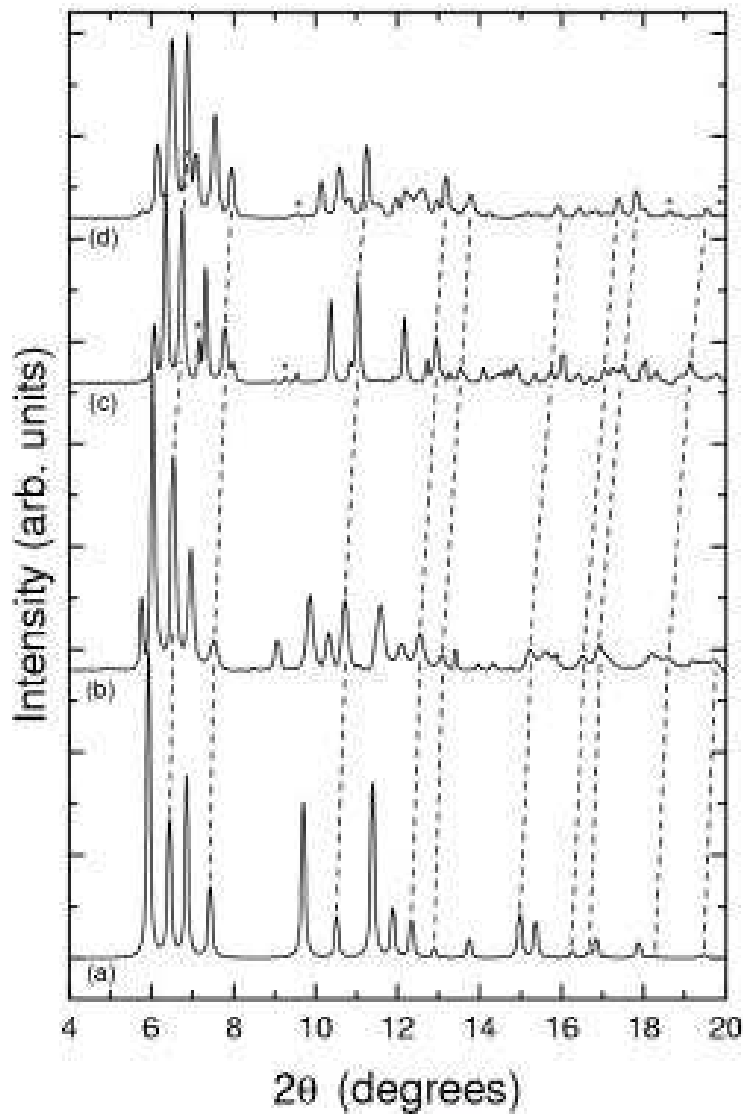
Espectroradiometría:

Midiendo el espectro emitido por la muestra y ajustando la radiación térmica con la función de Planck.

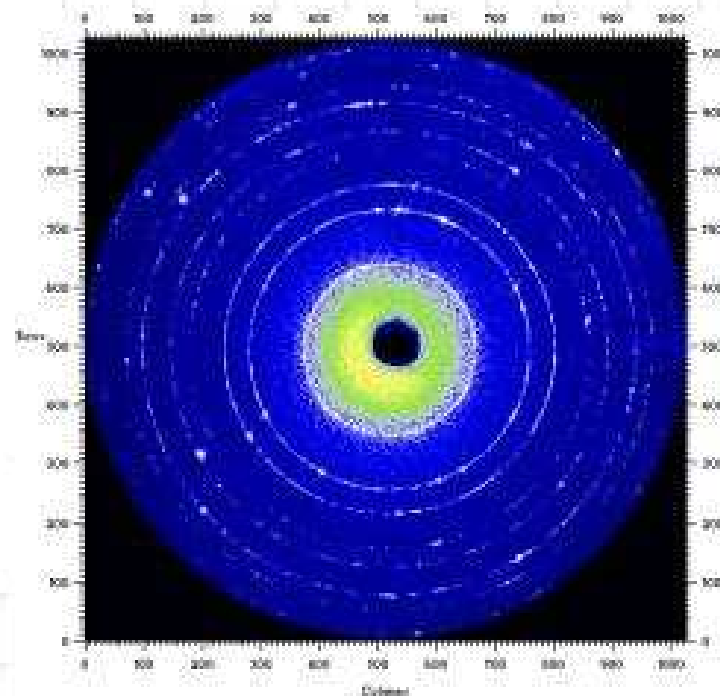
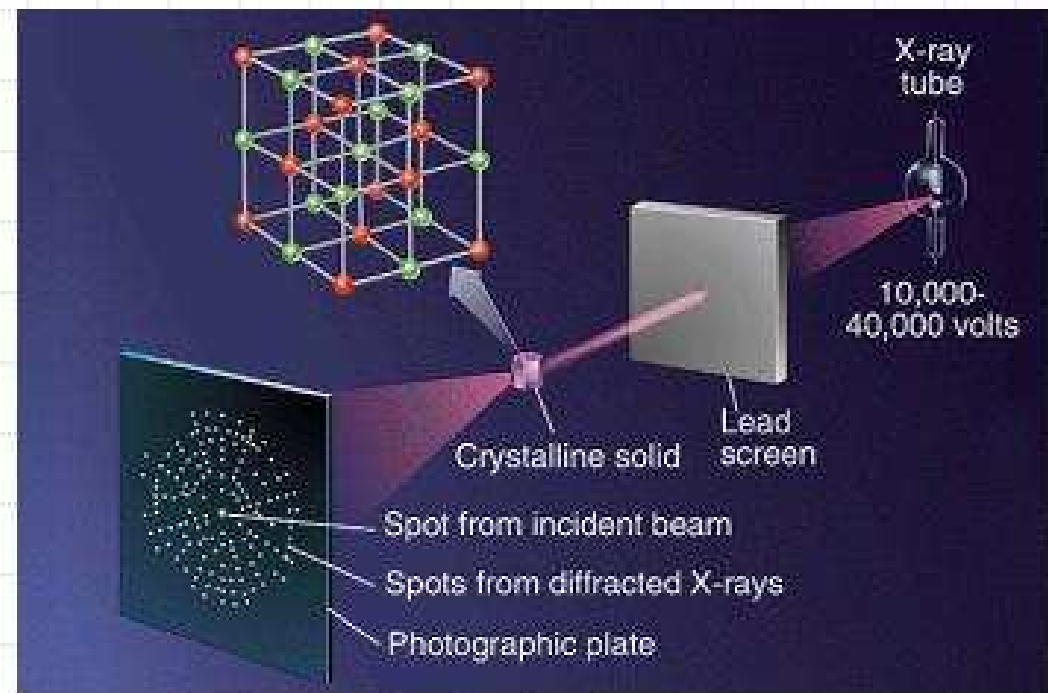
$$I_{\lambda} = \frac{c_1 \varepsilon(\lambda) \lambda^{-5}}{\exp(c_2/\lambda T) - 1}$$



Tratamiento de datos



ADXRD



Ley de Bragg

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta)$$

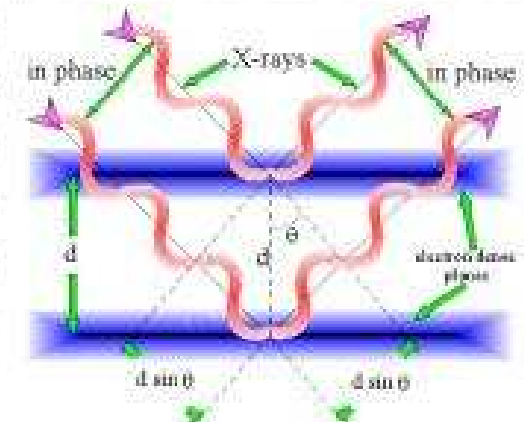
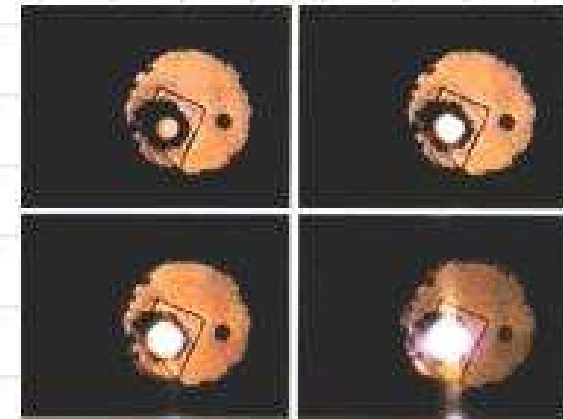
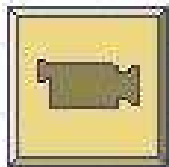
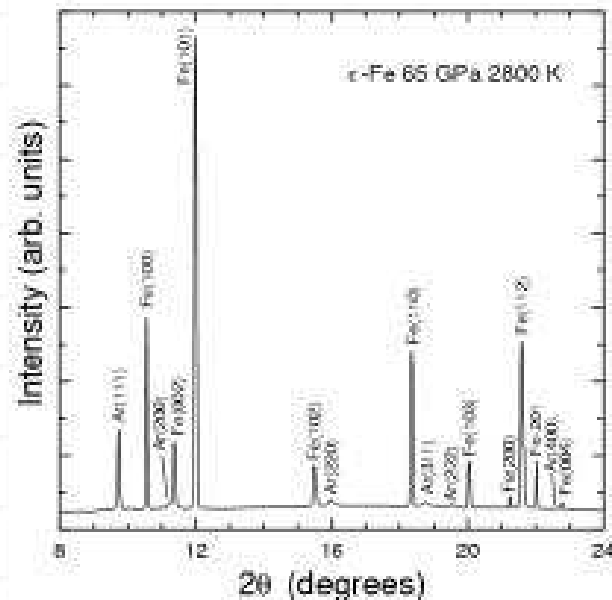


Diagrama de Fases del Fe

Estructura cristalina: Difracción de rayos X haz monocromático ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$)



Curva de Fusión:

- Métodos ópticos: movimientos de convección en la superficie del metal, cambios de reflectividad o discontinuidad en la relación potencia del láser - temperatura, formación de texturas.
- Rayos X: desaparición de picos de difracción y aparición de un scattering difuso.

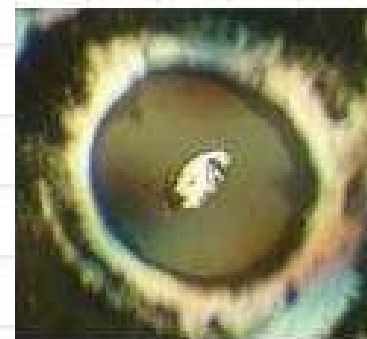
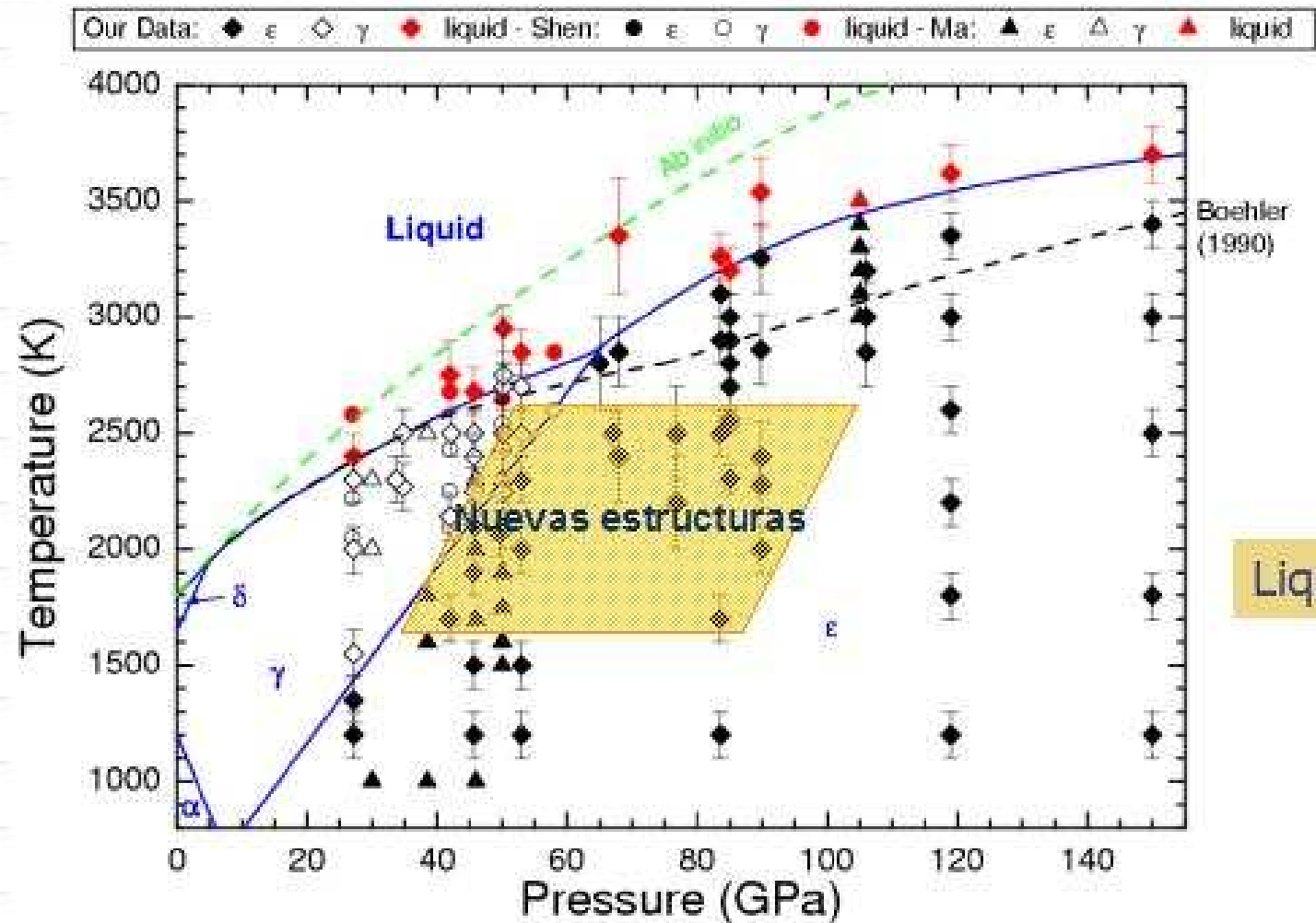


Diagrama de Fases del Fe



Phys. Rev. B 76, 134101 (2007)

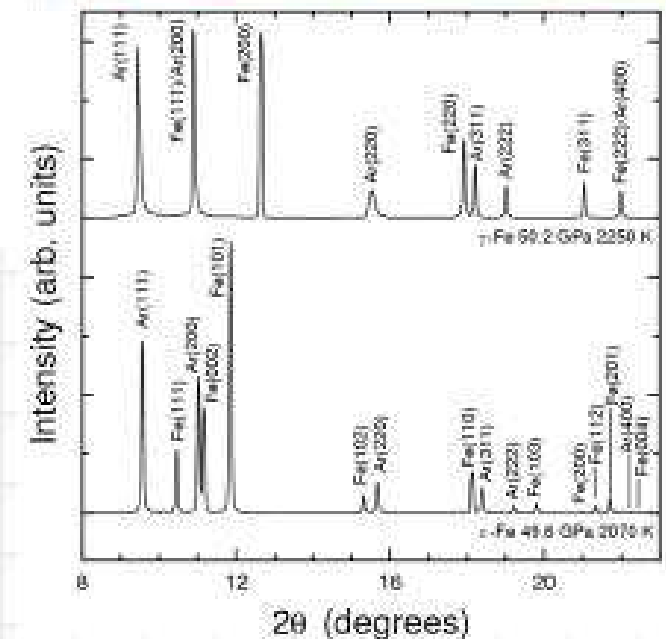
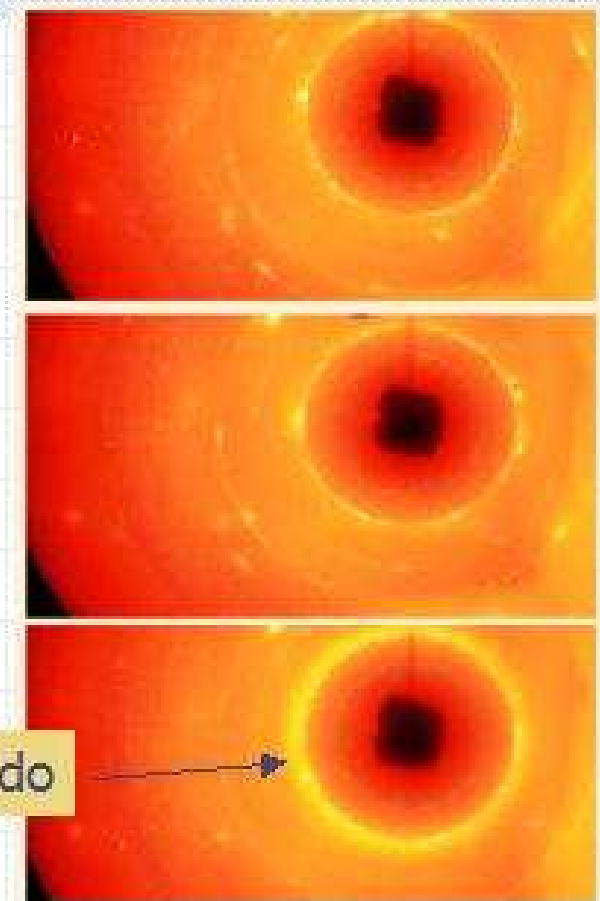
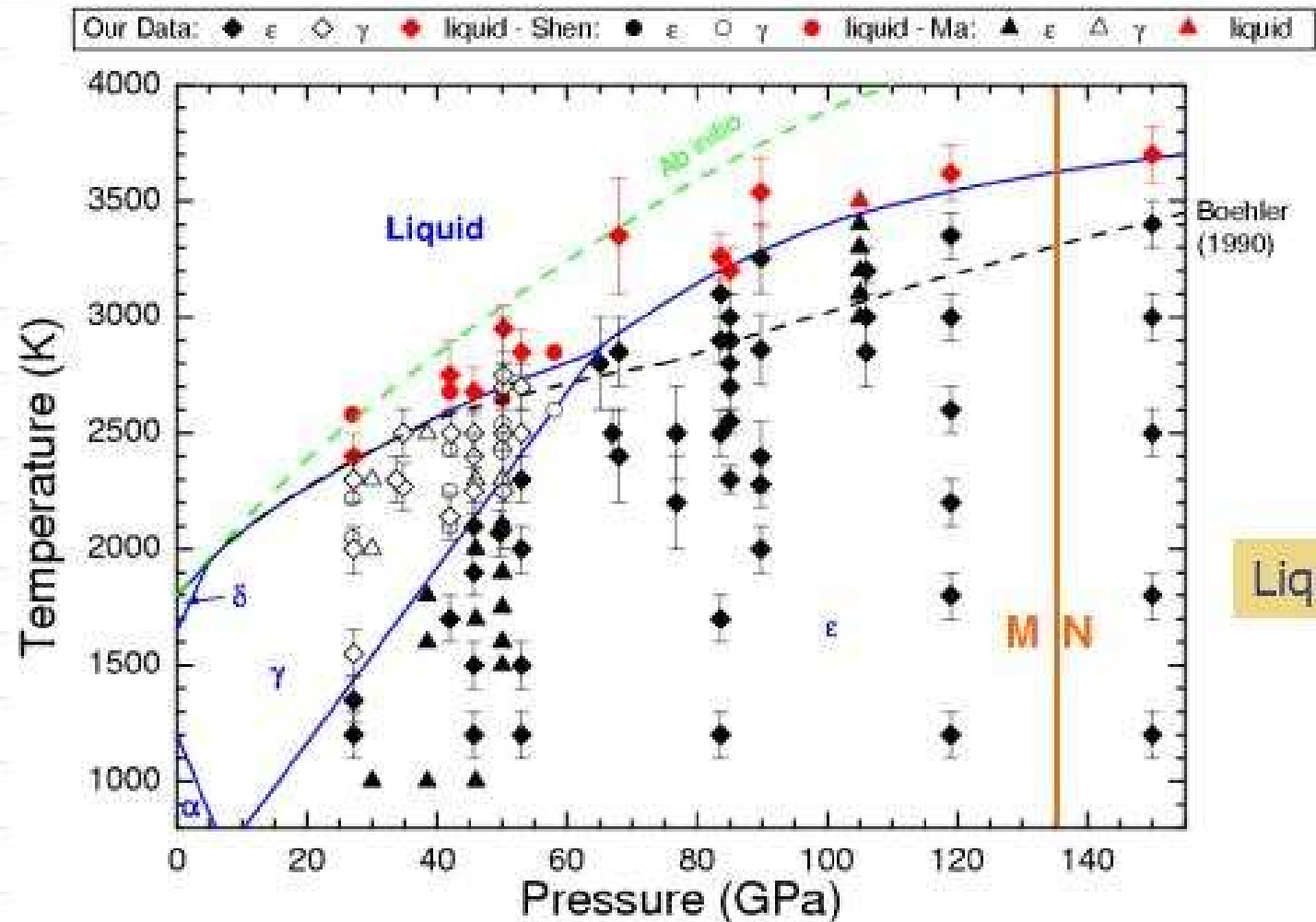


Diagrama de Fases del Fe

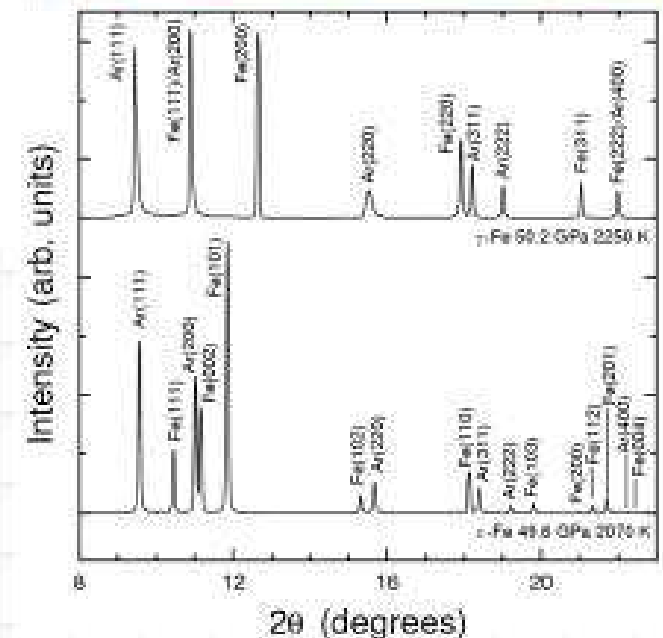
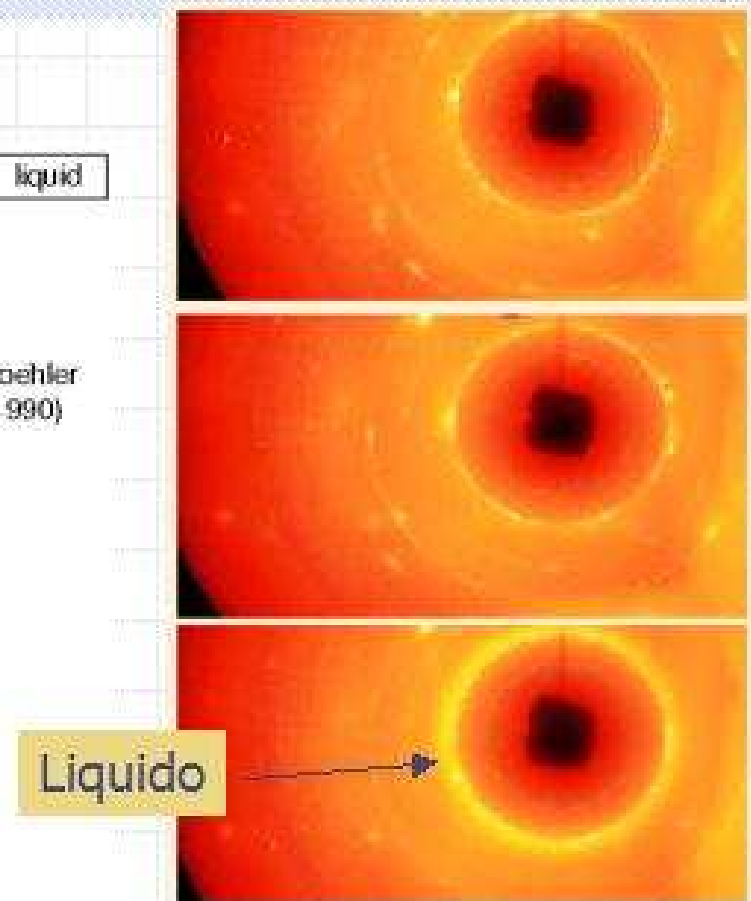


Sólo las fases γ y ϵ pueden identificarse

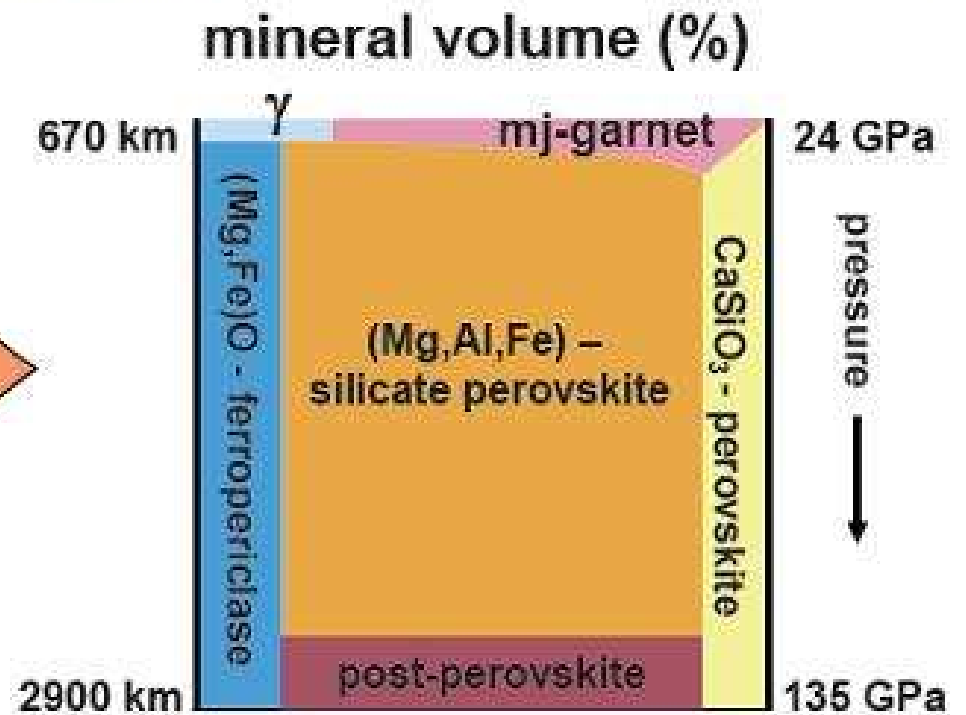
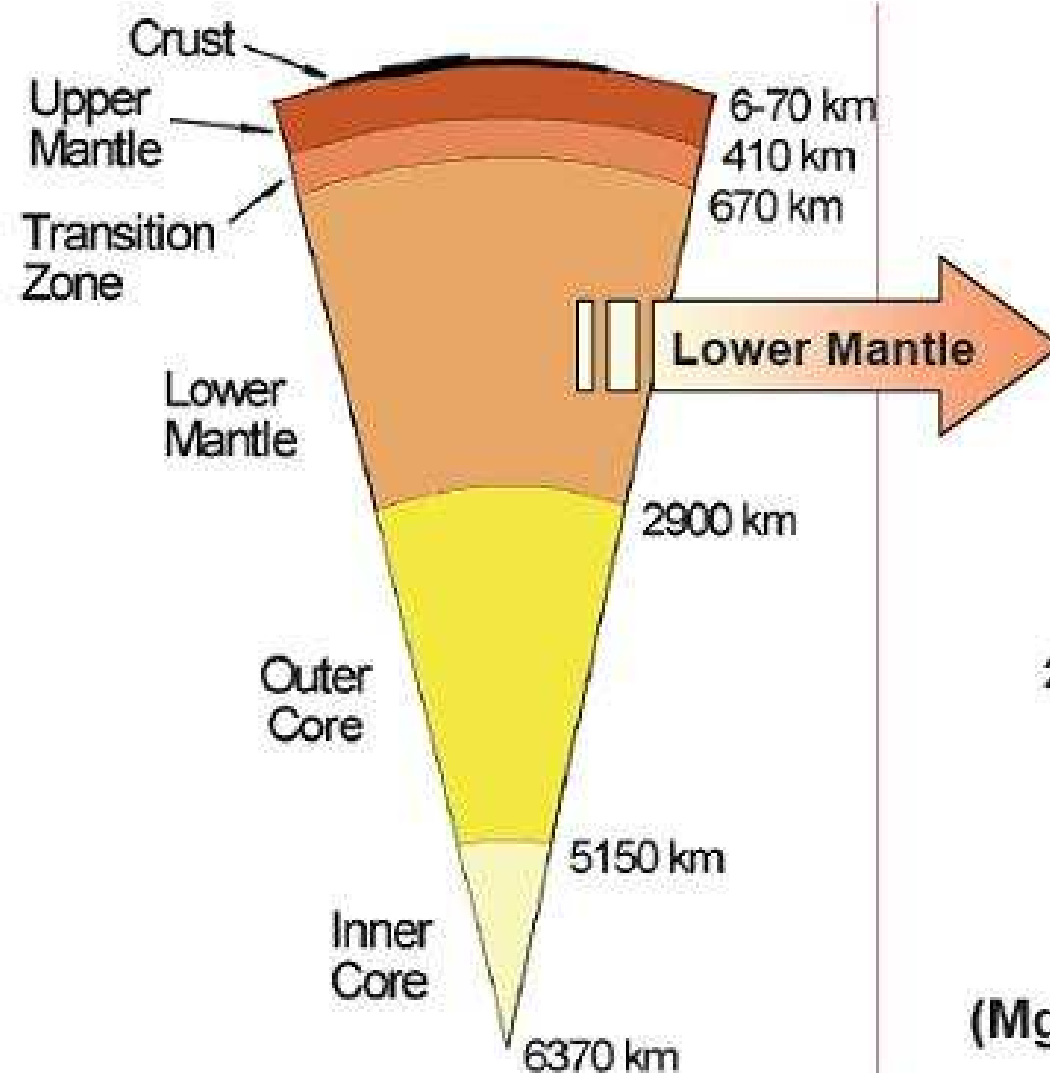
Temperatura de fusión = 5500(200) K en el centro de la tierra (limite superior)

Supuesta fase β : de FeO

Phys. Rev. B 76, 134101 (2007)



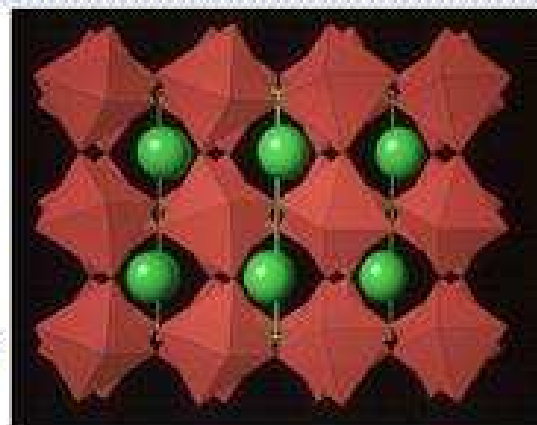
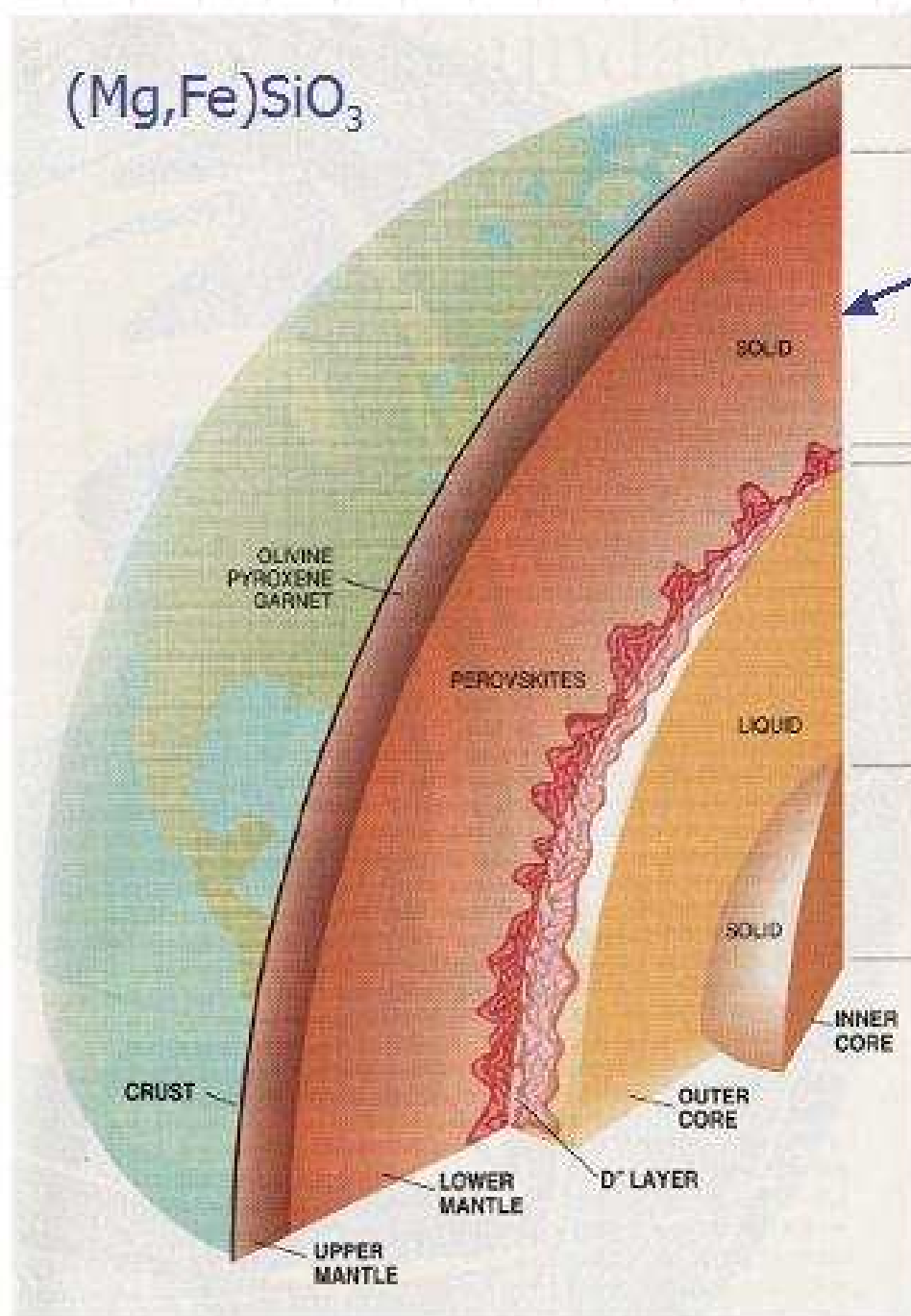
Minerales Terrestes: perovskita $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$



(Mg,Al,Fe)-silicate perovskite occupies almost 50% of Earth's volume

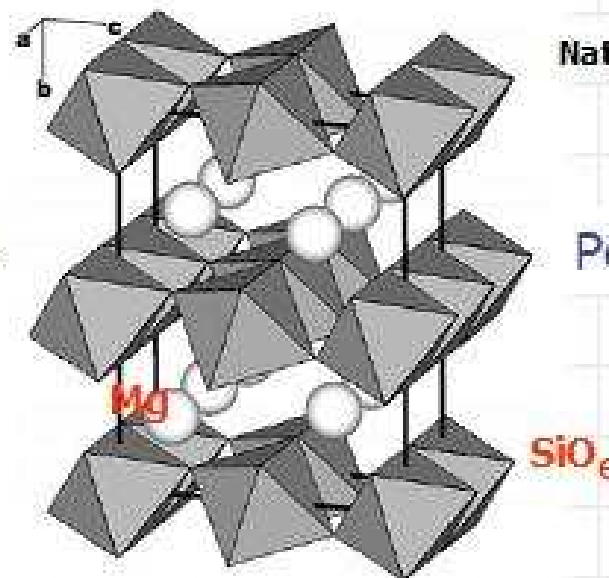
Propiedades físicas y químicas de los silicatos $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 \rightarrow$ propiedades del manto terrestre. Balance de cargas, concentración de defectos, presencia de hierro metálico, conductividad térmica, elasticidad, cambios estructurales.

Minerales Terrestres

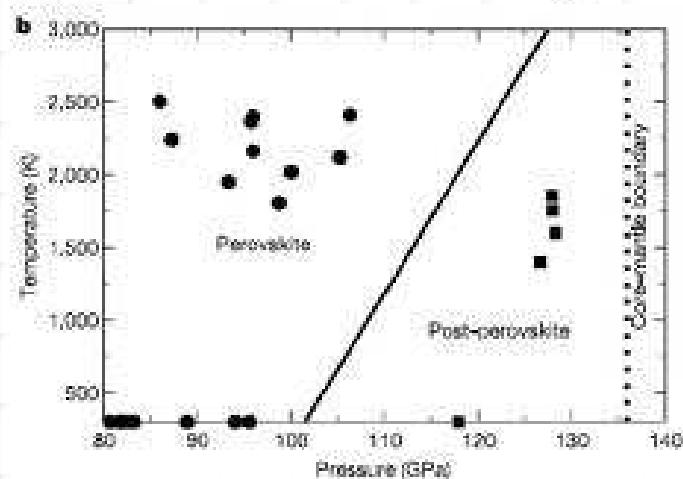


Perovskita

Nature 430, 445 (2004)



Post-perovskita



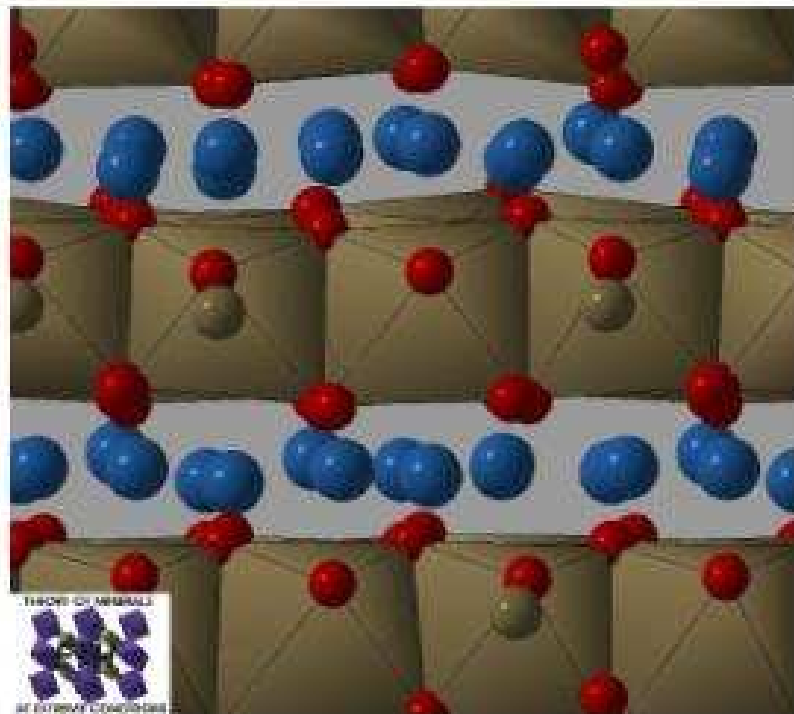
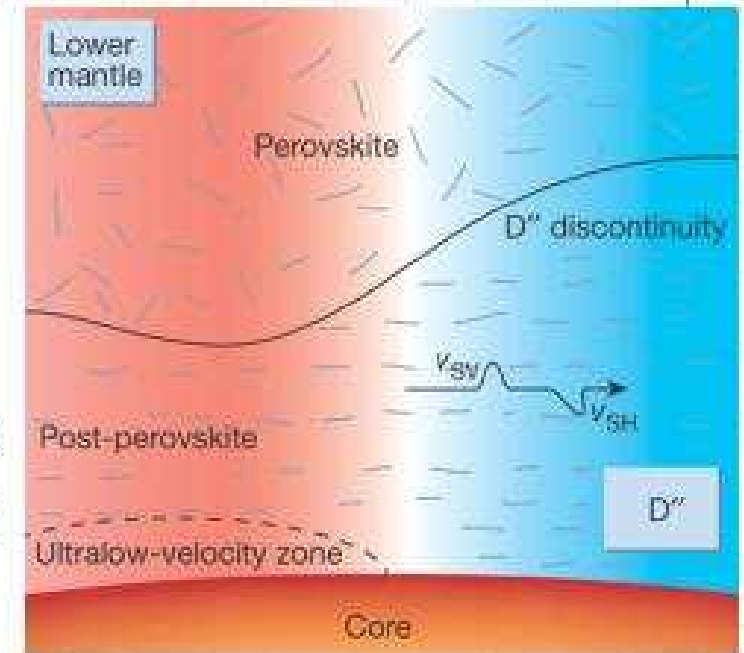
Región de estabilidad (P-T)

Compatible con condiciones de la frontera manto-núcleo terrestre

Capa D'' – Post-perovskita

Discontinuidad D'': transición estructural perovskita $\rightarrow$ post-perovskita del $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ a 200–300 km sobre la base del manto. La frontera de fases $\uparrow$ en las regiones frías (azul) y $\downarrow$ en las calientes (rojo).

Capas de la fase post-perovskita paralelas al núcleo de la Tierra: propagación mas veloz de las ondas transversales horizontales (v_{SH}) que de las polarizadas verticales (v_{SV}).

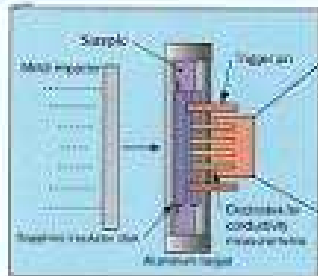


Post-perovskita "absorbe" Fe favoreciendo reacciones químicas Entre el núcleo y el manto.

Moléculas Simples



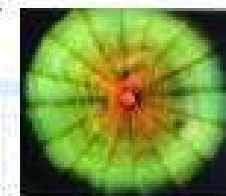
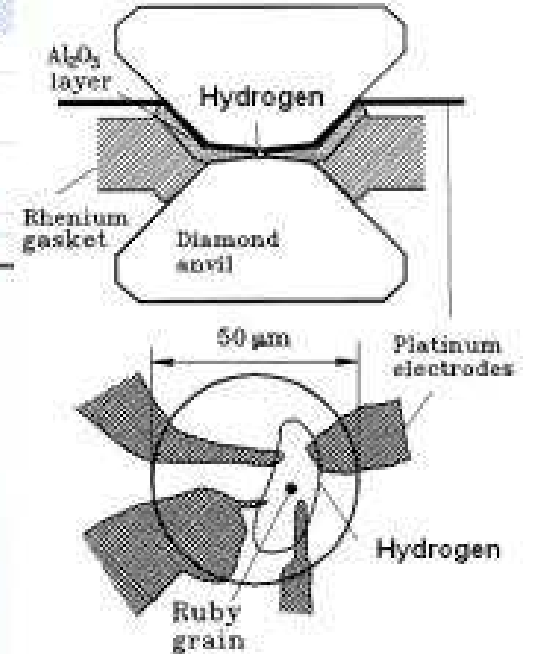
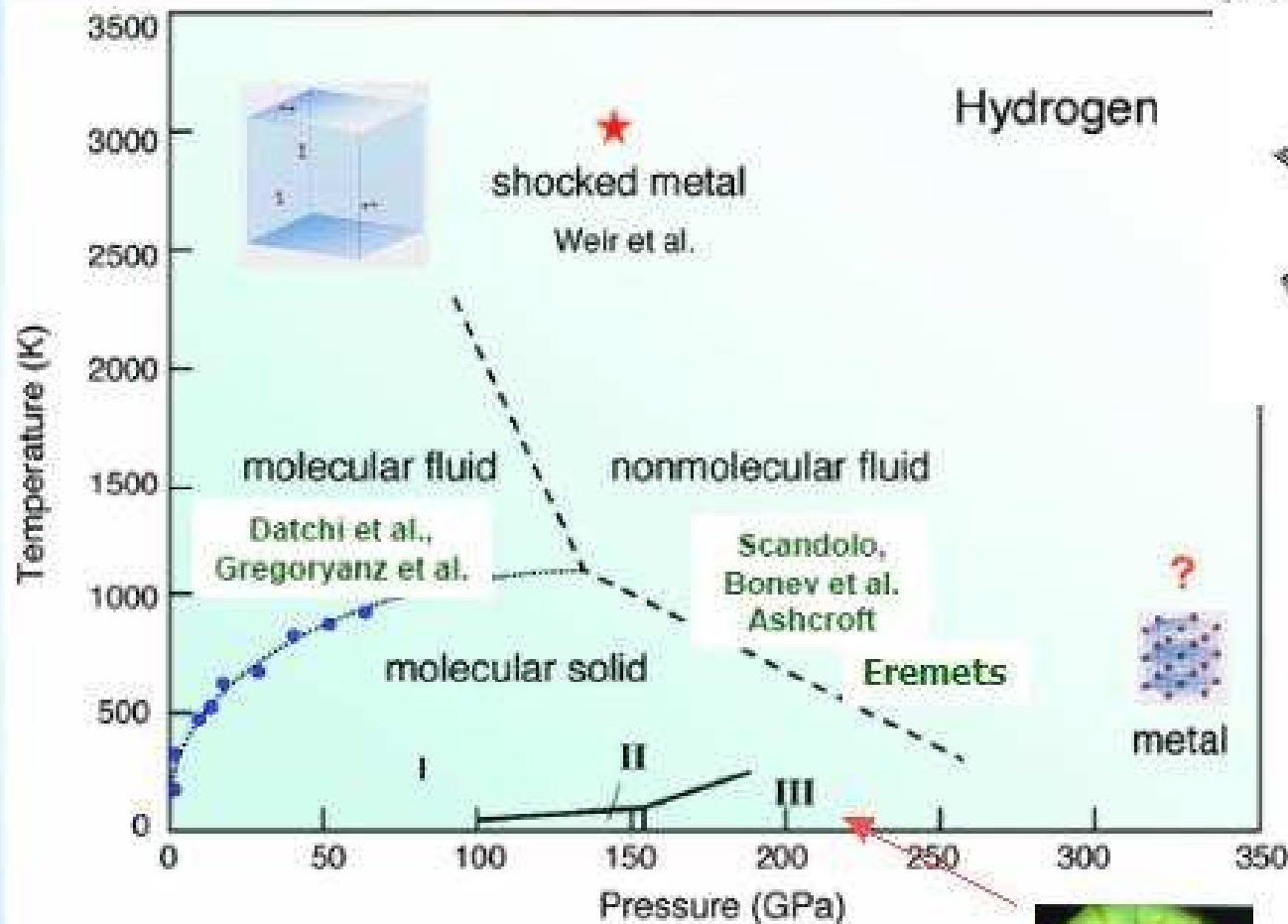
STATIC



DYNAMIC



THEORY



Moléculas estables hasta ~300 GPa (<300 K)

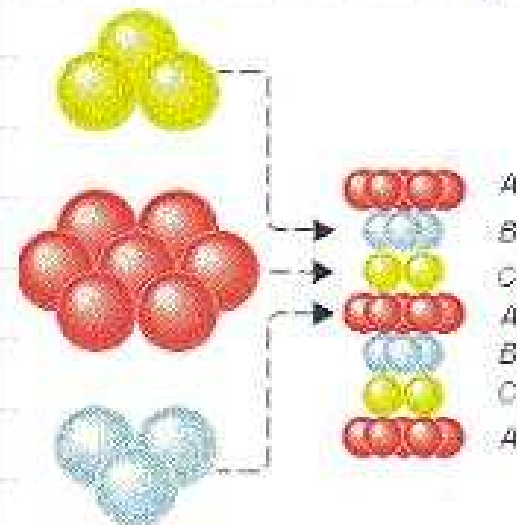
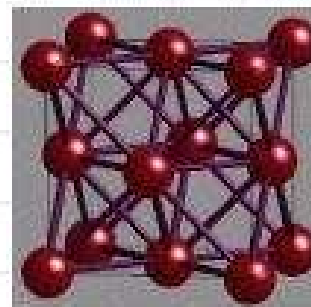
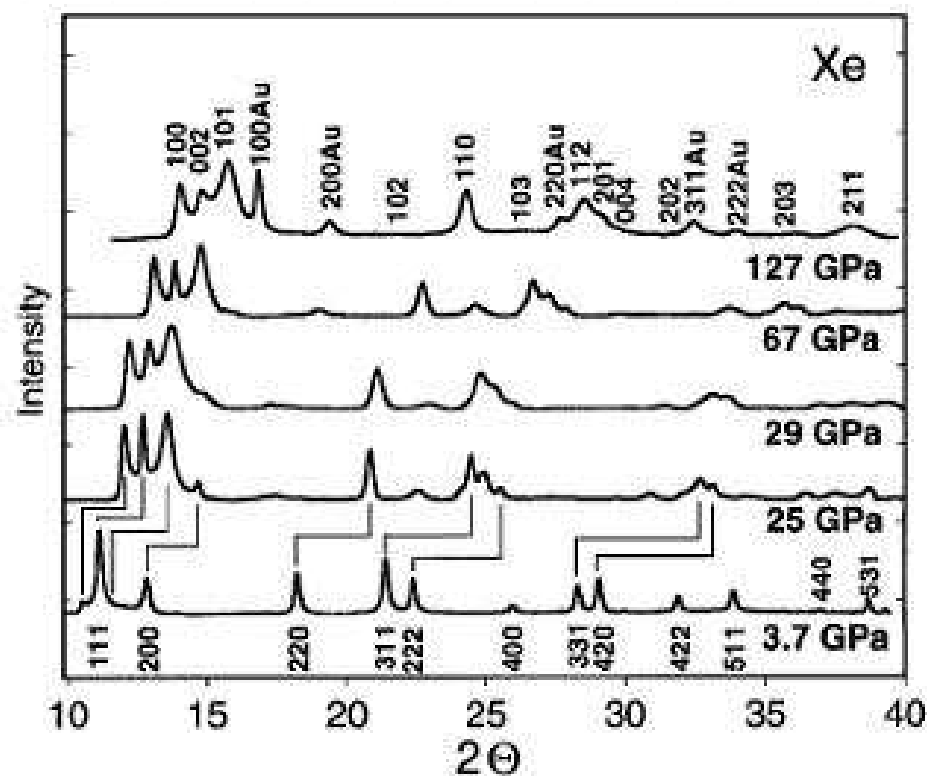
Disociación a altas P-T

Superconductor de altas temperaturas y superfluido



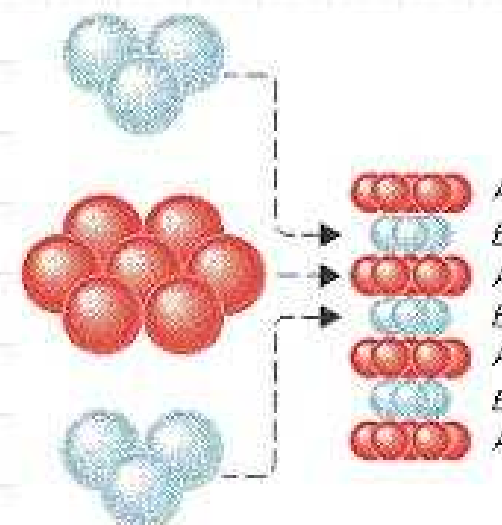
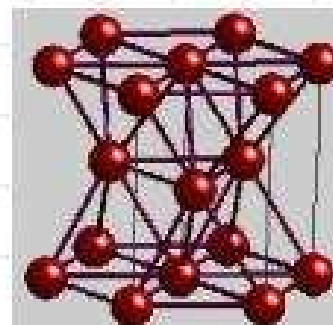
Moléculas Simples

Gases raros pesados (Ne, Ar, Kr, Xe): fcc



Phys. Rev. B 73 092106 (2006)

Phys. Rev. B 65, 214110 (2002)



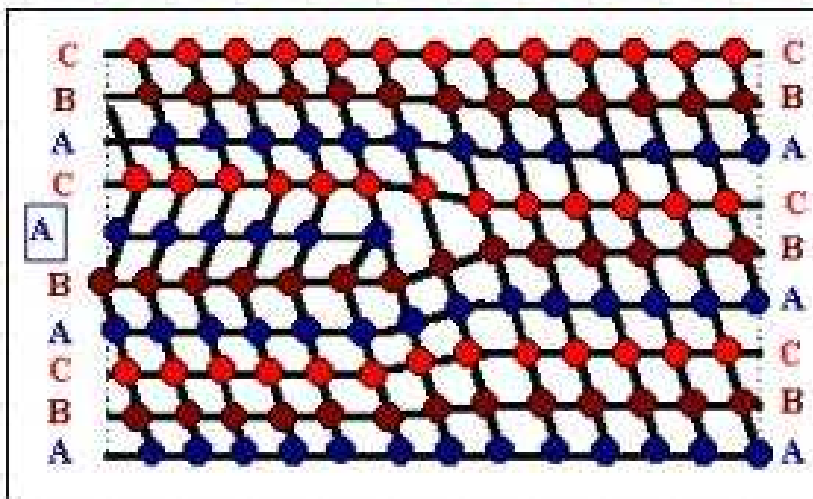
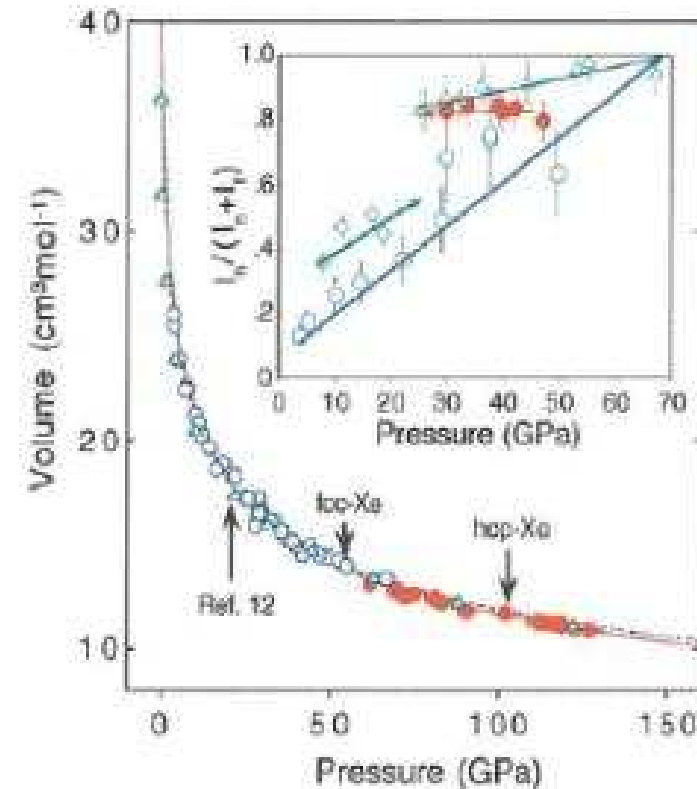
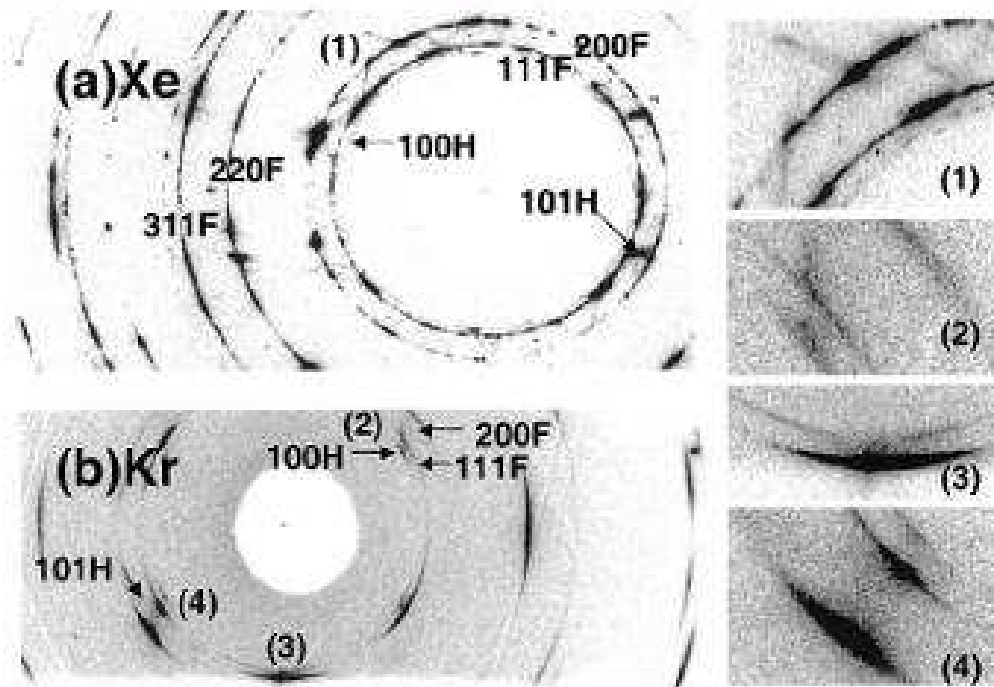
Altas Presiones: hcp

Xe: 70 GPa – Kr: 170 GPa – Ar: 310 GPa

Moléculas Simples

Coexistencia de Fases

Xe: 3 GPa – 70 GPa



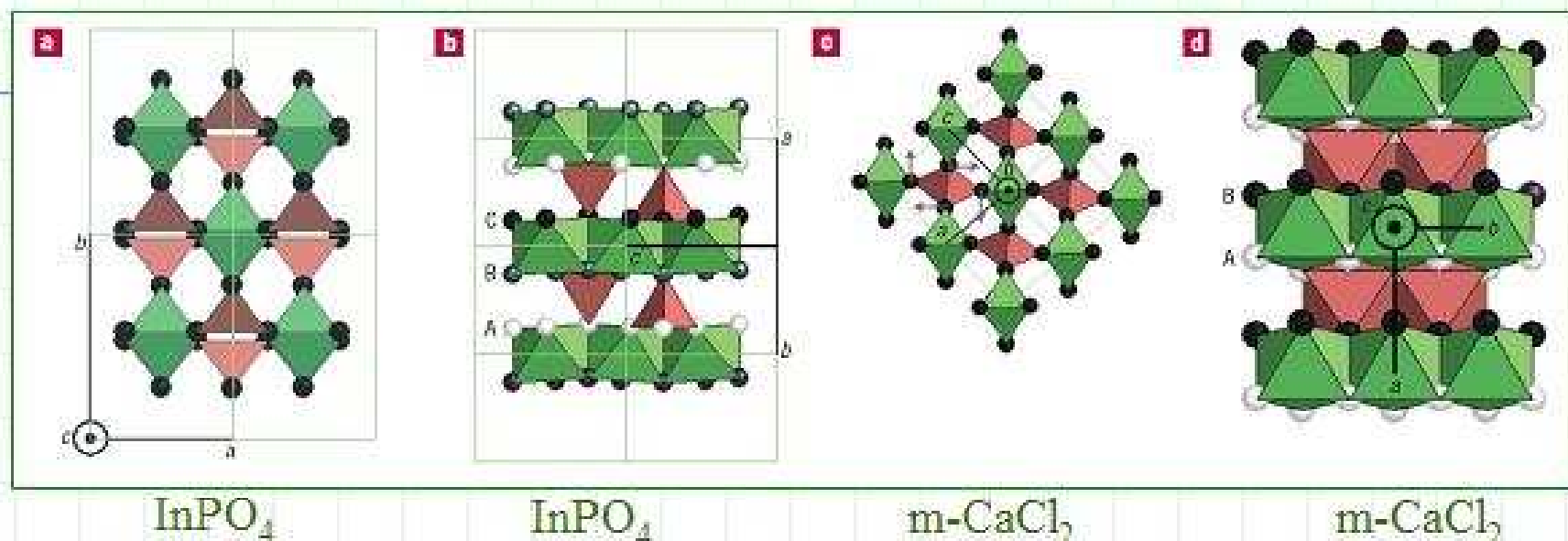
Defectos → reordenamiento atómico local

Baja presión: G.N. muy blandos (van der Waals)

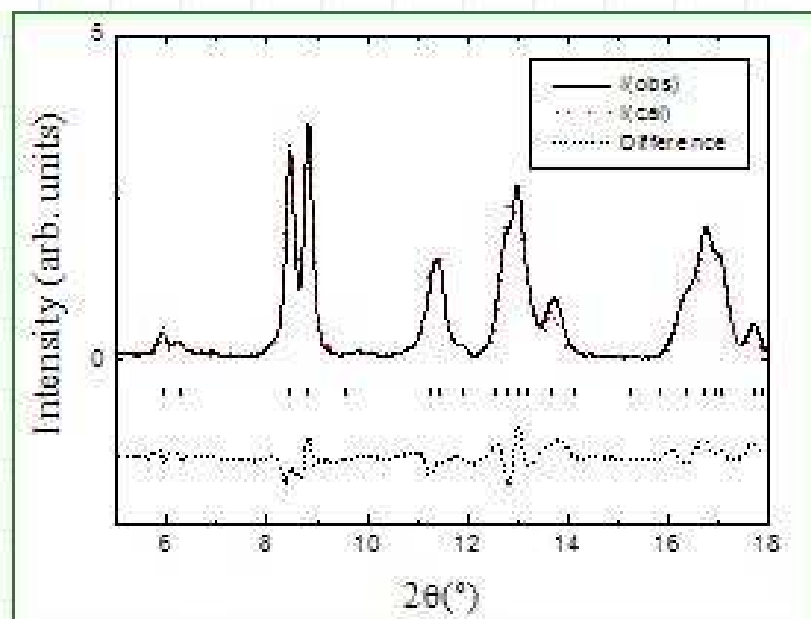
Alta presión: G.N. muy duros, menos compresibles que el acero (enlaces covalentes)

Xe: superconductor a 140 GPa

Six-fold-coordinated phosphorus by oxygen in AlPO_4



Nature Materials 6, 698 (2007)



Difracción de rayos X – m-CaCl_2

Transiciones de fase inducidas por la presión

Berlinita (trigonal) $\rightarrow \text{InPO}_4$ (ortorrómbica) 13 GPa
 $\rightarrow \text{m-CaCl}_2$ (monoclínica) 65 GPa

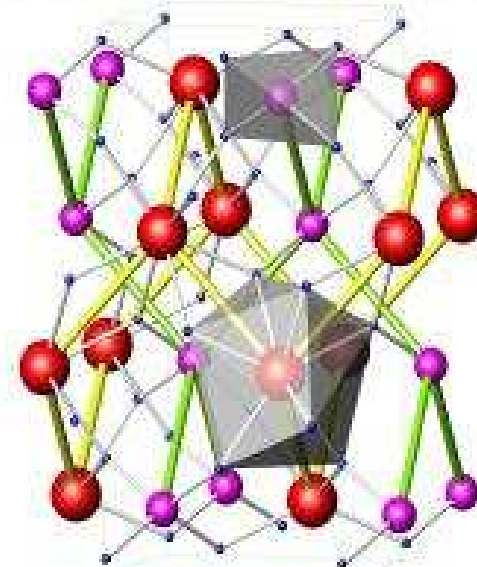
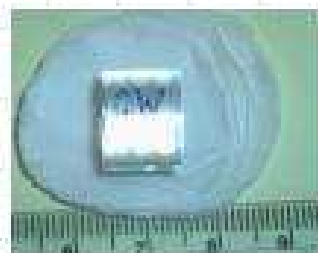
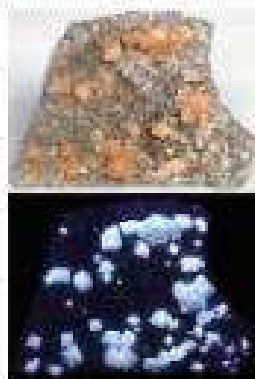
Coordinación del fósforo = 6, algo desconocido!!!

Similitudes entre AlPO_4 y $\text{SiO}_2 \rightarrow$ nueva familia de compuestos análogos a los silicatos (SiO_6) pero basados en PO_6 .

Óxidos Ternarios AWO_4

CaWO_4 , SrWO_4 , BaWO_4 , PbWO_4 , EuWO_4

Estructura cristalina: tetragonal $I4_1/a$, # 88, $Z = 4$



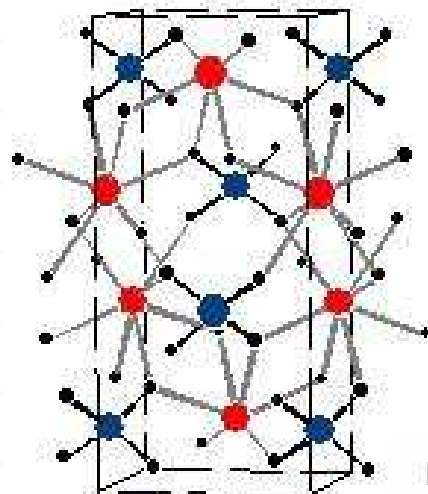
Aplicaciones

- Detectores de rayos x y γ en aplicaciones medicas
- PbWO_4 : detector centellador para aceleradores de partículas (LHC - CERN)
- Experimentos de bajo ruido en Física de Partículas → detectar partículas masivas que interactúan débilmente (posibles constituyentes de la Materia Oscura)
- Dopados con iones de tierras raras → desarrollo de láseres de estado sólido de alta potencia (verde - azul)
- Sus fases de altas presiones → posibles compuestos ultraduros (endurecedores de cerámicas).

PbWO₄

scheelite (I4₁/a) – 1 bar

W-O coordination = 4

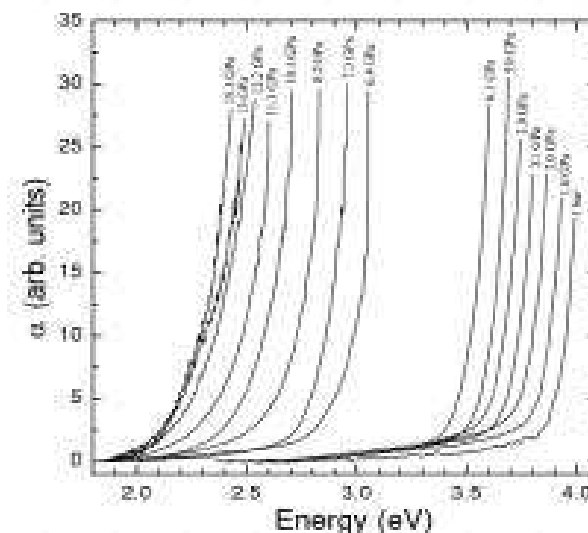
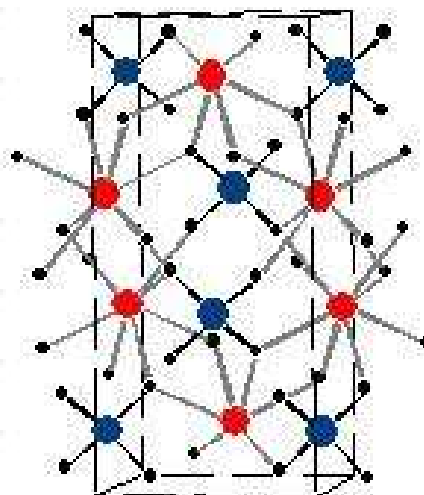


Phys. Rev. B 73, 224103 (2006)

Phys. Rev. B 72, 174106 (2005)

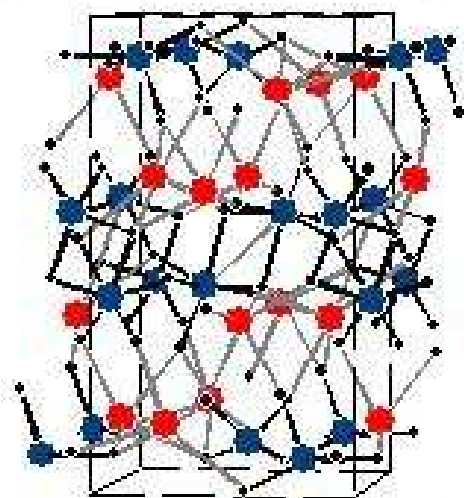
fergusonite (I2/a) – 7.9 GPa

W-O coordination = 4



Medidas de absorción óptica

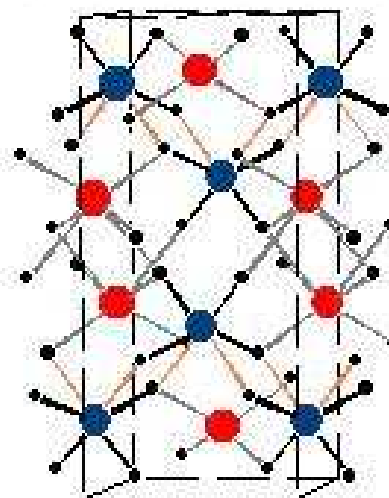
Efectos sobre las propiedades electrónicas



PbWO₄-III (P2₁/n) – 12 GPa

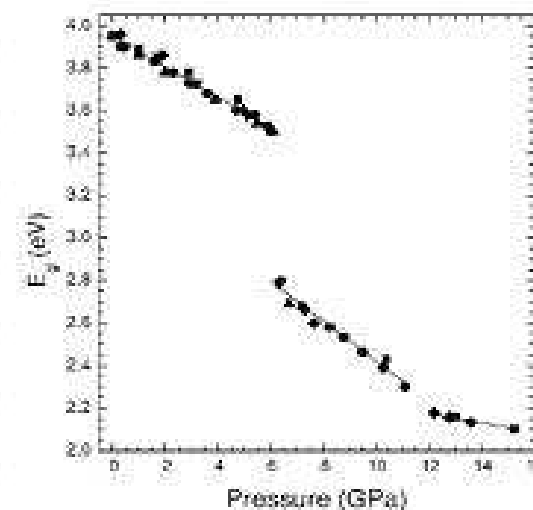
W-O coordination = 6

$\Delta V/V = 8\%$



fergusonite (I2/a) – 9.5 GPa

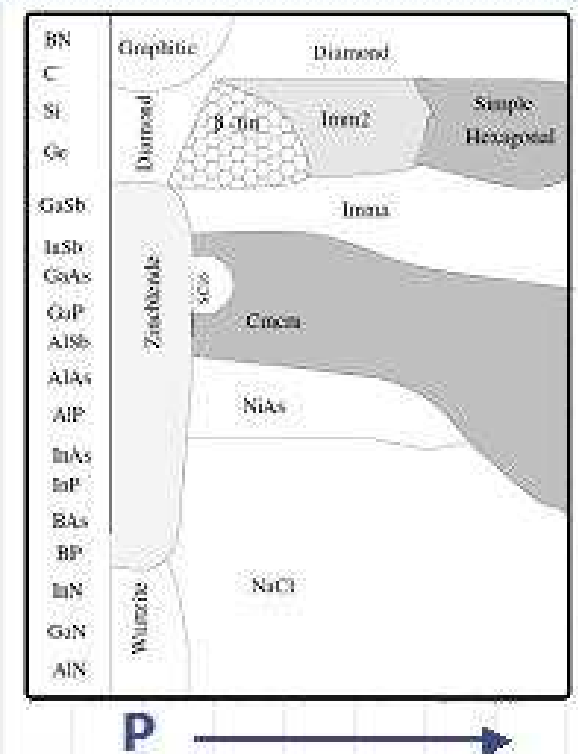
W-O coordination = 4+2



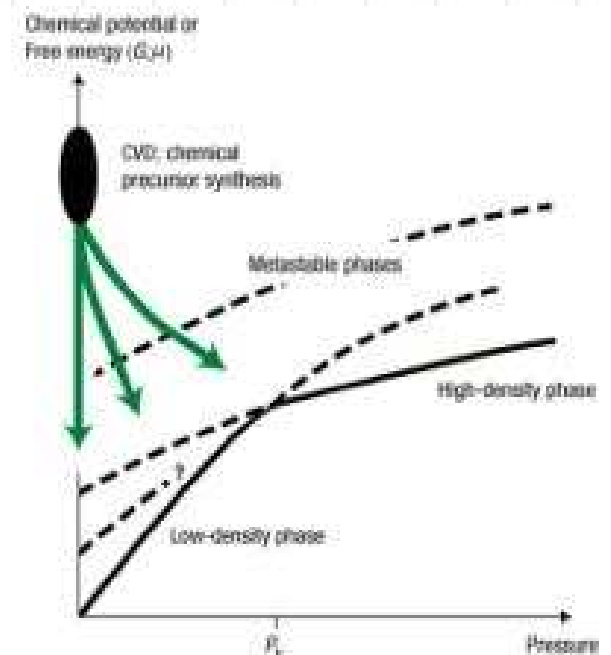
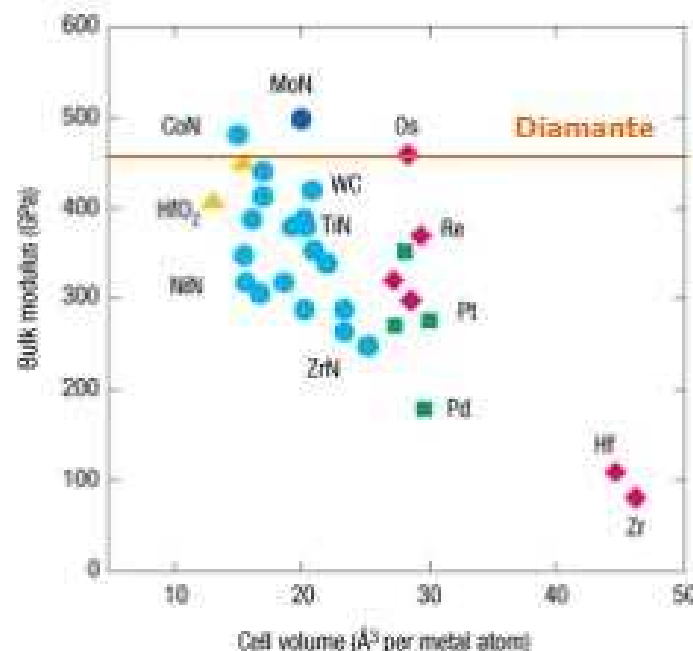
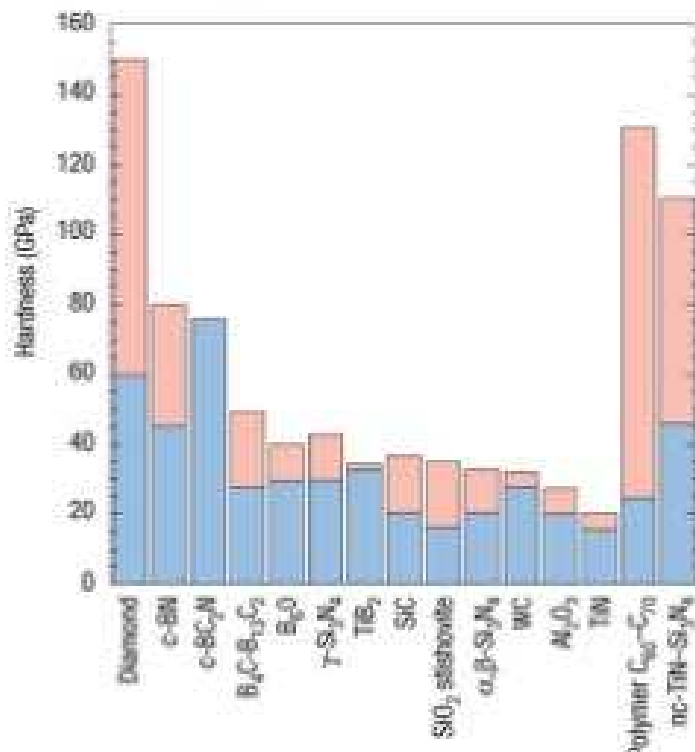
Appl. Phys. Letters 89, 091913 (2006)

Otras Aplicaciones

- **Semiconductores:** Caracterización de la estructura de bandas, dependencia de propiedades ópticas y electrónicas con la presión, transiciones de fase, propiedades ópticas, dieléctricas, vibracionales. ZnO, AlN, GaN, GaAs, ZnS, CdTe, InSe, GaSe.

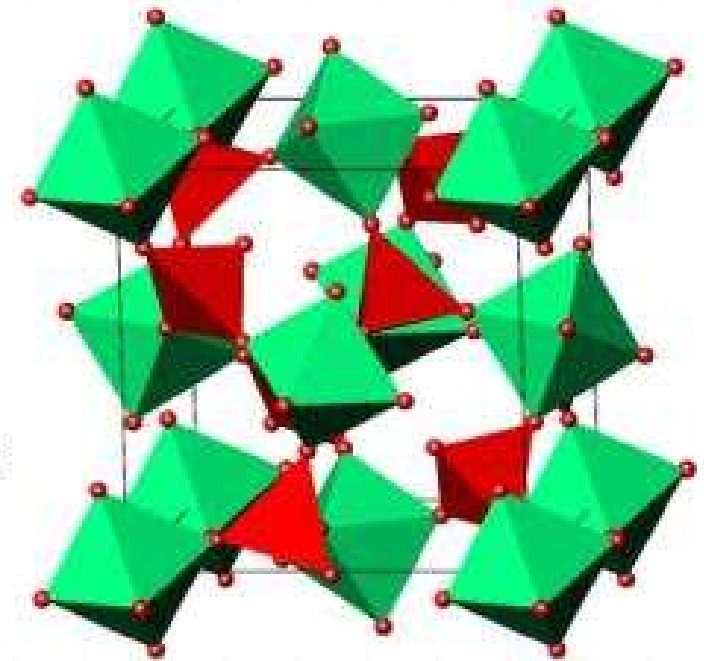
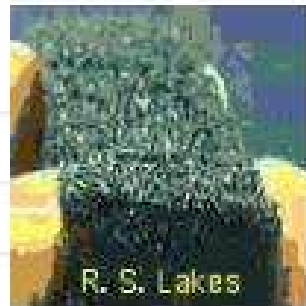


- **Materiales ultraduros**

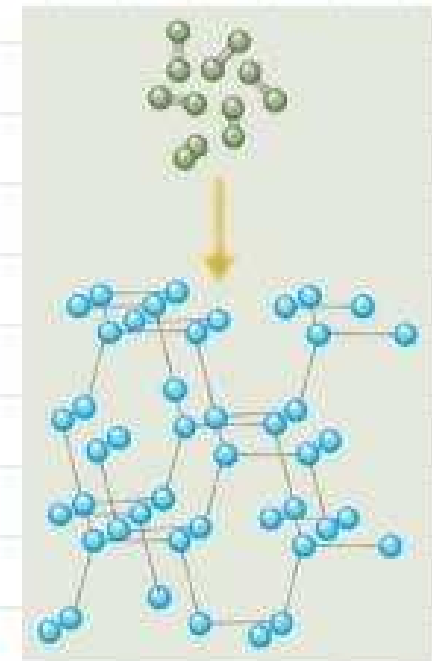
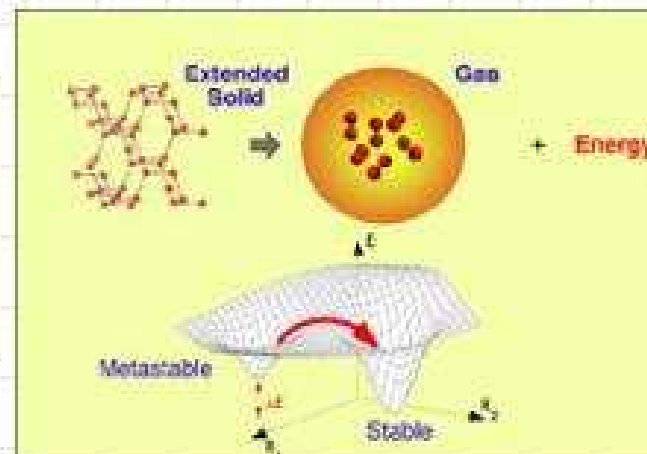


Otras Aplicaciones

- Materiales con compresibilidad y expansión térmica negativa. Materiales auxéticos, polímeros.

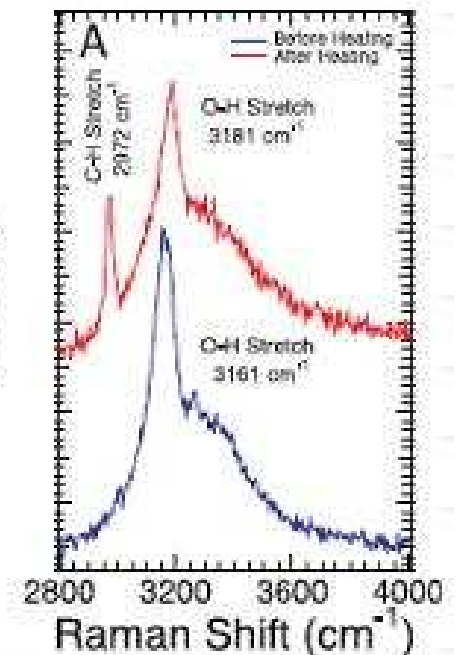
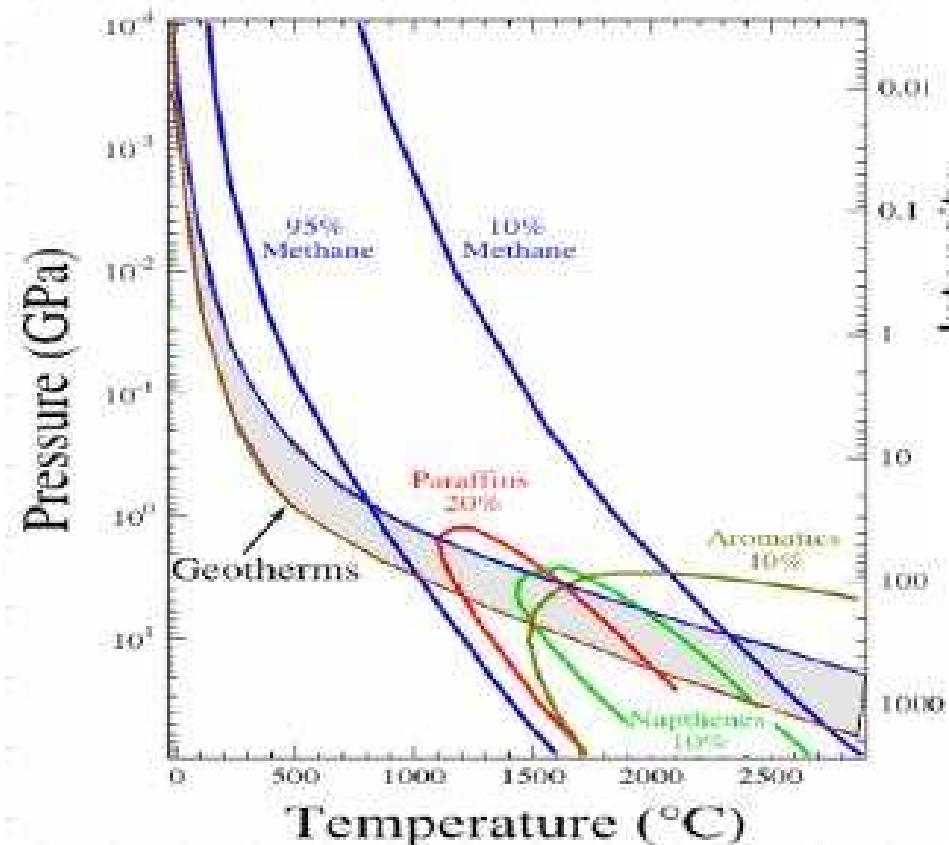
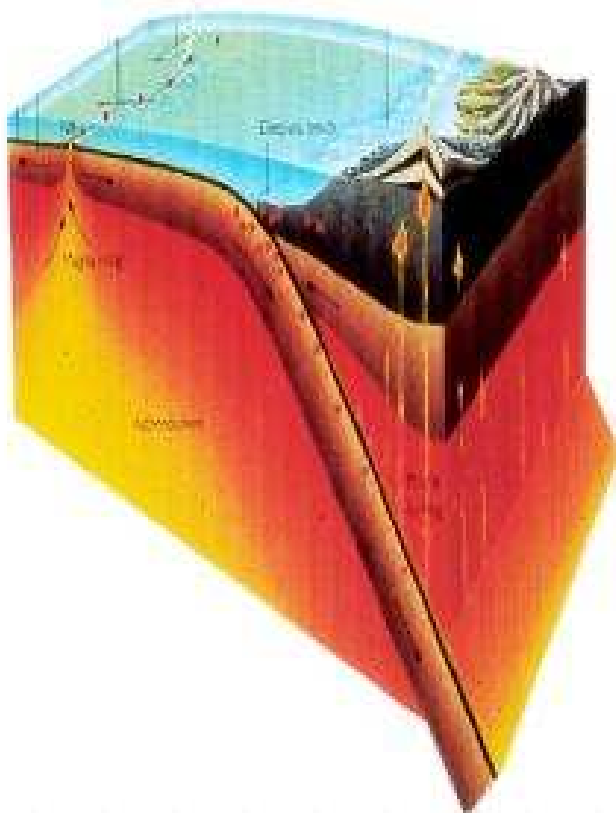


- Almacenamiento de Energía



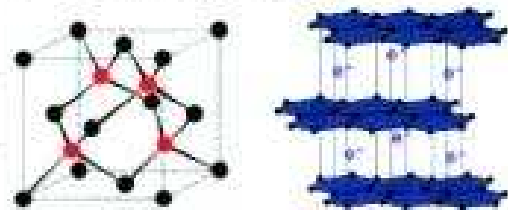
Otras Aplicaciones

- Formación de hidrocarburos mediante la reducción de carbonatos bajo condiciones de P y T similares a las del manto terrestre superior.
- Ejemplo: $\text{FeO} + \text{CaCO}_3\text{-calcita} + \text{H}_2\text{O}$; $P = 5 - 11 \text{ GPa}$, $T = 500 - 1500^\circ\text{C}$
- Metano. Formas alternativas de generación de hidrocarburos → reservas mayores de las asumidas convencionalmente.



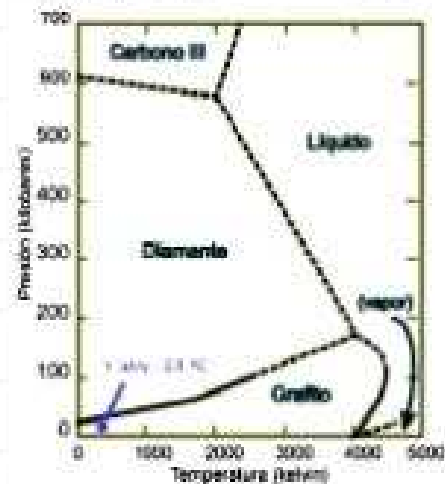
Otras Aplicaciones

➤ Diamantes



Diamonds

Grafito sp^2



Un diamante NO
es para siempre

Diamante fracturado a 130 GPa

Diamante

Tratamiento a altas P-T

Grafito

¿Planetas de diamantes?

Planetas ubicados en el centro de la galaxia donde las estrellas tiene mas carbono que el sol.

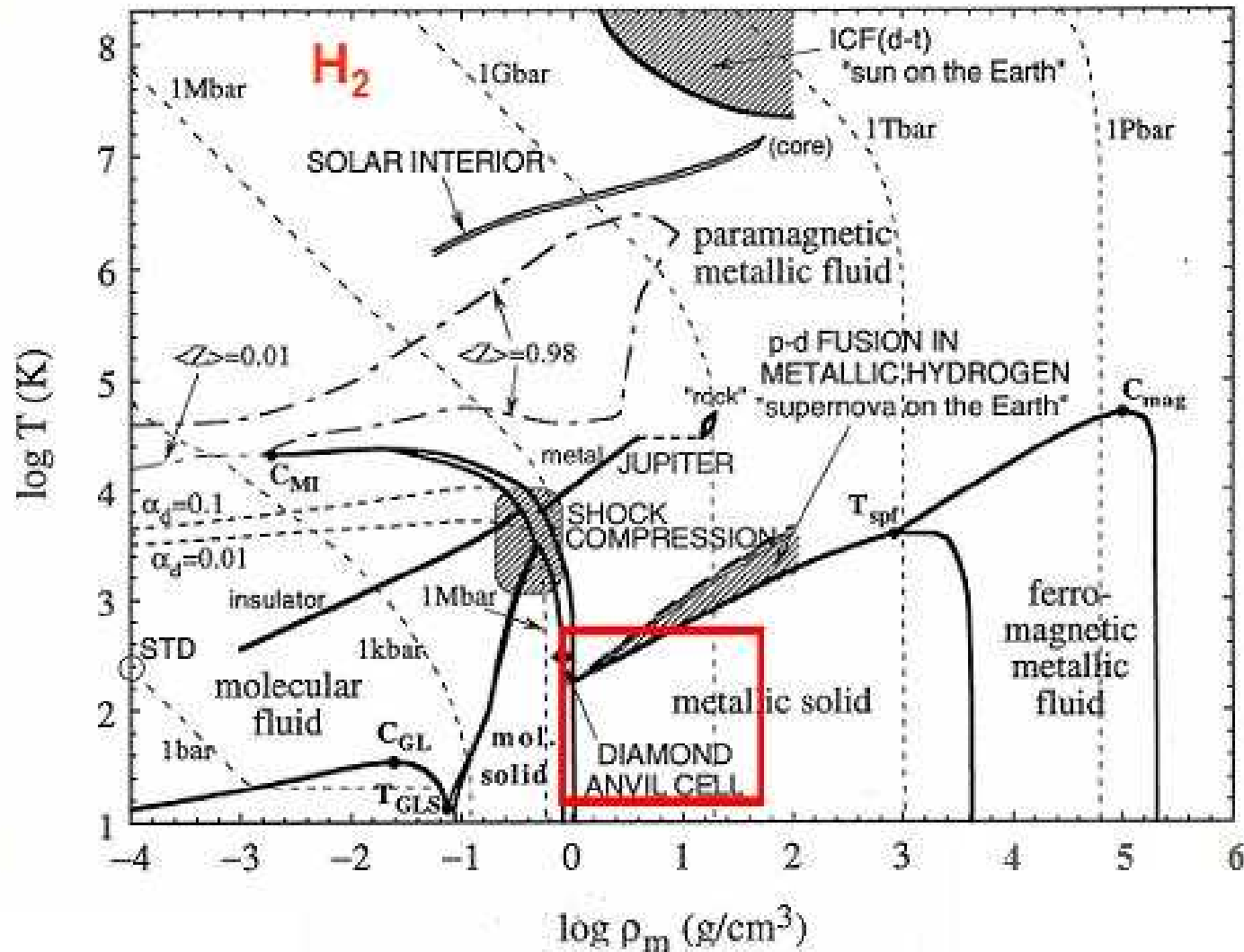


Tratamiento a altas P-T



Nuevos desafíos

Exploramos solamente una pequeña porción del espacio P-T



Necesitamos desarrollar aún más las técnicas experimentales y la teoría

Comentarios Finales

DAC $\rightarrow$ 5 Mbar & 6000 K

Múltiples técnicas de caracterización

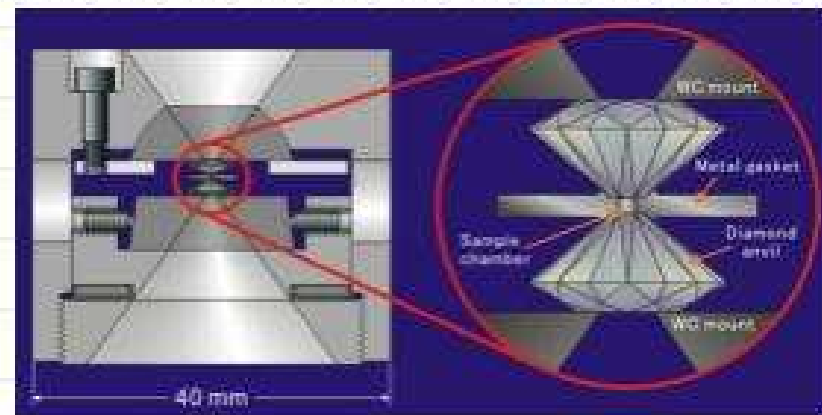
Sincrotrones



Nuevos Beamlines dedicados a altas presiones (APS/ESRF/SPRING8/Diamond/Soleil/ALBA)

Sincrotrones de 4ta generación (Energy Recovery Linacs)

Free electron lasers



Fuentes de Neutrones



Fuentes de espalación de neutrones

SNAP: beamline dedicado a altas presiones - scattering de neutrones (1 Mbar)

Nuevas celdas de gran volumen

Hay todo un mundo que está esperando por ser descubierto

Altas Presiones en la Universidad de Valencia

Domingo Martínez García



Julio Pellicer Porres



Alfredo Segura



Chantal Ferrer Roca



Daniel Errandonea

