

Materiales en condiciones extremas: aplicaciones al estudio del interior de los planetas solares y extrasolares

Felipe J. González C.

9 de noviembre de 2010

Proyecto de Tesis de Doctorado en Ciencias con mención en Física.
Director de Tesis: Dr. Gonzalo Gutiérrez G.
Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

Resumen

Las ecuaciones de estado de materiales en condiciones extremas son, en general, desconocidas. Estas son necesarias para determinar la presencia o estado de materiales que componen el interior de planetas y exoplanetas. En este proyecto se caracterizarán diversos materiales candidatos a pertenecer al interior de planetas solares y extrasolares, obteniendo sus ecuaciones de estado para predecir, junto con modelos termofísicos de la literatura, la composición global de estos cuerpos celestes. El estudio se llevará a cabo mediante cálculos teóricos basados en simulación computacional.

Información General

1. **Nombre del Tesista:** Felipe Javier González Cataldo
2. **Director de Tesis:** Dr. Gonzalo Gutiérrez G.
3. **Co-Director de Tesis:** Dr. Sergio Davis I.
4. **Duración del Proyecto:** 2010-2013
5. **Lugar de Realización:** Grupo de Nanomateriales (<http://www.gnm.cl/>), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile
6. **Dirección postal, teléfono:** Las Palmeras 3425, Ñuñoa, Santiago, Chile. Dirección Postal: Casilla 653, Santiago, Chile. Fono: (56-2) 978 74 39

Director de Tesis

Tesista

I. Formulación de Proyecto

1. Introducción

La formación planetaria es uno de los temas científicos que hasta el día de hoy genera controversia, ya que las teorías son de carácter generalmente especulativo, siendo hoy en día la hipótesis de la nebulosa protosolar (Nebula Hypothesis) la propuesta más aceptada [1], basada en la idea de Immanuel Kant (1755). Él propuso que el sistema solar se originó por condensación de una nebulosa en rotación que se contrajo por la acción de la fuerza de su propia gravedad, adoptando la forma de un disco con una concentración superior en el núcleo (disco de acreción). La nebulosa se tornó inestable al adquirir mayor velocidad de rotación y en las capas externas se originaron anillos concéntricos que, al separarse, formaron los planetas y los satélites, en tanto que al centro de la nube se formó el Sol. Dado que la nebulosa giraba en una misma dirección alrededor de su eje, (casi) todos los planetas quedaron girando alrededor del Sol en ese mismo sentido. Actualmente se ven estos discos de gas rodeando estrellas jóvenes (proceso que dura los primeros millones de años de evolución de la estrella), incluso en algunos casos se ha demostrado que el disco de acreción es coplanar a la órbita de planetas ya formados [2]. Durante los últimos años, la investigación sobre planetas solares, pero sobre todo extrasolares, ha crecido vertiginosamente. Entre los temas de estudio, destacan las relaciones entre la masa y el semieje mayor [3], acoplamiento entre evolución planetaria con irradiación estelar a través de modelos atmosféricos [4], tectónica de placas en super-tierras [5], entre otros. Aún así, aunque ya hay algunos modelos hechos [6], muchas preguntas en relación a la composición, formación y estructura interna de los planetas se mantienen aún sin respuesta [7].

La condensación de la nube de gas es el principio más plausible, sin embargo, no está muy claro qué elementos pueden terminar formando los planetas, ya que esto depende fuertemente de las condiciones en que se encontraba la nube inicial. El oxígeno, por ejemplo, puede estar presente en muchas formas, incluyendo monóxido de carbono (CO), agua (H₂O) en forma de vapor de hielo, óxidos como Fe₃O₄ y silicatos como Mg₂SiO₄ [1]. La distribución de oxígeno entre estas (y muchas otras) formas, afectarán la opacidad en el disco, la densidad superficial de materiales sólidos y la composición de cuerpos más grandes que se formen a un cierto radio. Lo que determina la masa de planetas rocosos en las partes interiores del disco proto-planetario es la cantidad de material sólido disponible en el inicio [3], mientras que en las afueras del disco se forman los planetas gaseosos, mucho más masivos que los anteriores. Se sabe además que planetas como Urano y Neptuno tienen núcleos rocosos, a pesar de ser gaseosos, y que ciertos materiales dentro de ellos, como amoníaco, metano y agua, se disocian en fluido iónico o hidrocarburos [8,9] debido a las altas presiones y temperaturas.

Surge entonces la pregunta ¿cómo se comporta la materia a estas presiones? Ha de tomarse en cuenta que no es fácil investigar por métodos experimentales el comportamiento de los materiales cuando estos son sometidos a altas presiones y temperaturas. Recientemente se ha reportado un experimento en donde se sometió el diamante a la presión de 1900 GPa, mediante ondas de choque producidas por láser [10]. Sin embargo, esta es la excepción. En general, la presión máxima alcanzada en experimentos es del orden de unos 300 GPa.

Actualmente contamos con métodos teóricos, complementarios a los experimentales, para estudiar materiales a altas presiones y temperaturas. Ellos se basan principalmente en cálculos computacionales, tales como dinámica molecular clásica y de primeros principios (ab-initio), así como cálculos de estructura electrónica mediante la teoría del funcional densidad. Por ejemplo, los resultados obtenidos en el experimento recién referido ya habían sido predichos teóricamente [11]. También, gracias a ellas, se ha podido determinar el rango de presiones y temperaturas para las cuales las moléculas se disocian en átomos individuales, lo cual puede incidir desde la estimación de la composición interna de un planeta hasta en anomalías en su atmósfera [9]. En las últimas dos décadas se han desarrollado métodos teóricos que son lo suficientemente generales y poderosos como para poder seguir la pista del complejo comportamiento que se espera encontrar en la mineralogía de altas presiones [12].

Al estudiar la materia en estas condiciones extremas, estamos estudiando tanto los planetas de nuestro sistema solar como planetas extrasolares, en donde el estudio de los últimos no sólo nos ayuda a entender mejor nuestro propio sistema, sino que nos da información sobre las posibles composiciones que

puede tener un planeta. Mediciones de la masa y radio de varios exoplanetas muestran que la presión típica dentro de un planeta es del orden de los cientos de GPa (10 mil veces la presión atmosférica terrestre). Según el artículo “*The four hundred years of planetary science since Galileo and Kepler*” de la revista *Nature* de Julio de 2010 [13], “la futura investigación planetaria debería considerar estudios de blancos selectos, incluyendo exoplanetas”. Hasta la fecha se han encontrado 496 planetas extrasolares en 418 sistemas planetarios distintos. Los métodos más comunes empleados para su detección son el método de tránsito [14–17] y el de velocidades radiales [17–19], siendo el primero de ellos también usado para conocer su composición atmosférica. Este creciente número de exoplanetas está aumentando rápidamente, revelando un diverso rango de sistemas con propiedades diversas. Esto nos provee de una vasta gama de planetas de los que se poseen datos que son susceptibles de ser analizados. En particular, los exoplanetas detectados por el método de tránsito, ofrecen una oportunidad de estudiar la estructura y composición de planetas distintos a los de nuestro sistema solar, ya que las curvas de luz de tránsito permiten medir el radio del planeta, mientras que la técnica complementaria de velocidad radial mide la masa. De la densidad inferida se puede estimar la composición global del planeta [20].

El estudio de la ecuación de estado de cada material es fundamental para nuestro estudio, ya que, combinada con las observaciones de la masa planetaria, radio, gravedad superficial y variación de la densidad en función de la presión y temperatura, nos provee de un método alternativo para inferir la estructura interna y composición.

En este proyecto nos proponemos estudiar la composición interna de ciertos planetas solares y extrasolares y entender cómo se comportan diversos materiales a altas presiones y temperaturas, propias de estos planetas, de lo cual existe escasa información experimental.

De este modo, el objetivo principal es la obtención de las ecuaciones de estado de materiales planetarios en condiciones extremas. Para obtenerlas, se utilizarán técnicas de simulación computacional, junto con modelos termofísicos de la literatura.

A continuación describiremos las ecuaciones de estado y los métodos que emplearemos para obtenerlas.

2. Ecuación de Estado

La ecuación de estado (EOS) de un sólido es relación entre la temperatura, presión y volumen del mismo. Depende de la naturaleza de las interacciones interatómicas y por tanto, desde un punto de vista básico, constituye una herramienta que permite verificar y corregir las teorías fundamentales del estado sólido. Al mismo tiempo, puede ser usada para determinar propiedades termodinámicas, tales como capacidad calórica, expansión térmica y módulo de compresibilidad, entre otras [21]. Esta ecuación es de vital importancia en ciencias básicas y aplicadas [22–24].

En los últimos años ha habido un desarrollo notable en las técnicas experimentales para estudiar materiales a altas presiones y sus respectivas EOS. Una de estas técnicas consiste en la compresión estática del material mediante el método conocido como “yunque de diamante” (*diamond anvil*) [25, 26], en la cual dos diamantes son puestos de forma opuesta con una pequeña muestra del material a analizar entre ellos. Por otro lado, está el uso de ondas de choque [25, 27] como método de compresión dinámica, el cual ha contribuido a aumentar la presión ya alcanzada por métodos estáticos. Sin embargo, las densidades extremas relevantes para cualquiera de los planetas, tanto solares como extrasolares, son actualmente inalcanzables por medio de compresión estática o simples ondas de choque [28]. En particular, con las ondas de choque, la temperatura aumenta rápidamente con la presión, dando por resultado una compresión limitada. Una forma de alcanzar densidades mayores es usar múltiples ondas de choque, pero en este caso, el estado termodinámico del sistema debe ser calculado a partir de modelos. El único método conocido para obtener la ecuación de estado para condiciones presentes en el interior de los planetas es combinar los dos métodos: generar un frente de onda de choque plano en una muestra ya comprimida estáticamente. El estado (P, V, T) del sistema puede ser obtenido directamente a través de las ecuaciones de Rankine-Hugoniot a partir de la onda de choque y la velocidad de las partículas [29], mientras que la temperatura puede ser estimada independientemente con una técnica pirométrica. La combinación de estos métodos se conoce como *laser-driven diamond-anvil* (yunque de diamante guiado por láser) y ha

sido usada para estudiar materiales en las condiciones del interior de los planetas que incluye el estudio de transiciones de fase a altas presiones [10, 26, 30, 31].

En el ámbito teórico, se han propuesto muchas relaciones analíticas semi-empíricas para describir la EOS [32]. Tales propuestas se han abordado de dos formas diferentes. La primera consiste en encontrar métodos confiables de ajuste de curvas usando, por ejemplo, las relaciones de esfuerzo-deformación. Este camino ha sido moderadamente exitoso en encontrar relaciones funcionales entre las variables termodinámicas, tales como la ecuación de Birch-Murnaghan [33], que describe la relación entre la temperatura, volumen y presión para una gran variedad de sólidos. La segunda forma ha sido proponer modelos basados en las distintas energías de enlace que presentan las varias clases de sólidos existentes. Por ejemplo, la EOS de los haluros alcalinos ha sido descrita por el potencial interatómico de Born-Mayer, mientras que las EOS de gases nobles en estado sólido han sido modeladas por el potencial interatómico de Buckingham [34]. En consecuencia, esta segunda manera de abordar el problema ha llevado a una gran cantidad de formas funcionales de la fuerza interatómica, unas más complicadas que otras. Ambos enfoques han sido extensamente tratados en varios trabajos [11, 22–24]. Estos modelos teóricos son a menudo combinados con los resultados obtenidos a partir de simulaciones computacionales, las cuales se han convertido en una poderosa herramienta para encontrar propiedades de materiales a partir de primeros principios, es decir, a partir de sus constituyentes últimos, los átomos y la interacción entre ellos (ver *Metodología*). Además de contribuir a nuestro entendimiento del fenómeno de altas presiones y el control de los materiales bajo condiciones extremas, tales avances permiten un acceso sin precedentes a las propiedades ópticas y electrónicas de la materia [35]. Sin embargo, aunque el acuerdo entre las simulaciones, tanto mediante potenciales empíricos como con fuerzas obtenidas de la mecánica cuántica, es buena para compresiones altas, hay casos en donde se observan desviaciones. Claramente es necesario más trabajo teórico y experimental para entender estas discrepancias.

En la modelación de los experimentos con ondas de choque, la presión P_H , la energía interna E_H y el volumen V_H están relacionados, como se mencionaba arriba, por la ecuación de Rankine-Hugoniot, a saber

$$\frac{1}{2}(P_H + P_0)(V_0 - V_H) = E_H - E_0,$$

donde V_0 , E_0 y P_0 son el volumen de equilibrio, la energía interna y la presión en las condiciones iniciales, respectivamente [29]. La medición de la temperatura en estos experimentos es a menudo difícil, sin embargo puede ser indirectamente obtenida integrando la relación termodinámica

$$dT_H = -T_H(\gamma/V_H) dV + [(V_0 - V_H) dP_H + (P_H - P_0) dV]/(2c_V),$$

donde γ y c_V son el parámetro de Grüneisen y el calor específico a volumen constante, respectivamente. Estas dos últimas ecuaciones se resuelven conociendo la energía libre de Helmholtz como función del volumen y la temperatura.

Entre los estudios que han sido realizados sobre planetas, por ejemplo en el caso de Júpiter, se ha encontrado que las incertezas en las ecuaciones de estado del H y He son dominantes cuando se trata de entender su estructura interior [36]. Es esencial en este punto que se hagan cálculos adecuados de las ecuaciones de estado de elementos livianos bajo condiciones presentes en planetas gigantes. Interesantemente, los dos primeros intentos de modelación basados en cálculo de las ecuaciones de estado de primeros principios, arrojaron resultados muy distintos para la cantidad y distribución de elementos pesados en Júpiter [36–40].

Por otro lado, para las ecuaciones de estado globales de los planetas, se tienen ecuaciones termofísicas que nos permiten inferir las posibles composiciones interiores de los planetas a partir de su gravedad g , densidad ρ , masa m y presión P [4, 6], a saber,

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dr} &= -\frac{\rho(r)g(r)}{\phi(r)}, & \frac{dg}{dr} &= 4\pi G\rho(r) - \frac{2Gm(r)}{r^3}, \\ \frac{dm}{dr} &= 4\pi r^2\rho(r), & \frac{dP}{dr} &= -\rho(r)g(r). \end{aligned}$$

3. Materiales en condiciones extremas

Como ya se ha mencionado, las ecuaciones de estado en condiciones extremas (altas presiones y temperaturas) son de vital importancia para el estudio del interior de los planetas [41]. Un estudio más acabado de los materiales que conforman el núcleo de distintos planetas da pistas de cómo estos se formaron, aportando a una comprensión más acabada de teoría de formación planetaria.

Precisamente, uno de nuestros objetivos es obtener, mediante técnicas de dinámica molecular clásica y ab-initio (ver *Metodología*), propiedades mecánicas, estructurales y termodinámicas (principalmente la curva de fusión $T_f(P)$) para distintos materiales candidatos a pertenecer al interior de planetas solares y extrasolares, de modo de corregir o completar la información disponible. Si se cuenta con potenciales empíricos, es posible usar dinámica molecular clásica, si no, se utilizará dinámica molecular ab-initio. La dinámica molecular será usada para encontrar la ecuación de estado de materiales de interés planetario. Para ello, se aplicará el método de dos fases o el método Z (ver sección siguiente).

A continuación se explica el método de dos fases y el método Z. Este último fue implementado por S. Davis en su tesis doctoral, y permite obtener la curva de fusión $T_f(P)$ de una manera más directa que la usual.

4. Método de dos fases

Un método para determinar el punto de fusión de un material usando dinámica molecular, es la simulación directa de la coexistencia de dos fases, líquida y sólida, a una temperatura y presión dadas (*ensemble*¹ isotérmico-isobárico, *NPT*). Este método se llama *técnica de simulación de dos fases* [42, 43]. La celda de simulación se divide en dos mitades, una es llenada con átomos del material en su configuración sólida, mientras que la otra se llena con átomos en su configuración líquida, de manera que la densidad sea la misma en ambas mitades (ver figura 1). Al realizar la dinámica molecular de este sistema compuesto, para tiempos suficientemente largos, podemos encontrar límites superiores e inferiores para la temperatura de fusión T_f a presión constante: si la temperatura aplicada es menor que T_f , la fase sólida empezará a crecer, llenando finalmente toda la celda de simulación (se congela el líquido). Si la temperatura es más alta que T_f , la fase líquida llenará la celda (el sólido se funde).

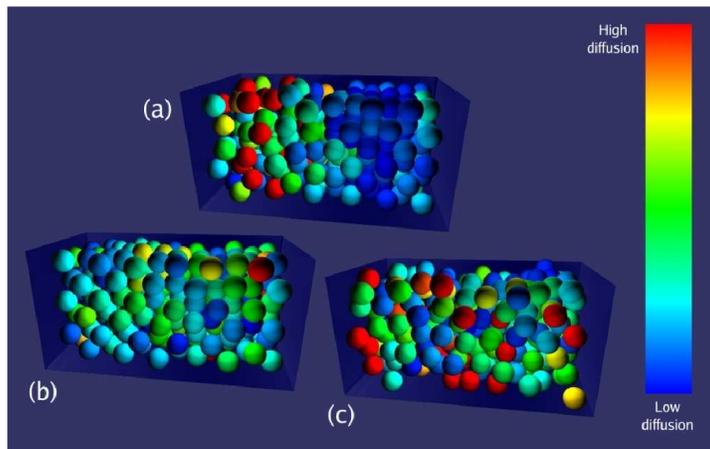


Figura 1: Aplicación del método de dos fases. La figura en (a) es la celda inicial, compuesta de átomos en las dos fases del material, líquido a la izquierda y sólido a la derecha. La figura en (b) es la misma celda equilibrada a temperaturas menores que T_f , en donde el sistema queda completamente congelado. La figura en (c) es la celda equilibrada a temperaturas sobre T_f , en donde el sistema está completamente fundido (figura tomada de [44]).

Esta técnica se ha ocupado numerosas veces para predecir la temperatura de fusión para distintos materiales [42, 43, 45, 46].

¹Dado que no hay un consenso sobre la traducción de *ensemble*, el término no será traducido en este texto. Algunas posibles traducciones son *colectividad*, *colectivo* o *asamblea*.

5. Método Z

Éste es un método novedoso para determinar el punto de fusión de un material. Consiste en realizar simulaciones, en el *ensemble NVE* (con N el número de partículas, V el volumen y E la energía del sistema), del material en fase sólida a distintas energías con el propósito de alcanzar una temperatura máxima de sobrecalentamiento T_{LS} realista, sin ninguna intervención externa en la dinámica del proceso de fusión.

Este método fue implementado por Belonoshko *et al.* el año 2006 [47] en el estudio de fusión y sobrecalentamiento de cobre y argón. Como muestra su trabajo, un sistema a de altas presiones simulado en el *ensemble NVE*, ligeramente arriba de la temperatura T_{LS} se funde, y su temperatura cae a la temperatura de fusión T_f . Los puntos (P, T) de la curva isocórica forman una “Z” (de ahí el nombre del método, ver figura 2), en la cual el punto de inflexión de la temperatura más alta corresponde a T_{LS} y el de menor temperatura a T_f . Repitiendo este procedimiento para distintos volúmenes de celda es posible obtener puntos (P, T_f) directamente en la curva de fusión.

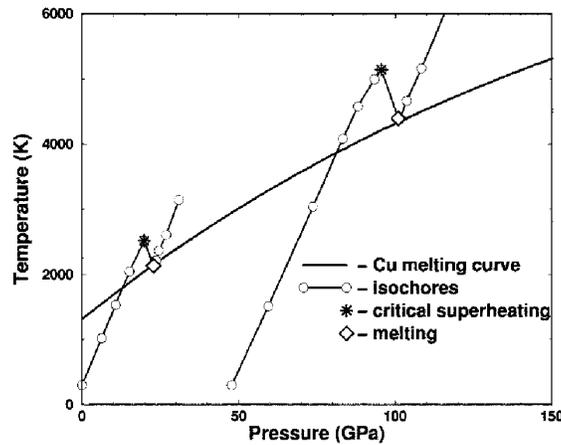


Figura 2: Isocóricas del método Z que muestran el punto de sobrecalentamiento del material (asteriscos *) y el punto de fusión (rombos ◊). Cada isocórica da origen a un punto (◊) de la curva de fusión del material. Realizando el método para distintos volúmenes nos permite obtener la curva de fusión (figura tomada de [47]).

Este método es tan directo como el método de dos fases, y requiere la mitad de átomos en la celda de simulación. Sin embargo, necesita un gran número de pasos de tiempo para alcanzar la fusión completa del sistema.

Este método también permite un estudio detallado de la dinámica de los átomos en estado de sobrecalentamiento y el estado fundido. Como el método se realiza en el *ensemble* microcanónico, no hay necesidad de introducir fuerzas ficticias o escalamientos de velocidades externos, los cuales son necesarios para las simulaciones de dinámica molecular en el *ensemble* canónico [4, 48].

Referencias

- [1] Philip J. Armitage. *Astrophysics of Planet Formation*. Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK, 2010.
- [2] G. F. Benedict, B. E. McArthur, G. Gatewood, E. Nelan, W. D. Cochran, A. Hatzes, M. Endl, R. Wittenmyer, S. L. Baliunas, G. A. H. Walker, S. Yang, M. Kurster, S. Els, and D. B. Paulson. The Extrasolar Planet ϵ Eridani b: Orbit and Mass. *The Astrophysical Journal*, 132:2206–2218, November 2006.

- [3] S. Ida and D. N. C. Lin. Toward a Deterministic Model of Planetary Formation. I. A Desert in the Mass and Semimajor Axis Distributions of Extrasolar Planets. *The Astrophysical Journal*, 604(1):388, 2004.
- [4] J. J. Fortney, M. S. Marley, and J. W. Barnes. Erratum: “Planetary Radii across Five Orders of Magnitude in Mass and Stellar Insolation: Application to Transits”. *The Astrophysical Journal*, 668(2):1267, 2007.
- [5] D. Valencia, R. J. O’Connell, and D. D. Sasselov. Inevitability of Plate Tectonics on Super-Earths. *The Astrophysical Journal Letters*, 670(1):L45, 2007.
- [6] D. Valencia, D. D. Sasselov, and R. J. O’Connell. Radius and Structure Models of the First Super-Earth Planet. *The Astrophysical Journal*, 656(1):545, 2007.
- [7] H. F. Wilson and B. Militzer. Sequestration of Noble Gases in Giant Planet Interiors. *Phys. Rev. Lett.*, 104(12):121101, Mar 2010.
- [8] S. Scandolo, G. L. Chiarotti, F. Ancilotto, M. Bernasconi, C. Cavazzoni, M. Parrinello, and E. Tostatti. Neptune’s Deep Chemistry from Computer Simulations. *Science and Supercomputing at CINECA - Report 2001*, pages 472–475, 2001.
- [9] Carlo Cavazzoni. *Large Scale First-Principles Simulations of Water and Ammonia*. PhD thesis, Scuola Internazionale Superiore Di Studi Avanzati, Stanford, California, 1998.
- [10] D. G. Hicks, T. R. Boehly, P. M. Celliers, D. K. Bradley, J. H. Eggert, R. S. McWilliams, R. Jeanloz, and G. W. Collins. High-precision measurements of the diamond hugoniot in and above the melt region. *Phys. Rev. B*, 78(17):174102, Nov 2008.
- [11] A. A. Correa, L. X. Benedict, D. A. Young, E. Schwegler, and S. A. Bonev. First-Principles Multiphase Equation of State of Carbon Under Extreme Conditions. *Phys. Rev. B*, 78(2):024101, Jul 2008.
- [12] L. Stixrude, R. E. Cohen, and R. J. Hemley. Theory of Minerals at High Pressure. *Reviews in Mineralogy*, 37:639–671, 1998.
- [13] J. A. Burns. The Four Hundred Years of Planetary Science Since Galileo and Kepler. *Nature*, 466(1):575–584, July 2010.
- [14] J. W. Barnes and J. J. Fortney. Transit Detectability of Ring Systems Around Extrasolar Giant Planets. *The Astrophysical Journal*, 616(2):1193, 2004.
- [15] J. N. Winn, M. J. Holman, G. Torres, P. McCullough, C. Johns-Krull, D. W. Latham, A. Shporer, T. Mazeh, E. Garcia-Melendo, C. Foote, G. Esquerdo, and M. Everett. The Transit Light Curve Project. IX. Evidence for a Smaller Radius of the Exoplanet XO-3b. *The Astrophysical Journal*, 683(2):1076, 2008.
- [16] T. T. Koskinen, R. V. Yelle, P. Lavvas, and N. K. Lewis. Characterizing the Thermosphere of HD209458b with UV Transit Observations. *The Astrophysical Journal*, 723(1):116, 2010.
- [17] Nuno C. Santos. Extra-Solar Planets: Detection Methods and Results. *New Astronomy Reviews*, 52(2-5):154 – 166, 2008. Circumstellar Disks and Planets at Very High Angular Resolution - Proceedings of the VLTI Euro Summer School Held in Porto, Portugal, 28 May-8 June 2007.
- [18] F. Bouchy, F. Pepe, and D. Queloz. Fundamental Photon Noise Limit to Radial Velocity Measurements. *A&A*, 374(2):733–739, 2001.
- [19] Hébrard, G., Udry, S., Lo Curto, G., Robichon, N., Naef, D., Ehrenreich, D., Benz, W., Bouchy, F., Lecavelier des Etangs, A., Lovis, C., Mayor, M., Moutou, C., Pepe, F., Queloz, D., Santos, N. C., and Ségransan, D. The HARPS Search for Southern Extra-Solar Planets. *A&A*, 512:A46, 2010.
- [20] N. P. Gibson, F. Pont, and S. Aigrain. A New Look at NICMOS Transmission Spectroscopy of HD189733, GJ-436 and XO-1: No Conclusive Evidence for Molecular Features. 2010.
- [21] I. Baraffe, G. Chabrier, and T. Barman. Structure and Evolution of Super-Earth to Super-Jupiter Exoplanets. *A&A*, 482(1):315–332, 2008.
- [22] J. van Straaten, R. J. Wijngaarden, and I. F. Silvera. Low-Temperature Equation of State of Molecular Hydrogen and Deuterium to 0.37 Mbar: Implications for Metallic Hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 48(2):97, Jan 1982.

- [23] N. Dass and M. Kumari. Derivation of Some Equations of State for Solids. A New Approach. *physica status solidi (b)*, 127:103–108.
- [24] J. F. Barnes. Statistical Atom Theory and the Equation of State of Solids. *Phys. Rev.*, 153(1):269–275, Jan 1967.
- [25] R. J. Hemley and N. W. Ashcroft. The Revealing Role of Pressure in the Condensed Matter Sciences. *Physics Today*, 51(8):26–32, 1998.
- [26] D. Errandonea, B. Schwager, R. Ditz, C. Gessmann, R. Boehler, and M. Ross. Systematics of Transition-Metal Melting. *Phys. Rev. B*, 63(13):132104, Mar 2001.
- [27] W. J. Nellis, A. C. Mitchell, and D. A. Young. Equation-of-State Measurements for Aluminum, Copper, and Tantalum in the Pressure Range 80440 GPa (0.84.4 Mbar). *J. Appl. Phys.*, 93:304, 2003.
- [28] P. Loubeyre, P. M. Celliers, D. G. Hicks, E. Henry, A. Dewaele, J. Pasley, J. Eggert, M. Koenig, F. Occelli, K. M. Lee, R. Jeanloz, D. Neely, A. Benuzzi-Mounaix, D. Bradley, M. Bastea, S. Moon, and G. W. Collins. Coupling Static and Dynamic Compressions: First Measurements in Dense Hydrogen. *High Pressure Research*, 24(1):25–31, Mar 2004.
- [29] Y. B. Zeldovich and Y. B. Raizer. *Physics of Shock Waves and High Temperature Phenomena*. Academic Press, New York, 1967.
- [30] T. Kimura, N. Ozaki, T. Okuchi, T. Mashimo, K. Miyanishi, T. Endo, T. Jitsui, A. Hirose, M. Ikoma, T. Kakeshita, Y. Sakawa, T. Sano, K. Shimizu, T. Terai, and R. Kodama. Static Compression Experiments for Advanced Coupling Techniques of Laser-Driven Dynamic Compression and Pre-compression Target. *Journal of Physics: Conference Series*, 215(1):012152, 2010.
- [31] B. Militzer and W. B. Hubbard. Implications of Shock Wave Experiments With Precompressed Materials for Giant Planet Interiors. *AIP Conference Proceedings*, 955(1):1395–1398, 2007.
- [32] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith. Universal Features of the Equation of State of Solids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(11):1941, 1989.
- [33] F. Birch. Elasticity and Constitution of the Earth’s Interior. *J. Geophys. Res.*, 57:227–286, 1952.
- [34] I. M. Torrens. *Interatomic Potentials*. New York, Academic Press, 1972.
- [35] S. Taioli, C. Cazorla, M. J. Gillan, and D. Alfe. Ab-initio Melting Curve and Principal Hugoniot of Tantalum. *Journal of Physics: Conference Series*, 121:1–8, 2008.
- [36] D. Saumon and T. Guillot. Shock Compression of Deuterium and the Interiors of Jupiter and Saturn. *The Astrophysical Journal*, 609(2):1170, 2004.
- [37] B. Militzer, W. B. Hubbard, J. Vorberger, I. Tamblyn, and S. A. Bonev. A Massive Core in Jupiter Predicted from First-Principles Simulations. *The Astrophysical Journal Letters*, 688(1):L45, 2008.
- [38] B. Militzer. Path Integral Monte Carlo and Density Functional Molecular Dynamics Simulations of Hot, Dense Helium. *Phys. Rev. B*, 79(15):155105, Apr 2009.
- [39] J. Eggert, S. Brygoo, P. Loubeyre, R. S. McWilliams, P. M. Celliers, D. G. Hicks, T. R. Boehly, R. Jeanloz, and G. W. Collins. Hugoniot Data for Helium in the Ionization Regime. *Phys. Rev. Lett.*, 100(12):124503, Mar 2008.
- [40] N. Nettelmann, B. Holst, A. Kietzmann, M. French, R. Redmer, and D. Blaschke. Ab Initio Equation of State Data for Hydrogen, Helium, and Water and the Internal Structure of Jupiter. *The Astrophysical Journal*, 683(2):1217, 2008.
- [41] M. Mookherjee, L. Stixrude, and B. Karki. Hydrous Silicate Melt at High Pressure. *Nature*, 452(7190):983–986, 2008.
- [42] J. R. Morris, C. Z. Wang, K. M. Ho, and C. T. Chan. Melting Line of Aluminum From Simulations of Coexisting Phases. *Phys. Rev. B*, 49(5):3109–3115, Feb 1994.
- [43] A. B. Belonoshko. Molecular Dynamics of MgSiO₃ Perovskite at High Pressures: Equation of State, Structure, and Melting Transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(19):4039 – 4047, 1994.
- [44] Sergio Davis. *Atomistic Computer Simulations of Melting, Diffusion and Thermal Defects in High Pressure Solids*. PhD thesis, KTH Industriell teknik och management, Estocolmo, Suecia, 2009.

- [45] A. B. Belonoshko, R. Ahuja, and B. Johansson. Stability of the Body-Centred-Cubic Phase of Iron in the Earth's Inner Core. *Nature*, 424:1032–1034, Jul 2003.
- [46] A. B. Belonoshko, R. Ahuja, and B. Johansson. Quasi-Ab Initio Molecular Dynamic Study of Fe Melting. *Phys. Rev. Lett.*, 84(16):3638–3641, Apr 2000.
- [47] A. B. Belonoshko, N. V. Skorodumova, A. Rosengren, and B. Johansson. Melting and Critical Superheating. *Phys. Rev. B*, 73(1):012201, Jan 2006.
- [48] A. B. Belonoshko, S. Davis, N. V. Skorodumova, P. H. Lundow, A. Rosengren, and B. Johansson. Properties of the fcc Lennard-Jones Crystal Model at the Limit of Superheating. *Phys. Rev. B*, 76(6):064121, Aug 2007.
- [49] D. Valencia, R. J. O'Connell, and D. Sasselov. Internal Structure of Massive Terrestrial Planets. *Icarus*, 181(2):545 – 554, 2006.

v.2

II. Metodología

Las principales técnicas computacionales que se ocuparán son cálculo de estructura electrónica, dinámica molecular clásica y dinámica molecular ab-initio. Estas técnicas llevan más de 20 años en continuo perfeccionamiento y están hoy ya firmemente establecidas. Las referencias que daremos son libros de texto.

1. Cálculo de Estructura Electrónica

El cálculo de la estructura electrónica de un material nos permite conocer la energía total, la estructura de banda, la densidad electrónica de estados, propiedades ópticas, densidad de carga electrónica y muchas otras propiedades del sistema, dando como entrada sólo el número atómico de sus átomos constituyentes y sus posiciones geométricas. En estos cálculos (llamados *de primeros principios*), el sistema es representado por como una colección de iones y electrones y, para un conjunto de posiciones de los iones dado, el objetivo es determinar la energía total y la fuerza sobre cada ion resolviendo la ecuación de Schrödinger. Esta es una tarea formidable si el número de átomos es grande (más de 500), pero esto se hizo factible gracias a la teoría del funcional densidad (DFT) [1-3], introducida por Hohenberg y Kohn, valiéndoles el premio Nobel en 1999. El DFT trata la correlación e intercambio electrónico en una forma que permite a los electrones ser descritos por funciones de onda de una partícula, con una interacción entre ellos dada por un potencial efectivo. La técnica del DFT puede ser aplicada de dos formas: cálculos con todos los electrones o cálculos con pseudopotenciales. La primera aproximación incluye técnicas estándar como orbitales de potencial completo de *muffin-tin*² linealizados (LMTO) u ondas planas aumentadas linealizadas (FLAPW). En la aproximación de pseudopotenciales, una vez que los electrones de valencia están tratados explícitamente, el efecto de los electrones del núcleo es incluido como una interacción efectiva entre los electrones de valencia y los núcleos. En ambas aproximaciones, la precisión con la cual el material real es descrito está gobernado por la aproximación usada para la energía electrónica de intercambio y correlación. El método estándar es la aproximación de densidad local (LDA), pero en algunos casos (como en los metales de transición) es esencial usar un método mejorado conocido como la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Hoy en día varios esquemas diferentes escritos en código computacional para realizar cálculo de estructura electrónica, como WIEN97 [9], TB-LMTO [10], Gaussian [11], etc.

2. Dinámica Molecular Clásica

Es una técnica computacional que consiste en considerar a los átomos o moléculas del material (líquido, sólido, vidrio o gas) como partículas puntuales clásicas que interactúan por medio de un potencial interatómico $U(r)$ [4-7]. Supone que los efectos cuánticos en el movimiento del núcleo son despreciables y se da una estricta separación entre grados de libertad de los electrones y del núcleo, es decir, el electrón puede ser considerado siempre en el estado base correspondiente a configuración instantánea del sistema, lo cual es cierto en la mayoría de los casos de interés. De este modo, ésta es una técnica de simulación determinista que calcula las trayectorias del espacio de fase $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ de las partículas, donde la dinámica está dada por las ecuaciones de Newton:

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i = \mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (1)$$

Debido al gran número de partículas ocupado, estas ecuaciones se resuelven numéricamente. En este esquema, usando los resultados de la mecánica estadística, podemos calcular propiedades como constantes elásticas, capacidades calóricas, espectro vibracional, constantes de difusión, funciones de correlación y muchas más, lo cual nos permite una comparación directa con los experimentos.

Un problema crucial en dinámica molecular es obtener las fuerzas interatómicas entre las partículas. Esto se hace mediante potenciales empíricos o semi-empíricos. En general este potencial es un potencial

²El término *muffin-tin* hace referencia a la forma de los moldes de latón para hacer bizcochos o queques pequeños (“muffins”), y es de uso habitual en la literatura sobre este tema. Por ejemplo, el título del capítulo 2 del libro de L. Vitos “Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers” es “Exact Muffin-tin Orbitals Method”. Con esto se hace una analogía entre la forma como se divide el espacio para solucionar la ecuación de Schrodinger en un cristal y la de dichos moldes: se definen esferas (las honduras del molde) alrededor de los sitios atómicos, y una región intersticial entre ellos (la parte plana del molde).

de pares, y se obtiene de una forma funcional inicial a partir del conocimiento de los enlaces del sistema (iónico, covalente, metálico o de Van der Waals) y ajustado a propiedades experimentales del material, como constantes elásticas, parámetros de red, calor de formación, entre otros. Hoy en día hay varios paquetes computacionales, comerciales y para usos académicos, para dinámica molecular clásica. A saber, NAMD [12], DLPOLY [13], MOLLY [14], LPMD [15], LAMPS [16].

3. Dinámica Molecular Ab-Initio

Al igual que en la dinámica molecular clásica, el sistema es considerado como un conjunto de partículas clásicas que interactúan a través de fuerzas interatómicas, siguiendo la dinámica de las leyes de Newton. La diferencia es que el cálculo de las fuerzas se realiza de forma completamente cuántica, a través del cálculo de la estructura electrónica, por lo cual el método está libre de parámetros externos que deban ajustarse [8]. El primer trabajo realizado en dinámica molecular ab-initio fue el de Car y Parrinello, el cual propuso un esquema unificado para calcular las fuerzas ab-initio sobre los iones y mantener los electrones cerca de la superficie de Born-Oppenheimer mientras los átomos se mueven. Después de esto, se ha desarrollado un acercamiento alternativo, donde la dinámica se realiza mediante la minimización explícita del funcional de energía libre de los electrones en cada paso de tiempo. Aunque esta minimización es más costosa que un paso de tiempo del método de Car y Parrinello, el costo es compensado por la posibilidad de hacer pasos de tiempo más largos. Hoy en día hay varios paquetes computacionales, comerciales y para usos académicos, para cálculo de estructura electrónica y ab-initio. A saber, VASP [17], SIESTA [18], QUANTUM ESPRESSO [19].

Referencias

- [1] R. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [2] J. Kohanoff. *Electronic Structure Calculation for Solids and Molecules*. Cambridge University Press, 2006.
- [3] W. Kohn. Electronic structure of matter – wave functions and density functionals. *Reviews in Modern Physics*, 71(5):1253 – 1266, 1999.
- [4] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989.
- [5] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, New York, NY, USA, 2002.
- [6] D. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2, 2007
- [7] G. Gutiérrez. *Elementos de Simulación Computacional: Dinámica Molecular y Método de Monte Carlo*. http://fisica.ciencias.uchile.cl/gonzalo/uploads/Docencia/dmmc_gg01.pdf
- [8] D. Marx. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge University Press, New York, 2009.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. WIEN2k. <http://www.wien2k.at/>.
- [10] R. Tank, O. Jepsen, A. Burkhardt, and O. K. Andersen. The TB-LMTO-ASA program. <http://www.fkf.mpg.de/andersen/LMTODOC/LMTODOC.html>.
- [11] The TB-LMTO-ASA program. <http://www.gaussian.com/>.
- [12] NAMD: Scalable Molecular Dynamics. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>.
- [13] P. Sherwood, B. Smith, L. Ellison, J. Purton, C. W. Yong, M. Seaton, T. Keal, R. Anderson, and S. Metz. The DLPOLY Molecular Simulation Project. http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/.
- [14] MOLLY. <http://www.ccp5.ac.uk/molly/molly.html>.
- [15] S. Davis, C. Loyola, F. González, and J. Peralta. Las Palmeras Molecular Dynamics: A flexible and modular molecular dynamics code. *Computer Physics Communications*, 181(12):2126 – 2139, 2010. <http://www.lpmd.cl/>.

- [16] LAMMPS. <http://lammmps.sandia.gov/>.
- [17] VASP Group. Viena Ab-Initio Simulation Package. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- [18] E. Artacho, J. Cela, J. Gale, A. García, J. Junquera, R. Martin, P. Orjedón, D. Sánchez-Portal, and J. Soler. SIESTA. <http://www.icmab.es/siesta/>.
- [19] DEMOCRITOS National Simulation Center(Trieste), SISSA (Trieste) in collaboration with the CINECA National Supercomputing Center in Bologna, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Université Pierre et Marie Curie, Princeton University, Massachusetts Institute of Technology, and Oxford University. QUANTUM ESPRESSO. <http://www.pwscf.org/>.

III. Objetivos

■ Objetivo principal

Encontrar ecuaciones de estado para los materiales en las condiciones de presión y temperatura que se encuentran al interior de planetas y exoplanetas. Se analizará la compatibilidad de estas ecuaciones con los modelos propuestos para la composición de los mismos.

■ Objetivos específicos

- Encontrar las ecuaciones de estado de materiales que se encuentran en la tierra, tanto en la corteza terrestre (p. ej. alumino-silicatos), como en el interior (hierro) por medio de dinámica molecular clásica, para el caso de altas presiones (aprox. 300 GPa) y altas temperaturas (aprox. 5000 K).
- Encontrar las ecuaciones de estado de materiales que se encuentran en planetas exteriores, como Júpiter y Neptuno, tales como MgSiO_2 por medio de dinámica molecular clásica y cuántica, a altas presiones y temperaturas.
- Encontrar las ecuaciones de estado de materiales que se encuentran en planetas extrasolares (p. ej. CoRoT-7b), tales como FeS (de acuerdo al modelo de supertierras) por medio de dinámica molecular clásica y cuántica, a altas presiones y temperaturas.
- Para todos estos casos, el estudio se complementa con un análisis termodinámico para determinar la temperatura de los planetas en función del radio usando las ecuaciones de Adam-Williamsoni [49], encontrando relaciones masa-radio junto con otras propiedades de interés.

IV. Plan de trabajo

■ 1er Semestre

Uso del método Z, comprobando el punto de fusión del Fe y Cu a presión ambiente y a alta presión mediante potenciales clásicos.

Familiarización con dinámica de primeros principios (VASP, Quantum Espresso).

Cálculo de la curva de fusión del Al_2SO_2 usando el método Z con dinámica molecular.

■ 2do Semestre

Análisis de resultados y aplicaciones a casos relevantes: MgSiO_2 , Fe, He, H. Cálculo ab-initio del punto de fusión para silicatos.

■ 3er y 4to Semestre

Análisis de resultados y compatibilidad con las ecuaciones termofísicas.

Refinación de los cálculos. Escritura de papers.

■ 5to Semestre

Escritura de tesis.

V. Recursos y financiamiento

Los recursos disponibles para el desarrollo del proyecto son proporcionados por el Grupo de Nano-Materiales (GNM) y CONICYT:

- Recursos aportados por GNM:
 - Oficina para trabajar, con internet y varios computadores a disposición.
 - Disponibilidad para bajar una gran variedad de papers, gracias al acceso de la Universidad de Chile a las revistas.
 - Dos clusters de computadores para realizar cálculos pesados: *incahuasi*, con 16 cores 4xQuad-Core, modelo Dell R900, 16 Gb de memoria RAM, 1Tb de almacenamiento en disco con sistema operativo Ubuntu Server 9.04; y *lonquimay*, con las mismas características.
 - Estos clusters de computadores cuentan con una variedad de programas disponibles para hacer simulaciones computacionales de materiales, entre ellos: DLPOLY, VASP, SIESTA, GAUSSIAN, NAMD.
 - Programa de dinámica molecular, flexible y modular, desarrollado por nuestro grupo (www.gnm.cl), del cual soy co-autor: Las Palmeras Molecular Dynamics (www.lpmd.cl).
- Recursos aportados por CONICYT:
 - Beca Conicyt para estudios de doctorado en Chile, desde Marzo de 2009 a la fecha.

Curriculum Tesista

DATOS PERSONALES

- **Nombre:** Felipe Javier González Cataldo
- **Fecha de Nacimiento:** 14 de Noviembre de 1985
- **Lugar de Nacimiento:** Santiago
- **R.U.T.:** 16.020.285-8
- **Dirección:** Suecia 939, Depto 805, Providencia, Santiago, Chile
- **Teléfono:** 919 99 48
- **Móvil:** 866 076 45
- **e-mail:** fgonzalez@lpmd.cl

FORMACIÓN ACADÉMICA

- **Marzo de 2009 a la fecha:** Estudiante de Doctorado en Física de la Universidad de Chile
- **Marzo de 2004 a Diciembre de 2008:** Licenciatura en Ciencias con Mención en Física, otorgada por la Universidad de Chile.
- **Marzo de 1993 a Diciembre de 2003:** Educación básica y media en el Instituto Chacabuco, Congregación Hermanos Maristas, Los Andes

PUBLICACIONES

- *“Las Palmeras Molecular Dynamics: A Flexible and modular molecular dynamics code”*, Sergio Davis, Claudia Loyola, **Felipe González**, Joaquín Peralta, *Computer Physics Communications*, 181(12):2126-2139, 2010

PRESENTACIÓN EN CONGRESOS

- F. González-Cataldo, F. González-Wasaff, Y. Navarrete y G. Gutiérrez. *Rebote de una esfera sobre una superficie: estudio a nivel atómico* (Poster). XVII Simposio Chileno de Física, Noviembre de 2010, Pucón, Chile.
- F. González-Cataldo, J. Peralta, C. Loyola y S. Davis. *Visualización 3D en tiempo real para Dinámica Molecular Clásica: LPMD y LPVISUAL* (Poster). XVII Simposio Chileno de Física, Noviembre de 2010, Pucón, Chile.
- Sergio Davis, Joaquín Peralta, Claudia Loyola, Felipe González. “**Las Palmeras Molecular Dynamics: Flexible and modular Molecular Dynamics**” (Poster). XVI Simposio Chileno de Física, Noviembre de 2008, Valparaíso, Chile.

ASISTENCIA A CONGRESOS

- **Escuela de Simulación Computacional de Dinámica Molecular Clásica (organizador):** Entre el 4 y 8 de Enero de 2010, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, Santiago. Organizada por el Grupo de Nanomateriales.
- **11th International Conference on Advanced Materials, VIII Encontro SBPMat (asistente):** Entre el 20 y 25 de Septiembre de 2009, en el Hotel Winsor Barra, Rio de Janeiro, Brasil. Organizado por ICAM (International Conference on Advanced Materials).
- **Congreso Nacional de Nanotecnología (asistente):** Entre el 24 y 26 de Mayo de 2009, en la UTFSM (Universidad Técnica Federico Santa María), Valparaíso, Chile. Organizado por la UTFSM.
- **Nano-Taller de Python (asistente):** Entre el 12 y 13 de Enero de 2009, en la Universidad de Chile, Santiago. Organizada por el Grupo de Nanomateriales.
- **XVI Simposio Chileno de Física (poster):** Presentación Poster: “Las Palmeras Molecular Dynamics: Flexible and modular Molecular Dynamics”. Entre el 12 y 14 de Noviembre de 2008, en la UTFSM, Valparaíso, Chile. Organizado por SOCHIFI.
- **Fourth Latin-American SCAT Workshop (asistente):** Entre el 29 de Septiembre y el 4 de Octubre de 2008, en la Universidad de Chile. Organizado por SCAT (Scientific Computing Advanced Training).
- **Congreso Internacional de Aficionados a la Astronomía (asistente):** Entre el 4 y 8 de Octubre de 2006, en la Universidad de Valparaíso, Valparaíso, Chile. Organizado por SAVAL (Sociedad de Astrónomos de Valparaíso).

EXPERIENCIA LABORAL

- Ayudantías de Docencia:
 - Mecánica Estadística (Julio a Diciembre de 2010), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Profesor: David Gottlieb.

- Física Contemporánea (Marzo a Julio de 2010), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Profesor: Mario Molina.
 - Mecánica II (Julio a Diciembre de 2009), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Profesor: Gonzalo Gutiérrez.
 - Mecánica I (Marzo a Julio de 2009), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Profesor: Gonzalo Gutiérrez.
 - Mecánica II (Julio a Diciembre de 2008), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Profesor: Víctor Muñoz.
 - Electromagnetismo (Marzo a Julio de 2008), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Profesor: David Gottlieb.
 - Termodinámica (Julio a Diciembre de 2007), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Profesor: Rodrigo Ferrer.
 - Matemáticas y Física (Abril a Julio de 2007), Facultad de Medicina, Universidad del Desarrollo. Profesora: Pamela Mena.
- Otros:
- Participación en el desarrollo del código de dinámica molecular *LPMD* (“Las Palmeras Molecular Dynamics”) el cual ha dado origen a 2 papers:
“Las Palmeras Molecular Dynamics: A Flexible and modular molecular dynamics code” (Sergio Davis, Claudia Loyola, **Felipe González**, Joaquín Peralta), *Computer Physics Communications*, y
“Onset on a failure in argon by the effect of a shockwave: A molecular dynamics study” (Claudia Loyola, Sergio Davis, Joaquín Peralta, Gonzalo Gutiérrez), *Computational Materials Science*.