

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Departament de Física Aplicada



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

TESIS DOCTORAL:

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA
RETENCIÓN DE VOLÁTILES POR HIELO
DE CO₂: RELEVANCIA ASTROFÍSICA

Doctorando:

José Cantó Doménech

Director:

Carlos Millán Verdú

Alcoi, 2009

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Departament de Física Aplicada



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

TESIS DOCTORAL:

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA
RETENCIÓN DE VOLÁTILES POR HIELO
DE CO₂: RELEVANCIA ASTROFÍSICA

Doctorando:

José Cantó Doménech

Director:

Carlos Millán Verdú

Alcoi, 2009

A Patri i a Laura, que han patit les meues absències.

Mátate estudiando y serás un cadáver culto.

(Les Luthiers)



Índice general

Agradecimientos	7
Resumen	9
Castellano	9
Valencià	13
English	17
Prólogo	21
Capítulo 1: Introducción astrofísica	23
1.1 El medio interestelar	24
1.1.1 Introducción histórica	24
1.1.2 El medio interestelar: parametrización	25
1.1.3 El gas	26
1.1.4 Granos de polvo interestelar: composición, tamaño y ciclo de vida	28
1.2 Los mantos de hielo	30
1.3 Hielos en el Sistema Solar	33
1.3.1 Hielos permanentes en el Sistema Solar interno	34
1.3.2 Hielos en el Sistema Solar externo	36
1.4 Astroquímica	42
1.5 Importancia astrofísica del hielo de CO ₂	44
1.6 Referencias	45
Capítulo 2: Configuración y procedimiento experimental	51
2.1 Introducción	52
2.2 Introducción a las técnicas de vacío	53
2.2.1 Conceptos generales	54
2.2.2 Bombas de vacío	55
2.2.3 Sensores de presión	58
2.3 Introducción a las técnicas criogénicas	60
2.4 Descripción del aparato experimental	63
2.4.1 Cámara de alto vacío	63
2.4.2 Precámara	65
2.4.3 Controlador de temperatura	67
2.4.4 Microbalanza de cristal de cuarzo	68
2.4.5 Sistema de interferometría láser de doble ángulo	68
2.4.6 Espectroscopio de masas	69
2.5 Descripción de la configuración y del procedimiento experimental empleados	71
2.5.1 Configuración experimental	71
2.5.2 Procedimiento experimental	72
2.6 Técnicas experimentales empleadas	74
2.6.1 Obtención del índice de refracción y del espesor del depósito	74
2.6.2 Obtención de la variación de la masa por unidad de área	79
2.6.3 Obtención de la densidad del depósito	83
2.6.4 Obtención de la composición de los gases de la cámara	83
2.7 Referencias	84

Capítulo 3: Resultados experimentales	85
3.1 Introducción	86
3.2 Resultados	87
3.2.1 Hielos puros	87
3.2.2 Mezclas	89
3.3 Referencias	92
Capítulo 4: Discusión y aplicación astrofísica	93
4.1 Introducción	94
4.2 Discusión de los resultados	96
4.2.1 Temperatura 1	97
4.2.2 Temperatura 2	97
4.2.3 Temperatura 3	99
4.2.4 Conclusiones	99
4.3 Relevancia astrofísica	100
4.4 Referencias	110
Capítulo 5: Conclusiones y perspectivas de futuro	113
5.1 Conclusiones	114
5.2 Perspectivas de futuro	114
5.3 Referencias	116
Listado de figuras	117
Listado de tablas	119



Agradecimientos

Si en esta época que nos ha tocado vivir, tan globalizada e interconectada, resulta imposible encontrar un trabajo cuyo desarrollo pueda ser atribuido a una única persona, menos aún cuando se trata de realizar una tesis doctoral. Por ello, a pesar de que el listado de personas a las que debo agradecer su colaboración es inmenso, voy a arriesgarme a poner algunos nombres aún a pesar de ser consciente de que quedará en el tintero alguien. Pido disculpas por adelantado.

Algunos de estos “cómplices” lo han sido de manera directa (éste es el caso de todos y cada uno de mis compañeros y compañeras del grupo de investigación); otros, en cambio, han actuado de manera más sutil pero no por ello menos importante.

En cuanto a los primeros es fácil enumerarlos. En primer lugar (a pesar de que cometo un error según Umberto Eco) estaría mi director de tesis, Carles; pero junto a él encontraríamos al resto del equipo: Miguel Á., Manolo, Ramón, Carmina, Sari y Georgina. Sin ellos hubiera sido imposible realizar esta tesis. Gracias por las charlas, las revisiones, las críticas, los cafés, los comentarios, los ánimos...

En cuanto a los segundos la cosa se complica. En primer lugar está Patri ya que, por mucho que el primer grupo me hubiera apoyado, nada hubiera sido posible sin su ayuda y su complicidad. Ella me ha permitido, no sólo las innumerables ausencias de casa, sino que me ha allanado el camino (aún en mis complicadas circunstancias) para que finalmente este trabajo viera la luz. ¡Gracias!

Detrás de ella está Laura, la mejor de las maneras de desconectar del trabajo (no existen ni argumentos ni tesis que persuadan a una niña de dos años). Ella me ha ayudado a seguir participando de lo que realmente importa en la vida. Me quedará siempre la “espinita” de haberme perdido parte de esos maravillosos primeros años. Espero que el esfuerzo haya valido la pena.

A continuación está mi familia: mi madre, Xelo, mis hermanas, Vero y Stella, y junto a ellas, el resto: Juano, Pòlit, Hipòlit, Marina, Raquel, Ana y Vicent. Sin ellos, todo hubiera sido muchísimo más complicado. Dentro del grupo familiar, no quiero olvidarme de dos personas que sin estar presentes físicamente en el momento de escribir estas líneas, han estado en mi pensamiento: en primer lugar mi padre, que espero esté orgulloso de dónde he llegado con algo tan raro como la astrofísica; y, en segundo lugar, Mateo, a quién he visto crecer junto a la tesis (ecografía tras ecografía) y que, seguramente, es el responsable de la existencia de una fecha límite para finalizar la tesis: ¡Gracias! Te esperamos no sin cierto temor a un aumento exponencial de la entropía familiar.

Por último debo agradecer a mis amigos por sus preguntas, sus bromas con respecto al tema de la tesis (algunos incluso se han convencido de que esto sirve para algo). Gracias por vuestro interés en este trabajo y por vuestra preocupación según veáis que iban viendo la luz las distintas versiones de la tesis.

En fin, a todos y todas: gracias.

Seguramente gran parte de este trabajo es vuestro.



Resumen

“Estudio experimental de la retención de volátiles por hielo de CO₂: relevancia astrofísica”

En esta tesis se estudia el hielo de CO₂, a fin de evaluar su capacidad para retener sustancias volátiles por encima de la temperatura efectiva de sublimación de éstas. Para ello se han realizado distintos experimentos en el Laboratorio de Astrofísica Experimental (LAE), en el que el grupo de investigación “Caracterizaciones de Interés Astrofísico” (CIA) trabaja en el campus de Alcoi de la Universitat Politècnica de València.

Los componentes básicos de la configuración experimental empleada (Figura 1) son: un sistema de alto vacío y de baja temperatura, una microbalanza de cuarzo (QCMB), dos láseres y un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (QMS). El elemento principal es una cámara de alto vacío ($P \leq 10^{-7}$ mbar), cuyas condiciones de presión se obtienen mediante una bomba turbomolecular ayudada por una bomba rotativa ($\sim 10^{-3}$ mbar).

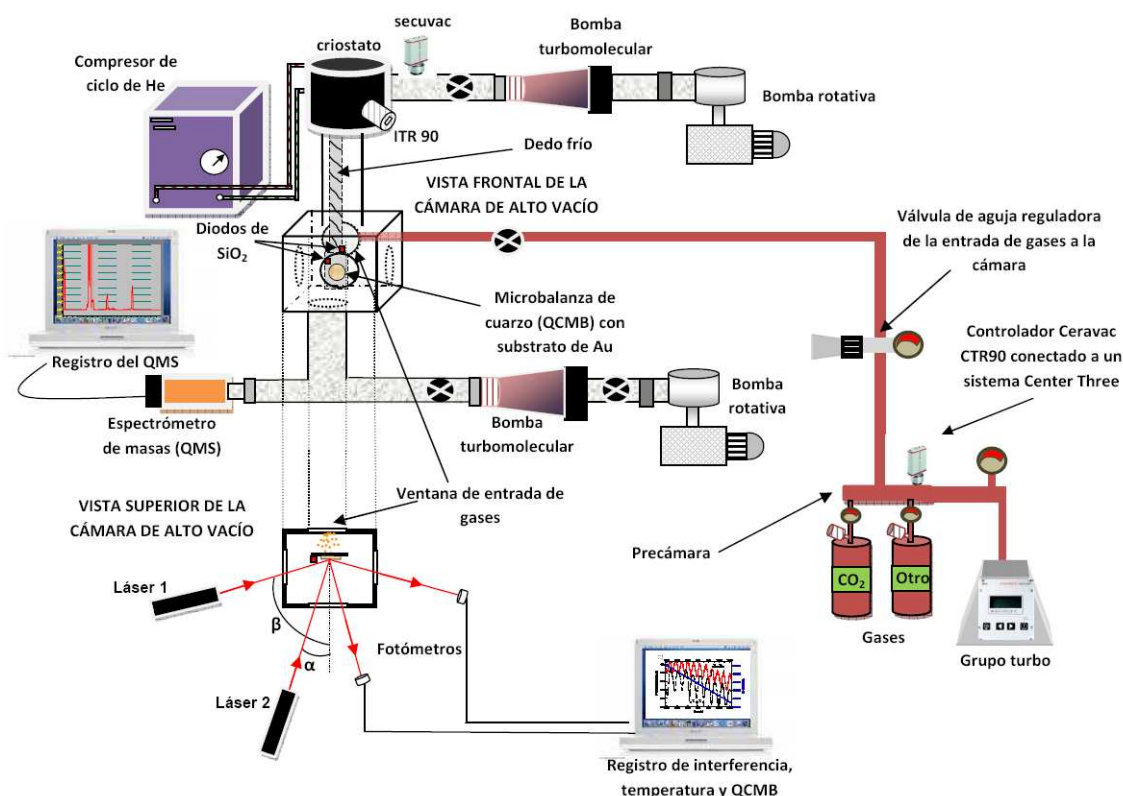


Fig. 1. Esquema del montaje experimental utilizado

La primera fase de un criostato de ciclo cerrado de He (40 K) conectado térmicamente a un escudo protector actúa como una criobomba consiguiendo una presión en la cámara por debajo de los 10^{-7} mbar medida con un sensor ITR IoniVac Transmitter (con el 5% de precisión).

La segunda etapa del criostato es el llamado dedo frío y es capaz de alcanzar una temperatura de 10 K. Por debajo de éste, se encuentra el portamuestras sobre el que se sitúa la QCMB (formada por una superficie plana y ópticamente gruesa de oro), puesta en contacto térmico con el dedo frío. Para garantizar un buen contacto térmico se utiliza indio. La temperatura en la muestra (QCMB) se controla mediante el *Intelligent Temperature Controller* ITC 503S (Oxford Instruments), utilizando un diodo de SiO₂ (Scientific Instruments) ubicado justo detrás de la muestra para la medida de la temperatura, que nos permite variarla entre 10 y 300 K con una precisión del 1 %. Otro sensor similar se encuentra en la parte final de la segunda etapa del criostato con el fin de comprobar el comportamiento del sistema.

Los gases puros o las mezclas a estudio se preparan en una precámara en una proporción estimada por sus presiones parciales medidas mediante un sensor cerámico Ceravac CTR 90 (Leybold Vacuum) cuya precisión es de 0,2 %, y que no está influenciado por el tipo de gas. Los gases entran a la cámara a través de una válvula de aguja (Leybold D50968), que regula el flujo de gas mientras que el QMS (AccuQuad RGA 100, con una resolución $\sim 0,5$ uma) nos permite verificar la proporción de gases dentro de la cámara de vacío.

Los experimentos realizados han consistido, fundamentalmente, en depósitos de distintas moléculas en condiciones de alto vacío ($\leq 10^{-7}$ mbar) para evitar contaminación y de baja temperatura ($T \geq 10$ K) para simular condiciones astrofísicas. Así, para estudiar la capacidad del CO₂ para retener volátiles en su estructura, hemos realizado una serie de experimentos de desorción térmica para el CO₂, CH₄ y N₂ puros y para mezclas binarias CO₂:N₂ y CO₂:CH₄, depositadas en una proporción de 95:5. Después del depósito la muestra se calentó controladamente (1 K min^{-1}), registrándose la presión parcial de cada gas con el QMS y la variación de frecuencia con la QCMB.

En cuanto a la importancia astrofísica del hielo de CO₂, éste ha sido detectado en distintos ambientes astrofísicos, tanto en el medio interestelar (ISM) como en el Sistema Solar (SS):

- En el ISM: La existencia de CO₂ en el hielo interestelar fue confirmada por los datos obtenidos con el satélite ISO (*Infrared Space Observatory*) que corroboró que, por una parte, el hielo de CO₂ está presente en la línea de observación de distintas estrellas y por otra, que su abundancia es alta en comparación con otras moléculas (CO, CH₄, N₂...), sólo siendo superada por el hielo de H₂O que es la molécula dominante.

- En el SS: Los espectros de reflexión IR de los objetos del SS exterior muestran que el hielo de CO₂ existe sobre las superficies sólidas de varios cuerpos en el SS como, por ejemplo, en los núcleos cometarios y en planetas y satélites tales como: Tritón; en los satélites de Urano: Ariel, Umbriel y Titania; en las superficies heladas de los satélites de Júpiter: Europa, Calisto y Ganímedes; y, sobre todo, en la superficie de Marte donde es el hielo más abundante y, por tanto, es posible que esta molécula sea la que marque las temperaturas de desorción de volátiles en lugar del agua.

Por ello, está justificada la elección de esta molécula en esta tesis para un estudio experimental cuyas conclusiones puedan aportar una contribución a la comprensión de los mecanismos físicoquímicos que tienen lugar en ambientes astrofísicos donde esta molécula tenga especial relevancia.

Los estudios realizados por el CIA han puesto en evidencia que el CO₂ es capaz de adsorber y retener otras moléculas en su estructura, inyectándolas en el ambiente a ciertas temperaturas características. En esta tesis queremos mostrar que este comportamiento, lógicamente, debe ser tenido en cuenta de la misma manera que en el caso del agua, a la hora de elaborar los modelos de evolución química de distintos ambientes astrofísicos donde el hielo de CO₂ puede jugar un rol importante.

En esta tesis se presentan los resultados relativos al N₂ y al CH₄ en una matriz de hielo de CO₂ y se expondrán dos mecanismos que explican la presencia de moléculas volátiles en superficies heladas, mediante procesos de retención. Dichos resultados pueden ayudar a explicar la presencia de ciertas moléculas en algunos escenarios astrofísicos helados mediante mecanismos de retención relacionados con la estructura del hielo de CO₂. Estos volátiles e hipervolátiles (la diferenciación depende del conjunto de moléculas consideradas, en nuestro caso el N₂ y CH₄ serían hipervolátiles) estarían presentes incluso después de producirse fenómenos como impactos, en los que se alcanzan temperaturas más altas que su temperatura de sublimación característica.

Cuando estos hipervolátiles quedan atrapados, subliman principalmente a tres temperaturas distintas en torno a 50, 75 y 90 K (zonas 1, 2 y 3 marcadas en la Figura 2). Estas temperaturas corresponden al inicio de la cristalización, a la compactación final y a la sublimación del hielo de CO₂ respectivamente.

Además, en esta tesis, se apuntarán las posibles aplicaciones astrofísicas de los resultados obtenidos, centrándose en los sucesos de tipo destructivo (*catastrophic disruptions*) y particularizándolos para el caso del cometa 9P/Tempel 1 con los resultados de la misión *Deep Impact*.

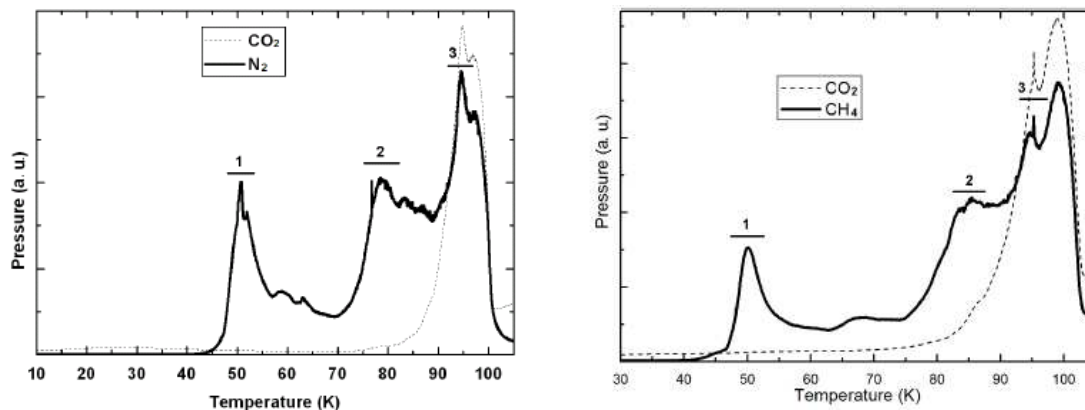


Fig. 2. Izquierda: Proceso de desorción de la mezcla $\text{CO}_2:\text{N}_2$. Derecha: Proceso de desorción de la mezcla $\text{CO}_2:\text{CH}_4$. En ambas figuras el CO_2 está representado en trazo discontinuo y la otra sustancia (N_2 y CH_4) en trazo continuo. En el eje horizontal se representa la temperatura (K) y en el vertical la presión (a.u.) medida con el QMS. Las temperaturas a las que se produce los distintos episodios de liberación de gases están indicadas por números.

A la luz de los resultados obtenidos, se propone dos distribuciones distintas para el hielo existente en las capas externas del cometa 9P/Tempel 1 (Figura 3). En la primera (Figura 3–izquierda), no aparece ninguna sustancia hipervolátil justo debajo de la superficie. Mientras que en la segunda (Figura 3–derecha), se tendría un enriquecimiento progresivo de volátiles según nos adentramos en el cometa, aunque la parte externa podría contener una pequeña fracción de hipervolátiles.

El hecho de que el hielo de CO_2 conserve moléculas volátiles atrapadas en la estructura, puede ser importante para los modelos de evolución química si éstas desempeñaran un papel importante en el mismo.

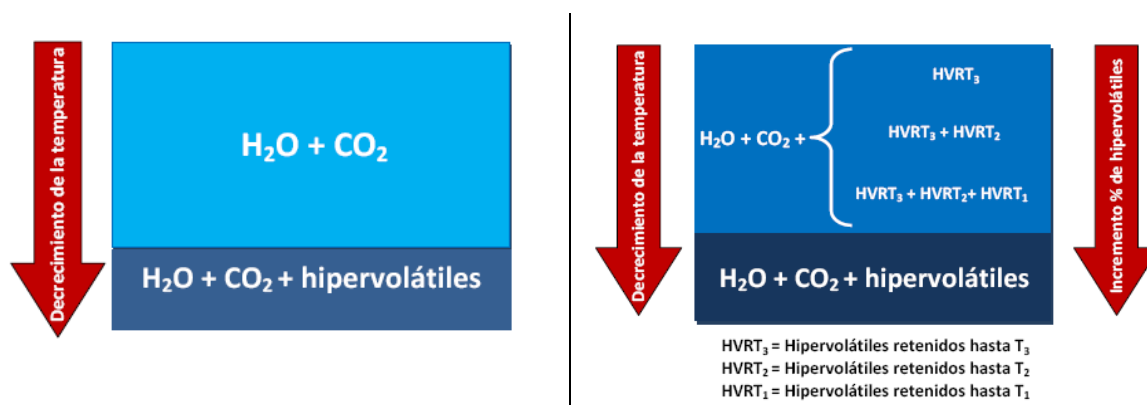


Fig. 3. Izquierda: Modelo para superficies que no retienen sustancias hipervolátiles. Derecha: Modelo para superficies que retienen sustancias hipervolátiles. T_1 , T_2 y T_3 se refieren a las temperaturas a las que se produce los distintos episodios de liberación de gases mostrados en la Figura 2.

Resum

“Estudi experimental de la retenció de volàtils per gel de CO₂: rellevància astrofísica”

En aquesta tesi s'estudia el gel de CO₂, per tal de conèixer la seua capacitat per retenir substàncies volàtils fins i tot, per sobre de la temperatura de sublimació d'aquestes. Per això s'han realitzat diferents experiments en el Laboratori d'Astrofísica Experimental (LAE) en el qual, el grup d'investigació “Caracterizaciones de Interés Astrofísico” (CIA) treballa al campus d'Alcoi de la Universitat Politècnica de València.

Els components bàsics de la configuració experimental (Figura 1) utilitzada són: un sistema d'alt buit i baixa temperatura, una microbalança de quars (QCMB), dos làsers i un espectròmetre de masses tipus quadrupol (QMS). L'element principal és una càmera d'alt buit ($P \leq 10^{-7}$ mbar), les condicions de pressió de la qual s'obtenen mitjançant una bomba turbomolecular recolzada per una bomba rotativa ($\sim 10^{-3}$ mbar).

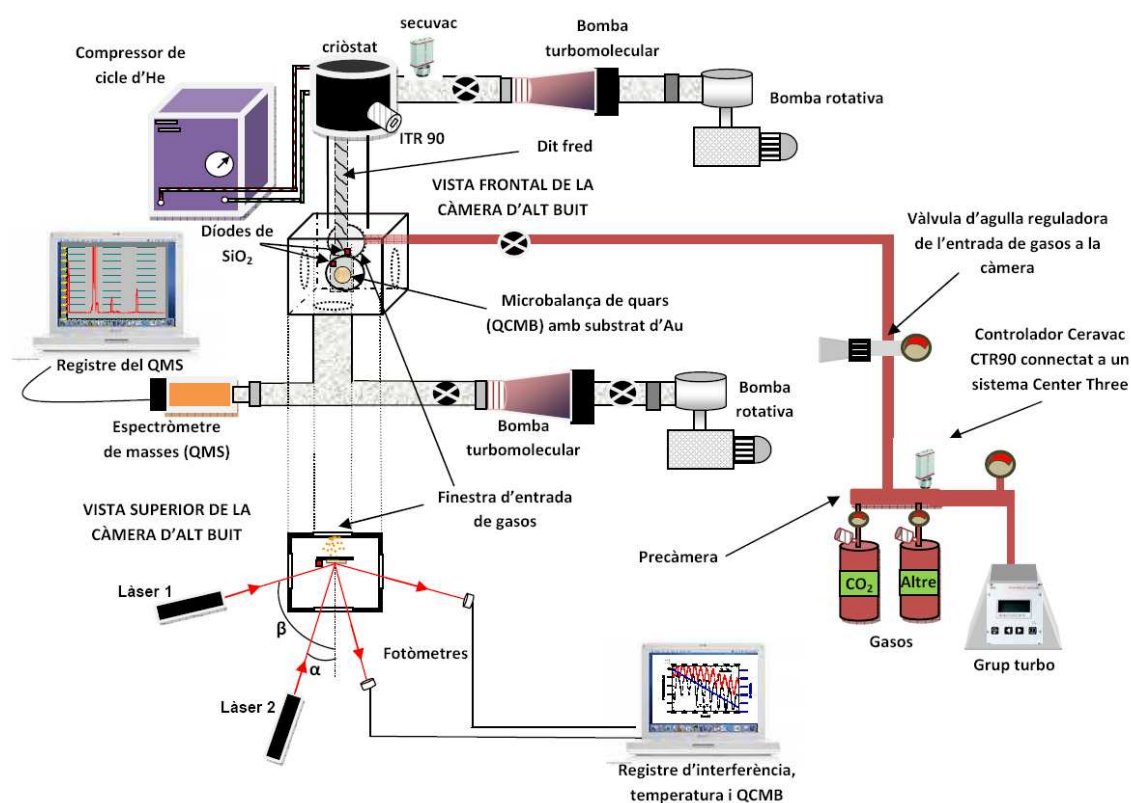


Fig. 1. Esquema del muntatge experimental utilitzat

La primera fase d'un criòstat de cicle tancat de Heli (40 K), connectat tèrmicament a un escut protector, actua com una criobomba aconseguint una pressió en la càmera per davall dels 10^{-7} mbar mesurats amb un sensor ITR IoniVac *transmitter* (amb el 5 % de precisió).

La segona etapa del criòstat és l'anomenat dit fred i arriba a una temperatura de 10 K. Per sota d'aquest, es troba el portamostres sobre el que se situa la QCMB (formada per una superfície plana i òpticament gruixuda d'or), posada en contacte tèrmic amb el dit fred. Per garantir un bon contacte tèrmic s'utilitza indi. La temperatura en la mostra (QCMB) es controla per l'*Intelligent Temperatura Controller* ITC 503S (Oxford Instruments), utilitzant un díode de SiO₂ (Scientific Instruments) situat just darrere de la mostra per a mesurar la temperatura i que ens permet variar-la entre 10 i 300 K amb una precisió de l'1 %. Un altre sensor similar es troba en la part final de la segona etapa del criòstat, amb la finalitat de comprovar el comportament del sistema.

Els gasos purs o les mescles a estudi es preparen en una precàmera en una proporció estimada per les seues pressions parcials mesurades mitjançant un sensor ceràmic Ceravac CTR 90 (Leybold Vacuum) la precisió del qual és de 0,2 %, i, a més, no està influenciat pel tipus de gas. Els gasos entren en la càmera a través d'una vàlvula d'agulla (Leybold D50968), que regula el flux de gas mentre que el QMS (AccuQuad RGA 100 amb una resolució de $\sim 0,5$ uma) ens permet verificar la proporció de gasos dins la càmera de buit

Els experiments realitzats han consistit fonamentalment en dipòsits de distintes molècules en condicions d'alt buit ($\leq 10^{-7}$ mbar) per a evitar contaminació, i de baixa temperatura ($T \geq 10$ K) per a simular condicions astrofísiques. Així, per a estudiar la capacitat del CO₂ per a retenir volàtils en la seua estructura, hem realitzat una sèrie d'experiments de desorció tèrmica per al CO₂, CH₄ i N₂ purs i per a mesclades binàries CO₂:N₂ i CO₂:CH₄, dipositades en una proporció de 95:5. Després del dipòsit la mostra es va escalfar controladament (1 K min^{-1}), registrant la pressió parcial de cada gas amb el QMS i la variació de freqüència amb la QCMB.

Quant a la importància astrofísica del gel de CO₂, aquest ha estat detectat en diferents ambients astrofísics tant en el medi interestel·lar (ISM) com en el Sistema Solar (SS):

- ISM: L'existència de CO₂ en el gel interestel·lar fou confirmada per les dades obtingudes amb el satèl·lit ISO (*Infrared Space Observatory*) que va confirmar que, d'una banda, el gel de CO₂ està present en la línia d'observació de diferents estrelles, i de l'altra, que la seua abundància és alta en comparació amb altres molècules (CO, CH₄, N₂...) sent solament superada pel gel d'aigua que és la dominant.

- SS: Els espectres de reflexió IR dels objectes del SS exterior mostren que el gel de CO₂ existeix sobre les superfícies sòlides de diversos cossos com, per exemple, en els nuclis cometaris i en planetes i satèl·lits com ara: Tritó; en els satèl·lits d'Urà: Ariel, Umbriel i Titània; en les superfícies gelades dels satèl·lits de Júpiter: Europa, Caliste i Ganímedes; i, sobretot, en la superfície de Mart on és el gel més abundant i, per tant, és possible que aquesta molècula siga la que marque les temperatures de desorció de volàtils en lloc de l'aigua.

Per aquests motius, està justificada l'elecció d'aquesta molècula per a un estudi experimental les conclusions de la qual puguen aportar una contribució a la comprensió dels mecanismes físicoquímics que tenen lloc en diferents ambients astrofísics.

Els estudis realitzats per grup del CIA han posat en evidència que el CO₂ és capaç de retenir altres molècules en la seua estructura, que s'injectaran en l'ambient a certes temperatures característiques. En aquesta tesi volem mostrar que aquest comportament, lògicament, s'ha de tindre en compte de la mateixa manera que en el cas de l'aigua, a l'hora d'elaborar els models d'evolució química de diferents ambients astrofísics on el gel de CO₂ pot jugar un paper important.

En aquesta tesi presentem els resultats relatius al N₂ i al CH₄ en una matriu de gel de CO₂ i s'exposaran diferents mecanismes que expliquen la presència de molècules volàtils en superfícies gelades, mitjançant processos de retenció. Aquests resultats poden ajudar a explicar la presència de certes molècules volàtils en alguns escenaris astrofísics gelats mitjançant mecanismes de retenció relacionats amb l'estructura del gel de CO₂. Aquests volàtils i hipervolàtils (la diferenciació depén del conjunt de molècules considerades, en nostre cas el N₂ i CH₄ serian hipervolàtils) estarien presents fins i tot, després de produir-se fenòmens com impactes, en els que s'assoleixen temperatures més altes que la temperatura de sublimació característica d'aquests volàtils.

Quan aquests hipervolàtils estan atrapats, sublimen principalment a tres temperatures diferents al voltant de 50, 75 i 90 K (zones 1, 2 i 3 marcades en la Figura 2). Aquestes temperatures corresponen a l'inici de la cristal·lització, a la compactació final i a la sublimació del gel de CO₂ respectivament.

A més, en aquesta tesi, s'indiquen les possibles aplicacions astrofísiques dels resultats obtinguts, parant atenció en els successos tipus destructiu (*catastrophic disruptions*) i particularitzant-los per al cas del cometa 9P/Tempel 1 i la missió *Deep Impact*.

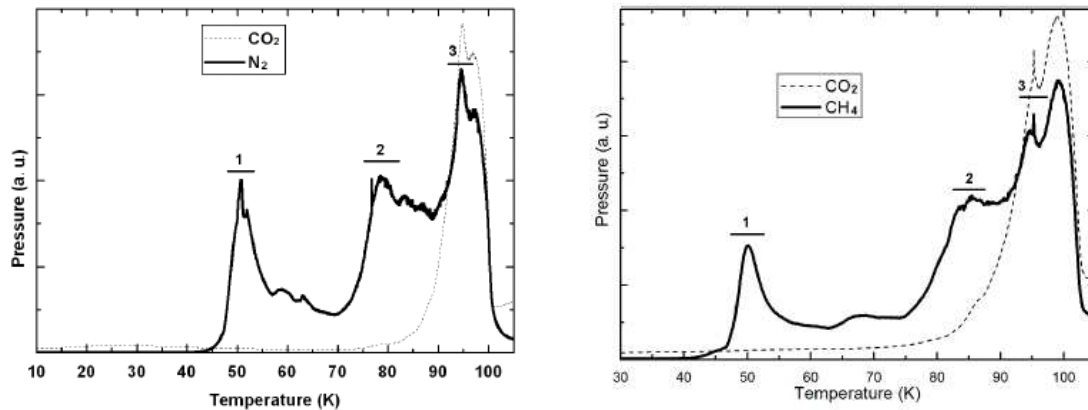


Fig. 2. Esquerra: Procés de desorció de la mescla $\text{CO}_2:\text{N}_2$. Dreta: Procés de desorció de la mescla $\text{CO}_2:\text{CH}_4$. En ambdues figures el CO_2 està representat amb una línia discontinua i l'altra substància (N_2 i CH_4) amb una línia contínua. En l'eix horitzontal es representa la temperatura (K) i en el vertical la pressió (a.u.) mesurada amb el QMS. Les temperatures a les quals es produeixen els distints episodis d'alliberament de gasos estan indicades amb nombres.

A la llum d'aquests resultats, es proposa dues distribucions diferents per al gel que existeix en les capes externes del cometa 9P/Tempel 1 (Figura 3). En la primera, (Figura 3–esquerra) no apareix cap substància hipervolàtil just baix de la superfície. Mentre que en la segona (Figura 3–dreta) es tindria un enriquiment progressiu d'hipervolàtils segons ens endinsem en el cometa, tot i que la part externa podria contenir una petita fracció d'hipervolàtils.

El fet de què el gel de CO_2 conserve molècules volàtils atrapades en la seua estructura, pot ser important per als models d'evolució química si aquestes desenvolupen un paper important en els mateixos.

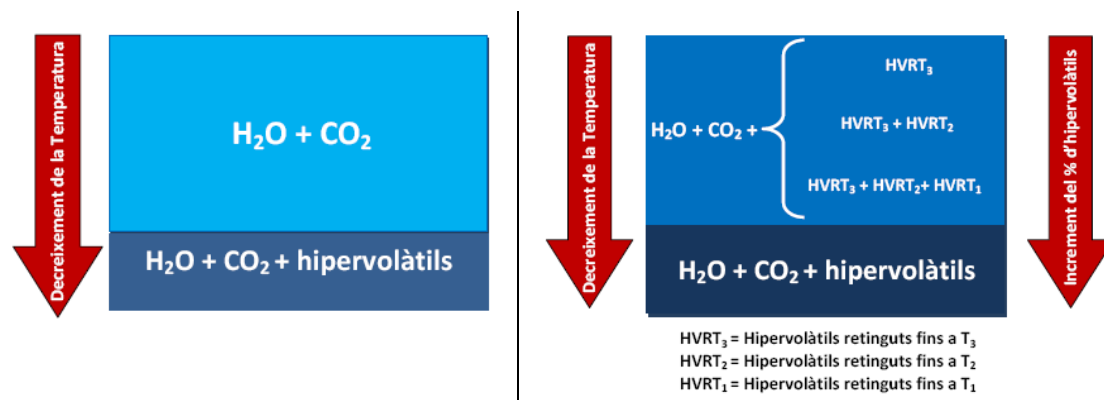


Fig. 3. Esquerra: Model per a superfícies que no retenen substàncies hipervolàtils. Dreta: Model per a superfícies que retenen substàncies hipervolàtils. T₁, T₂ i T₃ es refereixen a les temperatures a les quals es produeixen els distints episodis d'alliberament de gasos mostrats en la Figura 2.

Summary

“Experimental study of the retention of volatiles by CO₂ ice: astrophysical relevance”

This thesis is a study of CO₂ ice, particularly its ability to retain volatiles even above their effective sublimation temperature. Various experiments were carried out in the Experimental Astrophysics Laboratory (LAE) that the “Caracterizaciones de Interés astrofísico” research group has in the Alcoy campus of the Polytechnic University of Valencia.

The basic components of our experimental set-up (Figure 1) used to carry out these experiments are high vacuum and low temperature equipment, a quartz microbalance (QCM), two lasers and a quadrupole mass spectrometer (QMS). The main element is a high vacuum chamber ($P \leq 10^{-7}$ mbar), whose pressure conditions are obtained using a turbomolecular pump aided by rotary pump ($\sim 10^{-3}$ mbar).

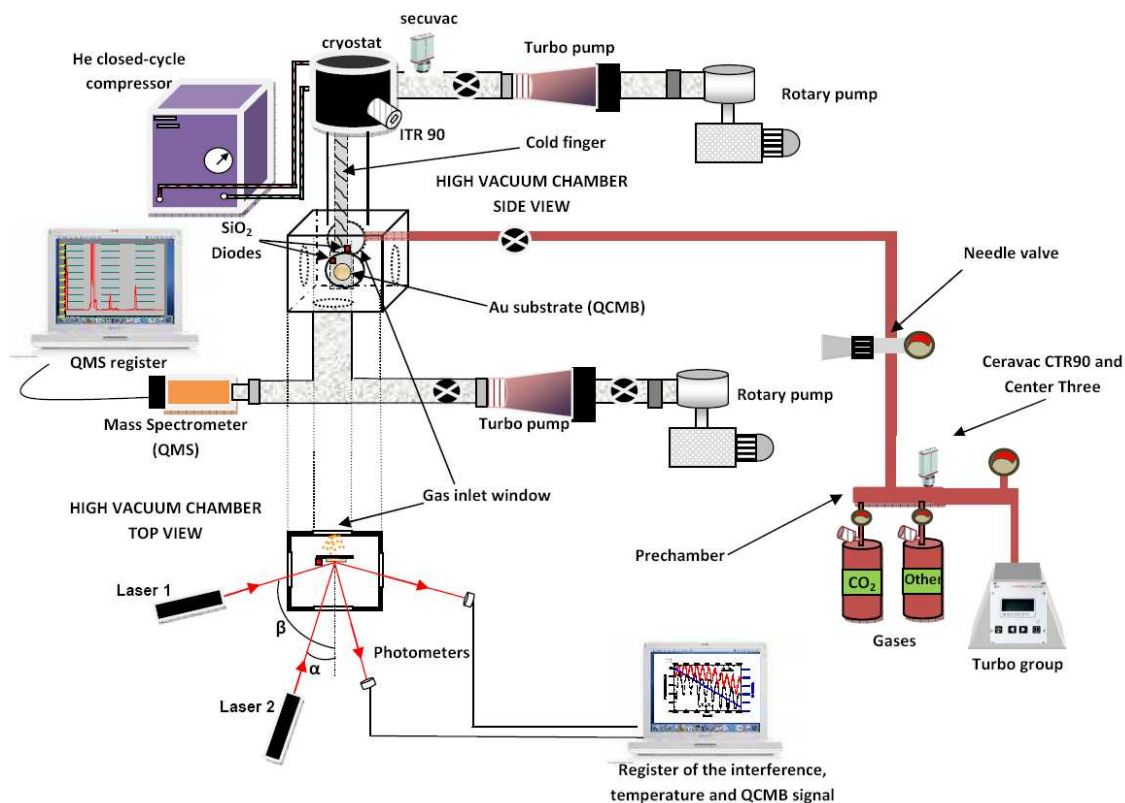


Fig. 1. Experimental set-up

The first phase of a closed-cycle cryostat of He (40 K) connected to a heat shield acts as a cryopump, achieving a chamber pressure less than 10^{-7} mbar measured with a ITR IoniVac transmitter sensor (accurate to within 5 %).

The cryostat second stage is called the cold finger and is able to reach a temperature of 10 K. Below this is the substrate with a QCMB (formed by a flat gold surface), placed in thermal contact with the cold finger. The temperature in the sample (QCMB) is controlled by the Intelligent Temperature Controller ITC 503S (Oxford Instruments) using a silicon diode sensor (Scientific Instruments), located just behind the sample to measure the temperature, which allows to vary it between 10 and 300 K with 1 % of accuracy. Another sensor is located at the end of the second stage of the cryostat in order to check the behavior of the system.

Pure gases or mixtures are prepared in a pre-chamber by their partial pressures measured by a ceramic Ceravac CTR 90 sensor (Leybold Vacuum), accurate to within 0,2 %, which is not influenced by gas type. Gases enter the chamber through a needle valve (Leybold D50968), which regulates the flow of gas through the QMS (AccuQuad RGA 100, with a resolution $\sim 0,5$ uma) which allows us to verify the proportion of gases inside the vacuum chamber.

Experiments consist mainly of deposits of different molecules under high vacuum conditions ($\leq 10^{-7}$ mbar) in order to prevent undesirable contamination, and low temperatures ($T \geq 10$ K) to simulate astrophysical conditions. Thus, to study the capacity of CO_2 ice to retain volatiles within their structure, we performed a series of thermal desorption experiments for pure CO_2 , CH_4 and N_2 and for $\text{CO}_2:\text{N}_2$ and $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ binary mixtures deposited at a proportion of 95:5. After deposition, the sample was heated controlled (1 K min^{-1}), monitoring the partial pressure of each gas with the QMS and the frequency variation with QCMB.

The astrophysical importance of CO_2 ice is evident because it has been detected in many astrophysical environments both in the interstellar medium (ISM) and the Solar System (SS):

- ISM: The presence of CO_2 in interstellar ice was by data obtained with the ISO satellite (Infrared Space Observatory) which confirmed that: firstly, CO_2 ice is in the line of observation of various stars, and secondly, that it is their high abundance in relation to other molecules (CO , CH_4 , N_2 ...). Often it is the second most abundant ice detected (H_2O is usually the dominant molecule).

- SS: IR reflection spectra of different objects in the outer SS show that there is CO₂ ice on solid surfaces of various bodies in the SS, for example, in the cometary nuclei and on planets and satellites such as Triton, the satellites of Uranus: Ariel, Umbriel, and Titania, on the surfaces of the icy satellites of Jupiter: Europa, Ganymede and Callisto, and, principally on the surface of Mars where ice is more abundant and therefore it is possible that this is the molecule to mark the temperatures of desorption of volatile compounds instead of water.

Therefore, the choice of this molecule for this thesis is justified for an experimental study whose findings can contribute to the understanding of the physical/chemical mechanisms that occur in different astrophysical environments.

Studies conducted by our group have revealed that CO₂ ice is able to absorb and retain other molecules in its structure, which will be injected into the ambient at certain temperatures and conditions. In this thesis we show that this behavior should be taken into account in the same manner as in the case of water, when developing models of chemical evolution in different astrophysical environments where CO₂ ice can play an important role.

This thesis presents results for N₂ and CH₄ in a matrix of CO₂ ice and shows different mechanisms that explain the presence of volatile molecules on ice surfaces, through retention processes. These results help explain the presence of certain volatile compounds in some astrophysical scenarios through the ice retention structure of CO₂ ice. Volatiles and hypervolatiles (differentiation depends on the group of molecules, in our case, N₂ and CH₄ are hypervolatiles) even after the occurrence of phenomena such as impacts, in which temperatures higher than the normal sublimation temperatures of these compounds are reached.

In the laboratory it was found that CO₂ ice efficiently retains CH₄ and N₂ at temperatures higher than their characteristic sublimation temperature. When these hypervolatiles are trapped, they mainly sublimate at three different temperatures around 50, 75 and 90 K (Figure 2). These correspond to the crystallization, end compression of the ice and the sublimation of CO₂ respectively.

In addition, we show possible astrophysical applications of the results, focusing on the kind of destructive events (known as catastrophic disruptions) paying particular attention to the case of comet 9P/Tempel 1 in Deep Impact mission.



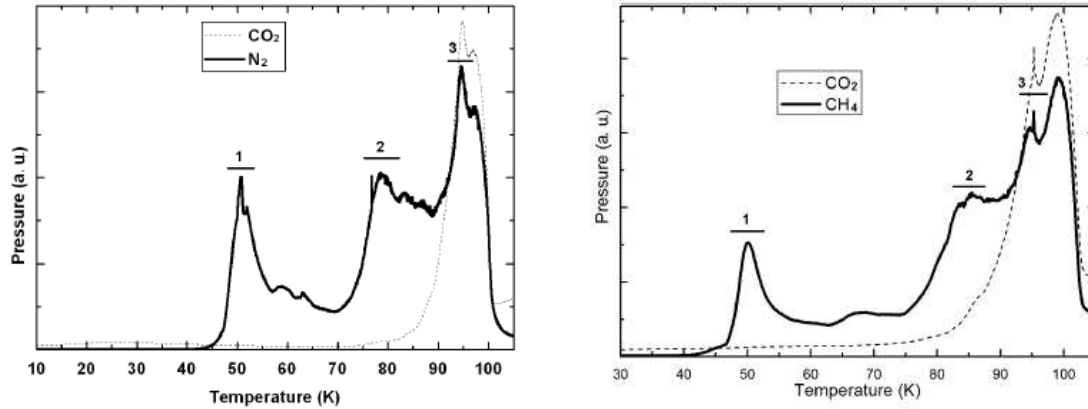


Fig 2. Left: Desorption of the CO_2 : N_2 mixture. Right: Desorption of the CO_2 : CH_4 mixture. In both figures, CO_2 is represented by a broken line and the other substance (N_2 and CH_4) by a continuous line. The horizontal axis represents the temperature (K) and the vertical one the pressure (au) measured with the QMS. The temperatures at which gases are being released are indicated by numbers.

From our results, we propose two different distributions for the ice in the outer layers of the comet 9P/Tempel 1 (Figure 3). In the first (Figure 3 left), no hypervolatiles exist just below the surface. While in the second (Figure 3 right), we propose a progressive enrichment of hypervolatiles as we move into the comet, although the outside may contain a small fraction of hypervolatiles.

The fact that volatile molecules remain trapped in the structure of CO_2 ice could be important for chemical evolution models if they play an important role in these processes.

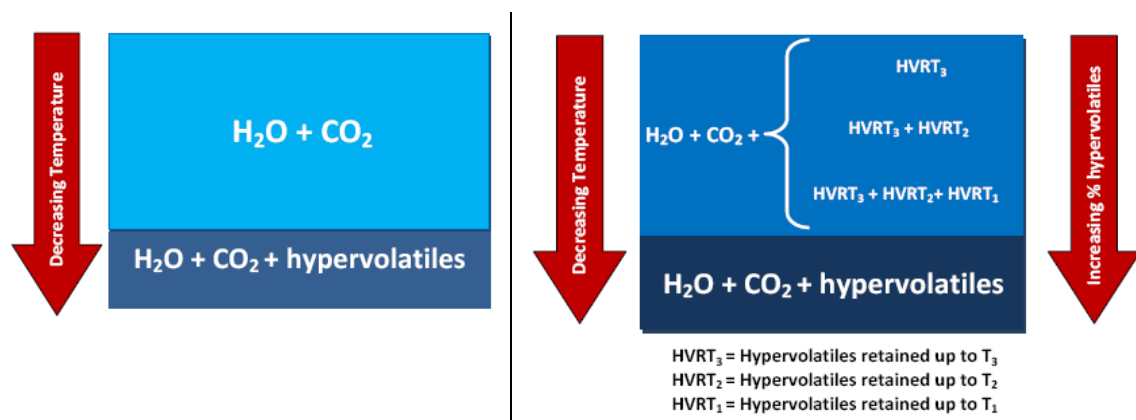


Fig 3. Left: Model surfaces for substances that do not retain hypervolatiles. Right. Model surfaces for retaining hypervolatiles. T_1 , T_2 and T_3 refer to the temperatures at which gases are being released shown in Fig. 2.

Prólogo

En el Laboratorio de Astrofísica Experimental (LAE) de Alcoi, dependiente del Departamento de Física Aplicada de la Universitat Politècnica de València (UPV) y localizado en la Escola Politècnica Superior d'Alcoi (EPSA), el grupo "Caracterizaciones de Interés Astrofísico" (CIA), integrado en el Centro de Tecnologías Físicas: Acústica, Materiales y Astrofísica de la UPV, está llevando a cabo una serie de experimentos sobre las propiedades físicas de hielos de interés astrofísico.

Por "hielo" entenderemos la fase sólida de moléculas que son gases o líquidos en condiciones estándar. Por tanto, atendiendo a dicha definición, es posible producir hielos de distintas sustancias: agua, metano, nitrógeno, dióxido de carbono, etc. Cuando se prepara una muestra intentando simular un determinado escenario astrofísico, ya sea del Sistema Solar (SS) o del medio interestelar (ISM), se habla de "análogo" y éste está compuesto por moléculas relevantes en los objetos anteriormente mencionados.

La presencia de diferentes sustancias en forma de hielos (H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , CH_3OH , C_2H_6 , C_2H_4 ...) ha sido confirmada en distintos ambientes de interés astrofísico, como en los granos de polvo en nubes densas del ISM o en distintos objetos del SS: cometas, superficies de planetas, satélites, asteroides, objetos transneptunianos (TNO's), etc. Debido a esta ubicuidad, su estudio es de gran importancia e interés dado que influenciarán tanto las propiedades físicas como químicas del escenario en el que se encuentran.

En el laboratorio del CIA, se han llevado a cabo depósitos en alto vacío ($\leq 10^{-7}$ mbar) para evitar contaminación y de baja temperatura ($T \geq 10$ K) para simular condiciones astrofísicas, de hielos de H_2O , CO_2 , CO , N_2 y CH_4 y sus mezclas.

En esta tesis, se presentan distintos experimentos que se han realizado en el LAE, así como la discusión sobre sus posibles aplicaciones en astrofísica. El objetivo fundamental de la presente tesis, es el estudio del hielo de dióxido de carbono a fin de conocer su capacidad para retener sustancias volátiles incluso por encima de la temperatura de sublimación de éstas.

Se ha estructurado esta tesis en los siguientes cinco capítulos:

- En el Capítulo 1 se centrará el marco astrofísico general al que pertenece la tesis.
- En el Capítulo 2 se presentarán los componentes básicos del Laboratorio de Astrofísica Experimental de Alcoi, con los que se ha realizado esta tesis, así como las distintas técnicas experimentales usadas.
- En el Capítulo 3 se mostrarán los resultados experimentales obtenidos.
- En el Capítulo 4 se discutirán los resultados y su aplicación en astrofísica.
- En el Capítulo 5 se analizarán las perspectivas inmediatas de futuro a realizar en nuestro laboratorio.

La última parte de esta tesis está dedicada a listar las imágenes, figuras y tablas que aparecen a lo largo de la misma.

Capítulo 1

Introducción astrofísica

RESUMEN

Este capítulo introductorio pretende centrar la investigación que se desarrolla en esta tesis en el marco teórico astrofísico al que pertenece. Para ello se repasarán los conocimientos básicos sobre los componentes del medio interestelar, para centrarse en los hielos y, sobre todo, en su presencia tanto en dicho ambiente, como en distintos cuerpos pertenecientes al Sistema Solar. Posteriormente se introducirá la importancia de este tipo de investigaciones en Astroquímica, así como la relevancia del hielo de CO₂, justificándose su elección para un estudio experimental.

ÍNDICE

1.1 El medio interestelar	24
1.1.1 Introducción histórica	24
1.1.2 El medio interestelar: parametrización	25
1.1.3 El gas	26
1.1.4 Granos de polvo interestelar: composición, tamaño y ciclo de vida	28
1.2 Los mantos de hielo	29
1.3 Hielos en el Sistema Solar	33
1.3.1 Hielos permanentes en el Sistema Solar interno	34
1.3.2 Hielos en el Sistema Solar externo	36
1.4 Astroquímica	42
1.5 Importancia astrofísica del hielo de CO ₂	44
1.6 Referencias	45

1.1 EL MEDIO INTERESTELAR

1.1.1 Introducción histórica

En Astrofísica se denomina medio interestelar (ISM) a la región galáctica que no forma parte de objetos compactos como estrellas y sistemas planetarios. El estudio del ISM y de los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en él, ha cobrado cada vez más importancia puesto que su dinámica juega un importante papel en distintos aspectos: formación estelar, aparición de moléculas complejas, etc.

Los primeros estudios del ISM datan de principios del siglo pasado. En 1904 Johannes Hartmann obtiene las primeras líneas espectrales de absorción de calcio correspondientes a nubes interestelares, al analizar una estrella brillante cuya línea de observación pasaba por una región “vacía” que más tarde fue interpretada como una nube interestelar. En los años siguientes, Barnard obtiene una imagen de una “nebulosa oscura” en 1919 (una fotografía actual de dicho objeto puede verse en la Figura 1.1) y se empiezan a detectar las primeras moléculas interestelares, convirtiéndose en un hecho aceptado que las regiones oscuras que se observaban no eran sólo “vacíos en el espacio” como había sugerido Herschel en 1785.

Las primeras especies interestelares multiatómicas que se descubrieron en el ISM, fueron el CH (Swings y Rosenfeld, 1937), el CN (McKellar, 1940) y el CH⁺ (Douglas y Heirzberg, 1941). Estas observaciones, en combinación con otras pruebas teóricas condujeron al hecho actualmente aceptado de que una parte considerable de estas nubes está en una forma molecular.

El uso de la radioastronomía fue fundamental en el avance del estudio del ISM. Así, el astrónomo holandés H. C. van De Hulst en 1944, sugirió que el hidrógeno podría sufrir cambios en su estado de energía con lo que emitiría una débil radiación en la parte radioeléctrica del espectro y calculó que su longitud de onda debería de ser de 21 cm. En 1951, las nuevas técnicas radioeléctricas desarrolladas por Edward Mills Purcell y Harold Irving Ewen, permitieron captar dicha señal (Ewen y Purcell, 1951), con lo que se pudo elaborar mapas sobre la concentración del hidrógeno atómico, en los cuales quedaron plasmadas varias bandas.

En 1966 se detectó deuterio (Fan et al., 1966). Junto a esta variedad de hidrógeno (que representaba un 5% del hidrógeno total), el helio y el oxígeno eran los componentes usuales del Universo. En seguida se inició la búsqueda de otras combinaciones, aunque no con grandes esperanzas, pues, dada la gran diseminación de los átomos en el espacio interestelar, parecía muy remota la posibilidad de que dos o más átomos formaran una combinación.



Fig. 1.1. Imagen de 'La Nube Negra', conocida como Barnard 68, es lo suficientemente densa para extinguir casi toda la luz de las estrellas de fondo. ©ESO.

Sin embargo, a finales de la década de los sesenta se detectó NH₃ (Cheung et al., 1968), H₂O (Cheung et al., 1969) y formaldehído (H₂CO) (Snyder et al., 1969). En los años setenta se hicieron nuevos descubrimientos: monóxido de carbono, CO (Wilson et al., 1970), alcohol metílico, CH₃OH (Ball et al., 1970), cianoacetileno, HC₃N (Turner, 1971), cianuro de hidrógeno, HCN (Snyder y Buhl, 1971), etc. Así se inició una nueva rama de la astrofísica denominada "Astroquímica" descubriéndose, desde 1904, más de un centenar de moléculas en distintos ambientes astrofísicos¹.

1.1.2 El medio interestelar: parametrización

Veamos, en primer lugar, los parámetros fundamentales del ISM (Tielens, 2005):

- **Densidad numérica:** es variable entre distintas regiones. Sus valores extremos varían varios órdenes de magnitud: 10⁻²–10⁶ partículas/cm³.

La densidad media del ISM es de alrededor de un átomo por centímetro cúbico (prácticamente vacío si comparamos con las ~10¹⁹ partículas/cm³ presentes en la atmósfera de la Tierra a 298 K y 1 atm), pero la mayoría de su masa está agrupada en zonas diferenciadas según su densidad media.

Así, se distingue entre:

- ISM difuso: densidad menor a 10² partículas por cm³ aproximadamente.
- ISM denso: densidad mayor a 10² partículas por cm³ aproximadamente.

¹ En la página web www.astrochymist.org puede encontrarse una información más extensa sobre las moléculas detectadas en distintos ambientes astrofísicos.

- **Masa:** En nuestra galaxia se estima que representa un 10 % de la masa total, es decir, $\sim 10^{43}$ g.
- **Composición:** En la Vía Láctea se estima que su composición centesimal es:
 - 99 % gas: 75 % H (H₂, HI, HII), 20 % He, 4 % resto de elementos.
 - 1 % polvo: de composición variable (silicatos, material carbonoso...) y con radio medio entre 10^{-9} – 10^{-7} m.
 - Radiación.

Con la confirmación de la existencia de materia en estado molecular, se puede concluir que el ISM es una mezcla de átomos neutros e ionizados, moléculas, polvo y radiación en constante interacción. Además, las observaciones revelan que la fase gaseosa está dominada por el hidrógeno atómico o molecular. Las propiedades físicas de esta materia definen las distintas regiones del ISM que se resumen en la Tabla 1.1 que, además, muestra el amplio rango de condiciones físicas en las que nos movemos. Por esta razón vamos a estudiar con más detenimiento el gas y los granos de polvo.

1.1.3 El gas

El gas se parametriza mediante tres magnitudes: densidad (n), temperatura (T) y fase (molecular, atómica o ionizada) en la que se encuentre el hidrógeno. El factor determinante de las características del gas es su interacción con la radiación electromagnética y las partículas emitidas por las estrellas más próximas. De esta manera, la vida del gas depende del balance existente entre los mecanismos de ganancia y pérdida de energía.

En cuanto a los primeros, los más importantes son:

- La radiación emitida por estrellas muy calientes (tipo espectral O o B) con emisión de fotones UV ($\lambda \leq 912 \text{ \AA}$).
- La interacción con rayos cósmicos.
- La interacción con la onda de choque producida por una nova o supernova.

En cuanto a los segundos, tenemos:

- Desexcitación de los átomos presentes.
- Choques: entre moléculas y entre moléculas y granos de polvo.

En la Tabla 1.1, se presenta la distribución de temperaturas y densidades del ISM en el que se ha utilizado como medida de la densidad el número de átomos de hidrógeno más dos veces el número de moléculas de H₂ presentes por cm⁻³ ($n_0 = \text{H} + 2\text{H}_2$) (Watson, 1975).

Utilizando estas unidades, tenemos que la densidad numérica media de los granos de polvo es de aproximadamente $10^{-12}n_0$ (Greenberg, 1982) y la relación entre las masas totales de polvo y gas vale $\sim 10^{-2}$ (Evans, 1993).

Zona del ISM	Regiones	T (K)	n_0 (cm ⁻³)	Fase del hidrógeno
ISM difuso	Nubes frías	80–100	10–100	HI, H ₂
	Nubes calientes	8000–10000	0,1–1	HI, HII
	Gas coronal	10 ⁶	<10 ⁻²	HII
ISM denso	Nubes moleculares	10–50	10 ² –10 ⁶	H ₂
	Regiones HII	100–1000	10 ⁴	HII
Espacio entre nubes	Regiones existentes entre nubes densas y difusas	100	0,1	HI

Tabla 1.1. Clasificación de las distintas zonas del ISM dependiendo de sus características físicas.

Adaptado de Tielens, 2005.

Dentro de esta clasificación resultan de especial interés las nubes moleculares ya que son el ambiente donde se forman las estrellas. Las únicas especies que pueden formarse directamente en fase gaseosa en las nubes moleculares son el H₂ y el CO. Dicha fase, coexiste con una componente sólida, el polvo interestelar, que presenta una baja abundancia relativa con respecto al gas y que será donde se producirán las distintas reacciones que permitirán la formación del resto de moléculas y que al sublimar (al estar permanentemente afectada por la radiación de estrellas situadas en sus bordes o en su interior) irán enriqueciendo este medio.

Una forma de clasificarlas es utilizar como criterio la densidad. Así, las nubes con más baja densidad, son las que forman el **medio interestelar difuso**. Por otra parte, las concentraciones gaseosas de mayor densidad forman parte del llamado **medio interestelar denso** y suelen denominarse nubes moleculares propiamente dichas, las cuales a su vez se subdividen en nubes moleculares frías–oscuras y nubes moleculares gigantes dependiendo de su temperatura y su tamaño.

Así, las nubes moleculares frías–oscuras son regiones altamente moleculares, con temperaturas marcadamente constantes del orden de 10 K y con tamaños relativamente pequeños (0,2 – 3 pc), mientras que las nubes moleculares gigantes presentan temperaturas y tamaños superiores a las anteriores.

Tanto las nubes moleculares frías–oscuras como las nubes gigantes presentan, a su vez, gran cantidad de zonas o núcleos fríos y densos, los cuales pueden representar una fase de evolución temprana de la generación de protoestrellas. Estas nubes poseen gran cantidad de polvo interestelar, protegiendo a las especies moleculares de la radiación destructora y, en muchos casos, favoreciendo cadenas de formación de moléculas complejas; de aquí su denominación de moleculares.

1.1.4 Granos de polvo interestelar: composición, tamaño y ciclo de vida

Los granos de polvo se observan en distintas partes del universo: en el ISM, en discos de estrellas de nueva creación, en estrellas que recorren sus últimos estadios de vida, etc. Su importancia es grandísima, puesto que en ellos se producen una gran variedad de fenómenos fisicoquímicos y, además, transfieren la radiación electromagnética y controlan el balance térmico del gas mediante los procesos de absorción y posterior reemisión. Además, son los responsables de la atenuación de la luz que provoca que las nubes moleculares aparezcan oscuras al observar el campo de estrellas de fondo.

Los granos de polvo interestelar están compuestos primordialmente por silicatos y material carbonoso enriquecidos, probablemente, con otros elementos como Fe, Al y Mg (Merrill et al., 1976; Draine y Lee, 1984; Jones y Williams, 1987; Tielens et al., 1996).

A pesar que su composición y morfología exactas es una cuestión todavía en discusión (Dunne et al., 2004) los elementos presentes en los granos de polvo se expresan en función de la abundancia “*a*” dada como partículas presentes por millón de átomos de hidrógeno (ppm).

Así, tenemos que estos elementos se pueden clasificar como:

- Primarios: C y O ($a > 300$ ppm).
- Mayoritarios: Mg, Si, Fe ($a > 30$ ppm).
- Minoritarios: Na, Al, Ca, Ni ($a \sim 3$ ppm).
- Trazas: K, Ti, Cr, Mn ($a \sim 0.1-0.3$ ppm).

El origen de estos elementos está en la nucleosíntesis estelar y su posterior inyección al ISM tanto en forma de viento estelar como en explosiones de novas y/o supernovas.

En cuanto a su tamaño, presentan unos valores en un intervalo de 0,01–1 μm . Los granos más grandes ($>0,1 \mu\text{m}$) son los responsables de la absorción en longitudes de onda del visible y del infrarrojo, mientras que los más pequeños ($\sim 0,01 \mu\text{m}$) son los responsables de la extinción en el ultravioleta lejano (Mathis et al., 1977; Greenberg, 1979; Duley y Williams, 1981; Chlewicki, 1985).

Los granos de polvo interestelar, lejos de ser un componente pasivo, juega un papel vital en la evolución galáctica. Además de suministrar gran parte de la luminosidad total galáctica vía emisión IR, participan activamente en el ciclo material (gas y polvo) desde el ISM hasta las estrellas y vuelta al ISM de la siguiente manera (Li y Greenberg, 2002):

- Los granos sólidos se forman en atmósferas frías de estrellas evolucionadas, estrellas Wolf-Rayet² y nebulosas planetarias, siendo eyectados en el ISM difuso por las explosiones novas y supernovas.
- En el ISM difuso la interacción con el gas caliente, la radiación UV estelar y los rayos cósmicos producen una destrucción del polvo debido a distintos procesos: erosión por impacto de átomos del gas, colisiones grano-grano, etc.
- En las nubes moleculares, los granos experimentan un proceso de crecimiento mediante la formación de mantos de hielo³ sobre su superficie (cuestión que trataremos en un apartado posterior). Las reacciones químicas que se producen en el grano debido a aportes energéticos favorecerá la formación de nuevas especies moleculares.
- El colapso de las nubes densas moleculares produce el nacimiento de nuevas estrellas que, cuando se encuentren en su fase final, producirán nuevos granos de polvo que volverán de nuevo al ISM mediante los vientos estelares o las explosiones novas y supernovas, cerrando el ciclo de los granos y del gas.

Tanto el ciclo de vida del gas como la evolución típica estelar, están fuertemente ligados al ciclo de vida de los granos. Como vemos, la aparición de los mantos de hielo propicia las reacciones y la producción de nuevos elementos enriqueciendo así la composición del ISM, por ello, vamos a estudiarlos con un poco más de detenimiento.

1.2 Los mantos de hielo

La existencia de los hielos interestelares fue propuesta por Lindblad al sugerir que se podrían producir hielos en el ISM por una acreción aleatoria sobre un núcleo de material carbonoso y silicatos (Lindblad, 1935) (Figura 1.2). Su trabajo fue ampliado por Oort y van de Hulst quienes introdujeron un modelo teórico más complejo para la formación y crecimiento de los hielos (Oort y van de Hulst, 1946).

² Las estrellas Wolf-Rayet (WR) son estrellas masivas que están casi en el final de su ciclo. Se caracterizan por tener una intensa pérdida de material asociada a un fuerte viento estelar.

³ De nuevo, remarcar que las palabras hielo/hielos/helados no se refiere únicamente al agua sólida sino a distintas mezclas de sustancias volátiles congeladas sobre las superficies de los granos. Véase la definición de "hielo" dada en la página 21.

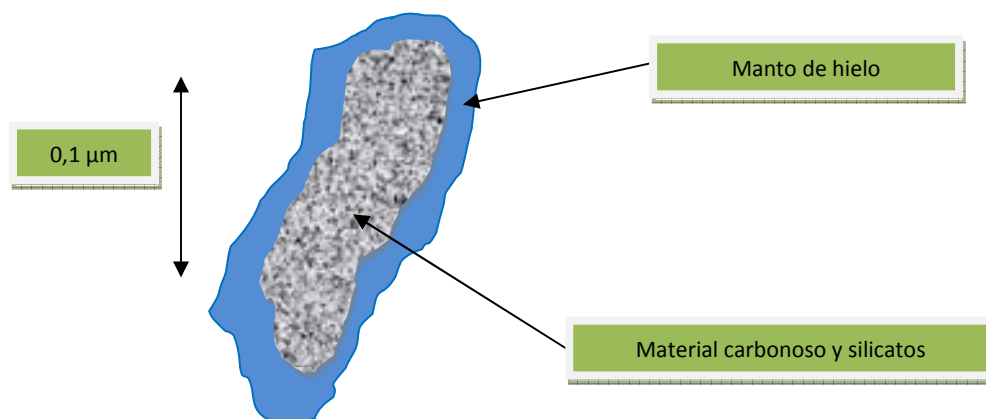


Fig. 1.2. Esquema de un grano de polvo con el núcleo de material carbonoso y silicatos rodeado de un manto de hielo.

Pero la tecnología necesaria para detectar los hielos interestelares no llegaría a manos de los científicos hasta los años sesenta puesto que, la forma usual de detectarlos es mediante el estudio de las bandas de absorción que se observan en el infrarrojo medio ($\lambda = 2\text{--}25 \mu\text{m}$) al obtener los espectros de objetos cuya línea de observación pasa por nubes interestelares densas, debido bien a que el objeto observado está detrás (*field star*) o bien, a que está en el interior de la nube (*embedded star*).

Por tanto, sólo las moléculas con momento son observables en el infrarrojo, con lo que las moléculas diatómicas mononucleares, como O₂ y N₂, no pueden estudiarse mediante la espectroscopia infrarroja directamente, a no ser que se haga cuando estas especies se encuentran junto a otras y se produzcan asimetrías en la molécula, en cuyo caso las transiciones infrarrojas se activan (Ehrenfreund et al., 1992).

El H₂O fue la primera molécula detectada en fase sólida al obtenerse su banda de absorción en 3,1 μm (Gillett y Forrest, 1973). Sin embargo los espectros obtenidos en el laboratorio de hielo de H₂O puro no reproducían exactamente los encontrados observacionalmente en el ISM. Para explicar esta discrepancia se propusieron fundamentalmente dos ideas: que el perfil de la banda observada fuera debida a una mezcla con otras moléculas como, por ejemplo, el NH₃ (Merrill et al., 1976) o que era debido a la presencia de hielo de agua con diferentes estructuras (Léger et al., 1979). La corroboración de la existencia de hielos mezclados de distintas especies se produjo cuando fueron descubiertas más moléculas en estado sólido.

La Tabla 1.2 muestra un listado de moléculas detectadas en estado sólido (hielos) en zonas cercanas a protoestrellas. El H₂O parece ser el constituyente principal y dominante de estos hielos, por lo que normalmente las abundancias de otras moléculas se dan con respecto a la cantidad de hielo de H₂O observado.

Molécula	Abundancia en % (en relación con el hielo de H ₂ O)	Referencia
H ₂ O	100	Gibb et al., 2004
CO ₂	7 - 25	Gibb et al., 2004
CH ₃ OH	2 - 25	Gibb et al., 2004
H ₂ CO	3 - 7	Ehrenfreund et al. 1997
C ₂ H ₆	≤ 0.4	Ehrenfreund et al. 1997
NH ₄ ⁺	3 - 17	Shutte y Khanna, 2003
CO	~ 3 - 50	Gibb et al., 2004
NH ₃	< 10	Gibb et al., 2004
CH ₄	0.9 - 1.9	Ehrenfreund et al., 1997

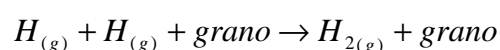
Tabla. 1.2. Principales moléculas detectadas en hielos interestelares en regiones cercanas a protoestrellas

Los modelos químicos de las nubes moleculares (Willacy y Millar, 1998) muestran que todas las moléculas gaseosas, excepto el H₂, han sido eliminadas del gas en un período temporal del orden de 10⁹/n_H años. Esto implica que todas las moléculas presentes en fase gaseosa se depositan en forma de mantos de hielo sobre la superficie de los granos en el período de vida de la nube. El hecho de que se observen todavía en todas las nubes estudiadas, evidenciaría que deben existir mecanismos que los hace sublimar.

Salvo el H₂ y el CO, el resto de moléculas detectadas únicamente pueden formarse en fase sólida por distintos mecanismos, aunque posteriormente pueden pasar a fase gaseosa al sublimar si aumenta la temperatura. Asimismo, una vez sublimadas cualquier especie puede volver a depositarse sobre el grano en forma de hielo si las condiciones son adecuadas.

Sin embargo, como para cada molécula la temperatura crítica necesaria para su depósito sobre el grano es distinta y debido a la existencia de un gradiente de temperaturas en la nube, es de suponer que en distintas regiones de la nube se depositan distintas moléculas con lo cual tendríamos una diferenciación en cuanto a composición en las distintas partes de la nube o también a lo largo de su tiempo de vida. En consecuencia, este hecho debe influir en la estructura y composición del hielo.

La principal función del polvo en el ISM (desde el punto de vista de la fase gaseosa) es proporcionar una superficie catalizadora desde la cual, los átomos de hidrógeno puedan reaccionar para formar H₂ (Hollenbach y Salpeter, 1971), siguiendo la reacción:



Pero también se producen una amplia variedad de especies químicas en las interacciones gas-grano. Algunos modelos teóricos (d'Hendecourt et al., 1985) muestran que la composición de los mantos de hielo depende de la composición del gas donde se encuentren. Así, si la relación H/H₂ es significativa (~0,01–0,1 %) se pueden producir moléculas como H₂O, NH₃ y CH₄ mediante un proceso de hidrogenación del O, N y C atómico respectivamente sobre los granos del polvo. En cambio en los ambientes donde la mayor parte del hidrógeno está en forma molecular, abundan en la fase gaseosa moléculas como CO, O₂ y N₂.

Además, los perfiles observados de las bandas de absorción de algunas moléculas refuerzan la idea de la existencia de, al menos, dos tipos o fases distintas de mantos de hielo (Tielens et al., 1991; Chiar et al., 1994; Chiar et al., 1998): **hielo, o fase, polar** (ricos en H₂O) y **hielo, o fase, apolar** (pobres en H₂O). Aún no está resuelto completamente (Schutte y Greenberg, 1997) el tema de si ambas fases conviven segregadas (modelo capas) en distintas capas heladas superpuestas sobre el mismo grano de polvo, o lo hacen mezcladas (modelo mezcla) sobre el núcleo (ver Figura 1.3).

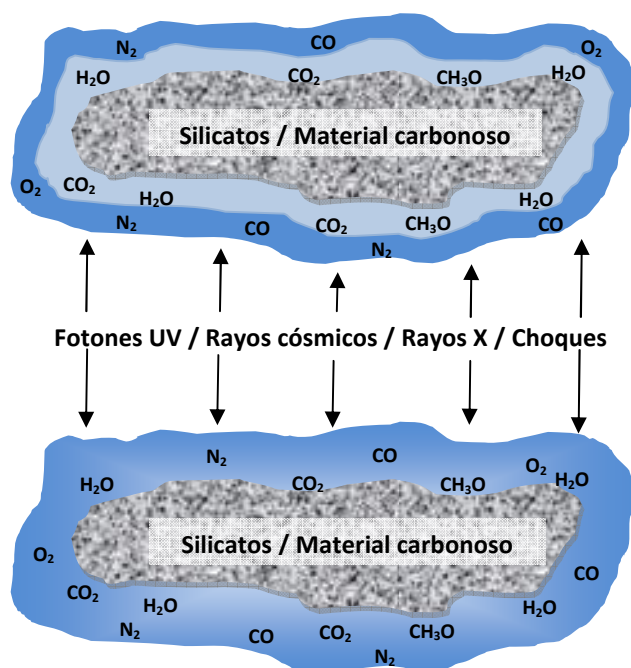


Fig. 1.3. Esquema de dos modelos distintos para explicar la estructura de los mantos de hielo interestelares. Imagen superior: formación segregada de hielos formando capas. Imagen inferior: formación de hielos según el modelo de mezcla. Se indica además las diferentes fuentes energéticas que pueden afectar al hielo.

Los distintos procesos que se pueden producir sobre el grano de polvo interestelar se representan en la Figura 1.4. Cuando un átomo se encuentra con la superficie de un grano, puede unirse a él mediante procesos de enlace químicos (*chemisorption*) o físicos (*physisorption*) alcanzando las posiciones más estables. Además, como el tiempo de permanencia sobre el grano para cada átomo es, normalmente, mayor que el tiempo típico de sublimación (Tielens y Allamandola, 1987), la probabilidad de interacción con otras especies que existan en el grano es alta.

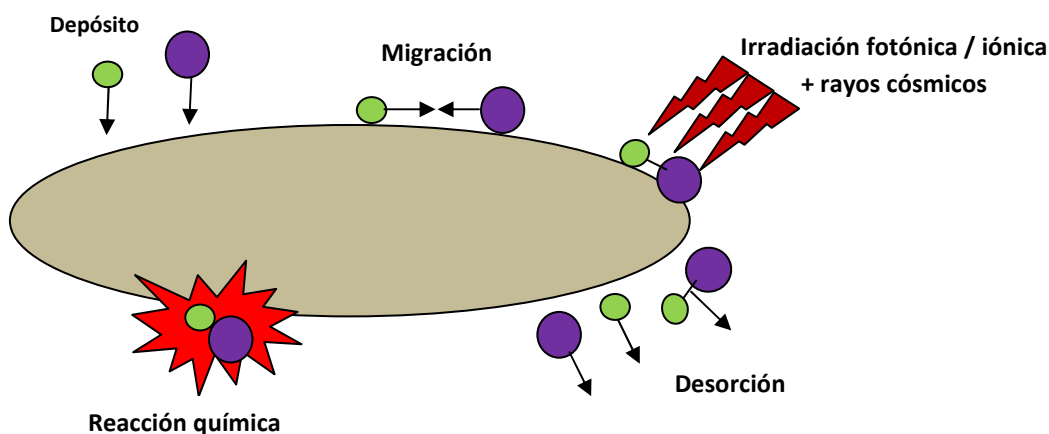


Fig. 1.4. Esquema de los distintos procesos que pueden tener lugar en los granos.

1.3 Hielos en el Sistema Solar

Existen hielos de distintas sustancias en todas partes del SS, desde Mercurio hasta los lugares más alejados de nuestra estrella en la nube de Oort. Algunos cuerpos del SS externo están compuestos casi completamente por hielo, mientras que los internos pueden contener hielo y rocas. El hielo también puede aparecer en forma de casquete polar y puede persistir dentro de los cráteres más fríos y más oscuros en los polos de cuerpos rocosos. La Tabla 1.3, muestra los hielos que se han detectado en el SS.

Planeta	Satélite	Hielos detectados
Mercurio		H ₂ O (¿?)
Tierra	Luna	H ₂ O (¿?)
Marte		CO ₂ , H ₂ O
Júpiter	Io	SO ₂ , H ₂ S, H ₂ O (¿?)
	Europa	H ₂ O, SO ₂ , CO ₂ , H ₂ O ₂
	Ganímedes	H ₂ O, O ₂ , O ₃ , CO ₂
	Calixto	H ₂ O, SO ₂ , CO ₂
Saturno	Mimas	H ₂ O (¿?)
	Enceladus	H ₂ O
	Tetis	H ₂ O
	Dione	H ₂ O, O ₃
	Rhea	H ₂ O, O ₃
	Hyperion	H ₂ O
	Iapetus	H ₂ O
	Titán	C ₂ H ₂ , CH ₄
Urano	Miranda	H ₂ O
	Ariel	H ₂ O, CO ₂
	Umbriel	H ₂ O, CO ₂
	Titania	H ₂ O, CO ₂
	Oberón	H ₂ O
Neptuno	Tritón	N ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O
Planeta enano	Satélite	Hielos detectados
Plutón		N ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ O
	Caronte	H ₂ O

Tabla. 1.3. Hielos detectados en distintos objetos del Sistema Solar. Los interrogantes indican que están pendientes de confirmación⁴.

1.3.1 Hielos permanentes en el Sistema Solar interno

Aunque el SS interno fundamentalmente esté compuesto de silicatos y metales, donde las temperaturas sean suficientemente bajas, los hielos pueden existir en determinados lugares sobre la superficie. Quizá el lugar, a priori, más improbable donde podamos encontrar hielo sea la superficie de Mercurio, donde la cara iluminada por el Sol puede alcanzar temperaturas hasta 700 K. Sin embargo, diferentes observaciones de radar han encontrado cerca de 20 áreas circulares de alta reflectancia cerca de los polos de Mercurio.

⁴ Una revisión más completa puede verse en el libro: Solar System Ices, B. Schmitt, C. de Bergh and M. Festou (eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1998.

Las características de estas observaciones sugieren a algunos investigadores que puedan ser depósitos de hielo de agua o de otro material volátil (Harmon y Slade, 1992; Harmon et al., 1994) que pueden sobrevivir debido a que, como el eje de rotación de Mercurio es de sólo $0,1^\circ$, algunos cráteres situados en los polos pueden ser lo bastante profundos para estar en sombra permanentemente. Los estudios teóricos (realizados a partir de datos de la sonda Mariner 10) predicen que los cráteres típicos de los polos de Mercurio pueden contener zonas que nunca alcancen temperaturas superiores a los 100 K, con lo que el hielo de agua podría ser estable en este ambiente (Ingersoll et al., 1992; Paige et al., 1992).

Mercurio no es el único cuerpo que probablemente tenga áreas permanentemente en oscuridad en sus polos. La Luna también tiene un eje de rotación con un ángulo muy pequeño: $1,5^\circ$; con lo que los numerosos cráteres existentes en los polos pueden ser lo suficientemente fríos como para contener hielos. Los datos de las misiones Clementine y Lunar Prospector⁵ (Nozette et al., 1996) mostraron que el hielo podría existir en cráteres que están permanentemente a oscuras en los polos lunares. Así, los datos de dicha misión sugieren que estos depósitos de hielo de agua pueden estar enterrados a una profundidad 0,5 m y, que posiblemente se extenderían sobre una superficie de unos 1850 km² desde cada uno de los polos (aunque hay incertidumbres significativas con estos números). Como en Mercurio, es probable que el hielo que pueda existir en la Luna tenga su origen en los impactos de cometas y meteoritos.

Uno de los lugares con presencia confirmada de hielo de agua y dióxido de carbono son los polos marcianos (de Pater y Lissauer, 2001). Como ambos tipos de hielos presentan puntos de congelación con valores que están dentro del rango de temperaturas marcianas, pueden presentar cambios estacionales e incluso diarios. Así, cada polo presenta tanto un casquete permanente, como uno estacional que aparece en el invierno y desaparece en el verano marciano. El casquete polar norte tiene un carácter perenne y está compuesto principalmente de hielo de agua y tiene aproximadamente un espesor de 1 km; en cambio, el del sur es más pequeño y está formado principalmente por hielo de dióxido de carbono, con una pequeña porción de hielo de agua (Prockter, 2005).

⁵ Más información sobre estas misiones en las webs: <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/clementine.html> y <http://lunar.arc.nasa.gov/>

1.3.2 Hielos en el Sistema Solar externo

La misión de Galileo de la NASA⁶ proporcionó un gran número de datos sobre las lunas jovianas, permitiendo avanzar considerablemente en su estudio. Así, se determinó que tres de los cuatro grandes satélites de Júpiter –Europa, Ganímedes, y Calisto– contienen hielo de manera abundante, pero con características notablemente distintas. Calisto presenta una superficie con muchos cráteres y cuya superficie parece que ha permanecido inalterada desde su formación. En Ganímedes, aproximadamente un tercio de su superficie es antigua y parece que posea algunas cantidades de hielo de agua sucio, mientras que el resto puede haberse formado durante algún acontecimiento que eliminó la presencia de hielo en esa superficie.

De los tres satélites nombrados anteriormente, Europa presenta una serie de rasgos superficiales que no han sido observados en ninguna otra parte del SS (Shenk et al., 2004). La superficie de Europa está casi completamente cubierta de hielo de agua con algunos minerales hidratados, y muchos rasgos superficiales aparecen coloreados por un material rojizo (ver Figura 1.5). Uno de los resultados más notables de la misión de Galileo fue encontrar pruebas de la existencia de un campo magnético en Europa lo que implica la presencia de una capa conductora, seguramente agua líquida, cerca de su superficie (Greeley et al., 2004).

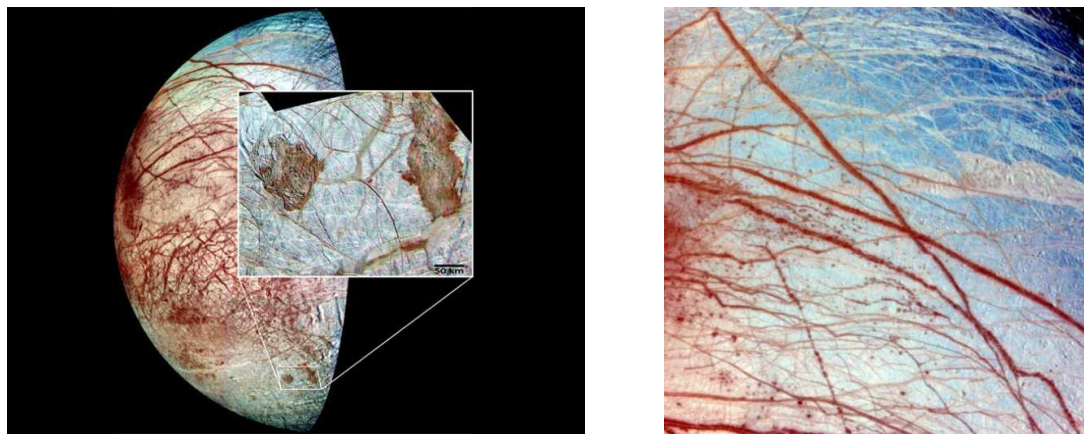


Fig. 1.5. Imágenes de Europa con ampliación de parte de su superficie (izquierda) y detalle de las estructuras rojizas que existen en su superficie (derecha). ©NASA-JPL.

Respecto a los satélites de Saturno, la nave espacial Cassini de la NASA⁷ está actualmente en órbita alrededor de Saturno y ya ha tenido unos encuentros cercanos con algunos de sus satélites después de su paso por los anillos y de la caída de la sonda Huygens en Titán. Los espectros de los otros satélites saturnianos muestran que, excepto Iapetus, están compuestos de hielo de agua (McKinnon, 1999).

⁶ Más información de la misión: www2.jpl.nasa.gov/galileo/

⁷ Más información de la misión en: <http://saturn.jpl.nasa.gov/home/index.cfm>

En cuanto a las lunas de Urano, han sido observadas de cerca sólo por la sonda espacial Voyager 2 en 1986 y mostraron algunas pruebas que, de nuevo, apuntan a la existencia de hielo de agua. Dicha sonda observó también el satélite de Neptuno, Tritón, siendo el único del que se tienen imágenes con suficiente detalle como para distinguir rasgos morfológicos distintos a los cráteres. Tritón está compuesto por roca, material orgánico y hielos volátiles fundamentalmente de N₂, junto a otros componentes minoritarios como hielos de metano y de agua.

Por su parte, el planeta enano Plutón y su luna Caronte han sido observados con detalle (con las limitaciones propias de los instrumentos) mediante telescopios terrestres y con el telescopio espacial Hubble (ver Figura 1.6). Plutón tiene una temperatura superficial de ~40 K y se piensa que está compuesto por una mezcla de hielos y sustancias orgánicas (Lewis, 2004; de Pater y Lissauer, 2001). Hasta el momento, sólo sobre Caronte ha sido observado el hielo de agua.

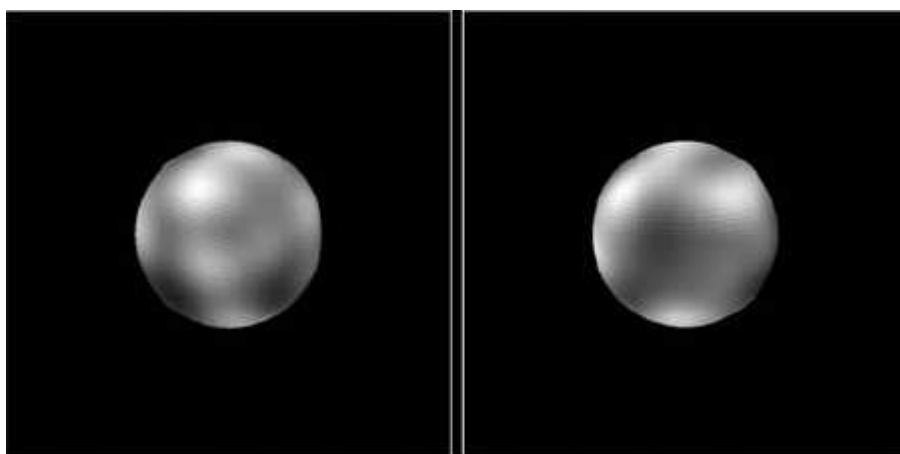


Fig. 1.6. Imágenes de Plutón captadas por el telescopio espacial Hubble. Las regiones brillantes y oscuras se piensa que pueden ser debidas a una migración de hielo. ©A. Stern and M. Buie–NASA–ESA.

Generalmente pensamos en el límite del SS como un lugar situado alrededor de Plutón, pero de hecho la influencia del Sol se extiende casi dos años luz de distancia. En esta distancia, podemos encontrar dos grandes reservas de objetos, formados por material remanente de la primitiva nebulosa solar y que son una fuente de cometas que pasan por el SS interior (de Pater y Lissauer, 2001).

Los cometas se suelen clasificar en dos grandes grupos: los de período corto y los de período largo. Ejemplos típicos de los primeros son el Halley y Encke, cuya periodicidad es menor de 200 años (a veces menor de 20 años), mientras que ejemplos del otro grupo pueden ser los cometas Hale–Bopp y Hyakutake que presentan órbitas de más de 200 años (pudiendo llegar hasta el millón de años).

Los cometas de período largo tienen su fuente en la nube de Oort, una gran envoltura difusa con objetos helados que se supone que rodea a nuestro SS. Los cuerpos dentro de la nube de Oort están débilmente afectados por la gravedad del Sol, pero la influencia de algún objeto externo puede perturbar este equilibrio y hacerlos caer hacia el interior de SS. En cuanto a su temperatura, en las partes más alejadas de la nube de Oort, se estima que pueda llegar a unos 33 K.

En cambio, los cometas de período corto provienen del llamado Cinturón de Kuiper (ver Figura 1.7) situado más allá de la órbita del Neptuno (de ahí el nombre de objetos transneptunianos: TNO). La confirmación observacional de estos TNOs se obtuvo por Jewitt & Luu en 1993 y, desde entonces, el descubrimiento de nuevos TNOs de este tipo de objetos ha aumentado rápidamente. Estos cuerpos, poseen diámetros que van desde varios metros hasta los 2000 kilómetros. Hasta el momento son cuatro los que se han identificado como planetas enanos helados: Plutón, Eris, Makemake y Haumea. Debido a que pasan la mayor parte de su vida a grandes distancias del Sol (> 40 UA) se supone que deben estar formados en gran parte por hielos depositados a partir de la nebulosa presolar, por lo que nos aportan información crucial sobre las condiciones y la composición primigenias del SS. Por todo ello, el estudio de sus propiedades físicas y, en particular, el de sus propiedades superficiales (composición, temperatura, atmósfera...) es un tema de actual interés (Pinilla-Alonso, 2009).

Los cometas están compuestos por una mezcla primitiva (polvo y hielo) que, posiblemente haya permanecido inalterada desde su formación. Por este motivo, son excelentes laboratorios para estudiar la composición de la primitiva nebulosa solar. En cuanto a su composición interior, se piensa, que son un conglomerado de hielo y polvo según el modelo de "bola de nieve sucia" (Whipple, 1950).

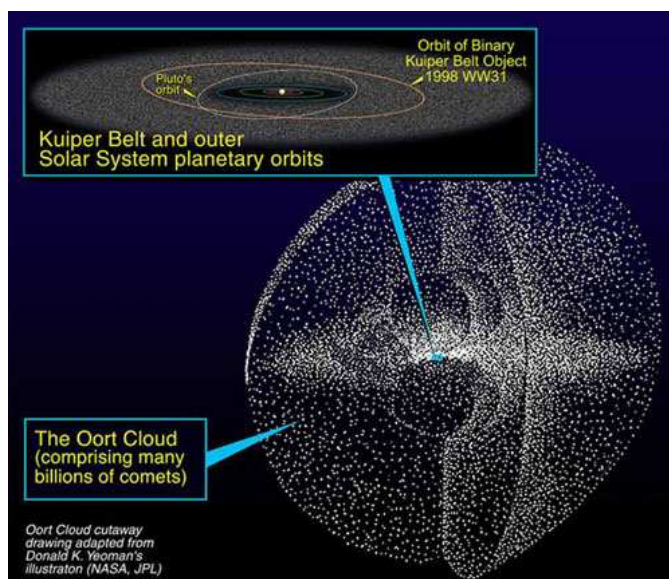


Fig. 1.7. Imagen recreada de la nube de Oort y del cinturón de Kuiper. Tomada de la página de la NASA. ©NASA/JPL

Cuando un cometa se acerca al Sol, parte de su superficie alcanza la temperatura suficiente para que los hielos comiencen a sublimar. Áreas irregulares pueden sublimar más rápido, causando la forma irregular del núcleo. Así, los gases eyectados del hielo y el polvo forman una larga y tenue atmósfera llamada “coma” que al sentir la presión de radiación del Sol y el viento solar, crea dos colas: una de gas siempre opuesta a la dirección del Sol y otra de polvo que va soltando material a lo largo de su trayectoria (que caerán sobre algún planeta o luna si trayectoria atraviesa este “reguero” de material) alrededor del Sol (ver Figura 1.8). Su composición se ha analizado *in situ* por la misión Stardust de la NASA que en junio del 2004 se aproximó hasta 240 km del cometa Wild 2 atravesando su cola, capturando partículas de la misma y tomando fotografías de su núcleo (ver Figura 1.9).

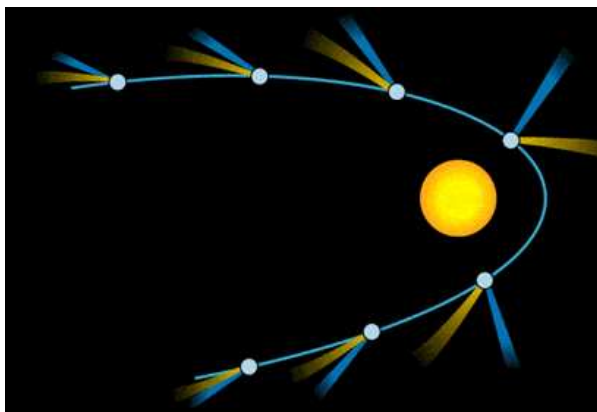


Fig. 1.8. Esquema en el que se muestra la dirección de la cola de gas (en azul) y la de polvo (en amarillo). ©NASA.



Fig. 1.9. Imagen del núcleo del cometa Wild 2 tomada por la cámara de la misión Stardust de la NASA el 2 de enero del 2004 a una distancia de 500 kilómetros con una exposición de 10 milisegundos. Imagen tomada de la página oficial de la misión (<http://stardust.jpl.nasa.gov/home/index.html>).

En cuanto a la cantidad real de hielo que existe en los cometas, se cree que aunque pueda existir alguna cantidad de hielo en su superficie la mayor parte estaría enterrada o enmascarada por el material oscuro de la superficie, ya que en muchos cometas se observan eyecciones de gas (*jets o outburst*), que indican la presencia de sustancias volátiles e hipervolátiles.

Los espectros obtenidos por la misión Deep Impact mostraron pruebas de la existencia de agua sobre el cometa Tempel 1 (ver Figuras 1.10 – 1.11 – 1.12) después de que la nave espacial dejó caer su *impactor* sobre la superficie del cometa (Figura 1.13). Una interpretación de los resultados está todavía en marcha (Mumma et al. 2005) y en esta tesis (Capítulo 4) se abordará una aplicación de los resultados de laboratorio para este tipo de acontecimientos.

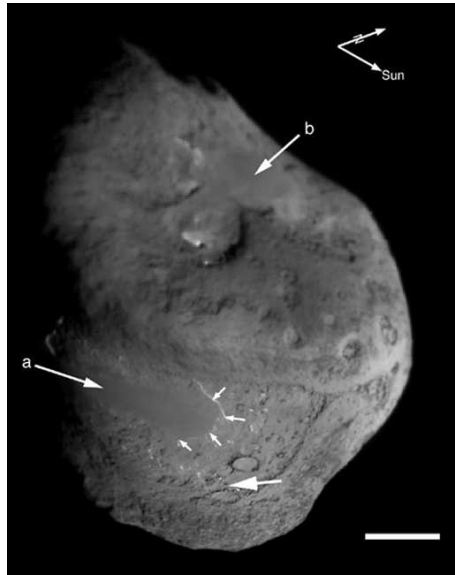


Fig. 1.10. Imagen del cometa Tempel 1 tomada por la misión DI. Las flechas a y b señalan grandes zonas lisas en la superficie. El lugar del impacto se indica con una flecha grande sin etiqueta. Las pequeñas flechas agrupadas señalan un borde escarpado a lo largo de una meseta que se muestra brillante debido al ángulo de iluminación. La barra blanca en la parte inferior derecha representa un 1 km. Las dos flechas en la parte superior derecha indican la dirección que mira al Sol y el Norte celeste. ©NASA/A'Hearn et al., 2005.



Fig. 1.11. Imagen del cometa Tempel 1 tomada por DI donde, resaltado en azul, aparecen tres zonas donde se detectó hielo de agua. ©NASA.

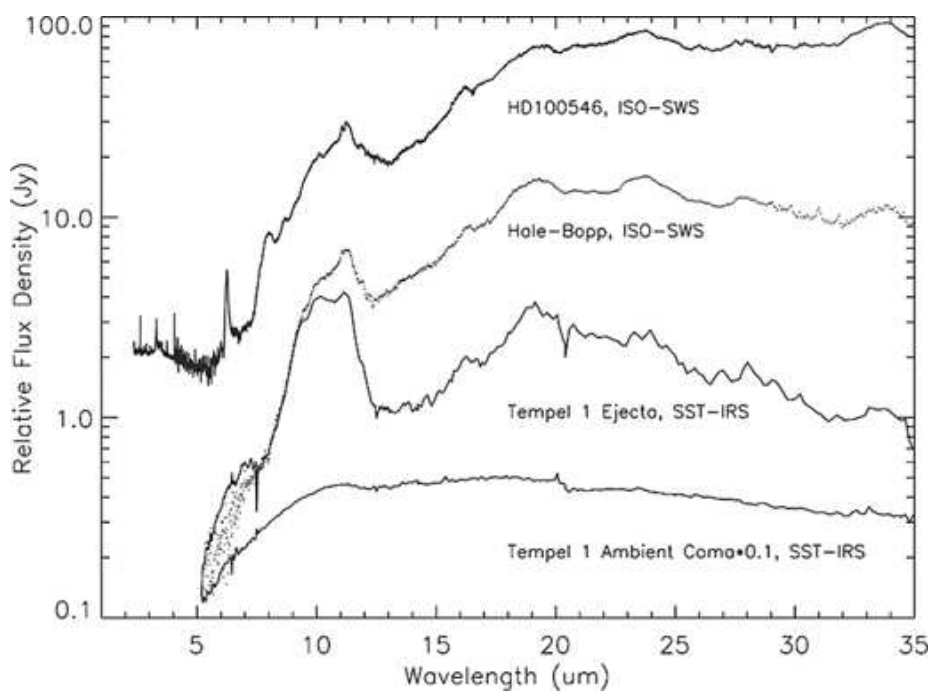


Fig. 1.12. Espectros IR de emisión de varios objetos, de abajo a arriba: espectro de la coma del cometa Tempel 1 tomada por el espectrómetro infrarrojo de Spitzer (IRS) 23 horas antes del impacto; espectro de Tempel 1 tomado por el mismo instrumento 105 minutos después del impacto; espectro del cometa Hale-Bopp tomadas por el Telescopio Espacial Infrarrojo ISO (Crovisier et al. 1997) y espectro del disco de polvo alrededor de la estrella en formación HD100546 tomada por ISO (Malfait et al. 1998). Estos últimos espectros pueden ayudar a una correcta interpretación de las notables diferencias entre los espectros de Tempel 1 antes y después del impacto. ©NASA/ Lisse et al., 2006.

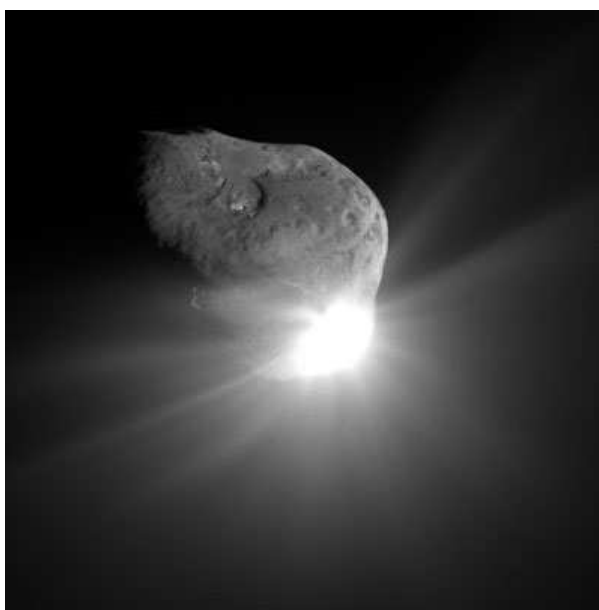


Fig. 1.13. Imagen del impacto de la sonda sobre el cometa Tempel 1, tomada 67 segundos después del choque por la cámara de alta resolución de la nave. ©NASA / JPL-Caltech / UMD

En la Tabla 1.4 se muestra la abundancia (respecto al H₂O) de compuestos observados en dos cometas concretos: Halley y Hyakutake (Mumma, et al., 1993, Mumma, et al., 1996, Brooke, et al., 1996, A'Hearn, et al., 1995)⁸.

Especie	Halley	Hyakutake
H ₂ O	100	100
CH ₄	0,2–1,2	0,7
C ₂ H ₂	0,3–0,9	–
C ₂ H ₆	–	0,4–1,2
CO ₂	3	–
CO	7	6

Tabla 1.4. Abundancias respecto al agua observada en los cometas Halley y Hyakutake.

1.4 Astroquímica

La astroquímica es el puente de unión entre la astronomía y la química. Un aspecto clave de la astroquímica es el uso de complejos modelos computacionales, con los que se obtienen las abundancias químicas de distintos objetos astronómicos en determinadas condiciones. Éstos se usan a la hora de interpretar, principalmente, los datos observacionales.

Una típica cadena de reacciones químicas de aplicación astrofísica puede incluir varios cientos de especies que interactúan en varios miles de reacciones que son casi exclusivamente reacciones tipo dos cuerpos (sin tener en cuenta las reacciones sobre la superficie del grano y el procesamiento fotónico). Por ello, en los últimos años se han desarrollado distintas bases de datos que ayudan a la comprensión de los datos observacionales referidos a las abundancias de determinadas especies químicas.

De las bases de datos utilizadas para fines astroquímicos y que son usadas de manera generalizada por la comunidad científica destacaremos dos: la UMIST⁹ (descrita en el trabajo de Woodall et al., 2007) y la de Ohio¹⁰ (desarrollada por E. Herbst). Aunque se debe mencionar que existen otras más específicas como la de la Universidad de Colonia, CDMS¹¹, que ofrece un catálogo de las frecuencias de transición, desde el radio hasta el IR, para distintas especies atómicas y moleculares que pueden estar presentes en ambientes astrofísicos como el ISM, el medio circunestelar o las atmósferas planetarias (Holger et al. 2005).

⁸ Se puede encontrar más información sobre las moléculas detectadas en ambiente cometario en www.astrochymist.org.

⁹ www.rate99.co.uk

¹⁰ www.physics.ohio-state.edu/~eric/research.html

¹¹ www.astro.uni-koeln.de/site/vorhersagen

La última versión de UMIST contiene datos de más de cuatro mil reacciones en fase gaseosa, incluyendo reacciones ión-molécula, reacciones neutras de intercambio, reacciones de ionización mediante rayos cósmicos, fotólisis UV y reacciones de recombinación. Estos datos provienen de una variedad de fuentes, que incluyen tanto datos experimentales como teóricos. Algunos datos se extrapolan fuera del intervalo para los que se han obtenido (caso, por ejemplo, de la temperatura) y, dada la complejidad de la situación, algunos de ellos deben ser tomados con las debidas precauciones. A pesar de ello, su uso es de gran utilidad, aunque deben ser revisadas continuamente para incorporar los nuevos datos que se obtienen. Por otra parte, la base de datos de Ohio es igualmente amplia en lo que respecta a la química en fase gaseosa y también incluye datos para un modelo de la química de superficie que ha sido desarrollado por Herbst y colaboradores.

Las ecuaciones cinéticas químicas para cada especie se construyen de manera automática a partir de la base de datos. Así, para cada una de ellas se debe especificar distintos parámetros: la densidad del gas, la temperatura, el valor del campo de radiación, la contribución de los rayos cósmicos a la ionización, etc.

Un parámetro importante (y normalmente desconocido) es el factor que da cuenta de la interacción gas/polvo, puesto que éste determinará la disminución o el aumento en la abundancia de una determinada especie en fase gaseosa debido a su formación en forma de hielo sobre los granos de polvo y a su sublimación y posterior eyección al medio cuando se alcanza una temperatura adecuada. Lógicamente, todos estos parámetros están fuertemente acoplados y una pequeña variación en alguno de ellos puede provocar que la abundancia de una determinada especie dada por la integración de las ecuaciones sea incorrecta.

Si bien existen problemas de distinta índole (computacionales, de interpretación, etc.) con estos modelos astroquímicos, su principal complejidad reside en el hecho de la falta de un conocimiento exacto sobre la situación física y química real del escenario astrofísico particular al que se pretende asignar una determinada abundancia. De hecho, normalmente, los valores de los parámetros físicos implicados en los distintos procesos dependen tanto del tiempo como de la posición por lo que la complejidad matemática inherente aumenta cuando se quiere afinar en el resultado.

Algunos de los problemas pendientes en Astroquímica son: cómo implementar un modelo completo de la química en fase gaseosa; cómo construir modelos de interacción gas-grano coherentes, de manera que predigan con exactitud las abundancias detectadas en los mantos de hielo; cómo integrar en ambos tipos de modelos anteriores, la gran heterogeneidad de situaciones y la dependencia de los distintos parámetros que entran en juego tanto con el tiempo, como con el espacio.

Por estas razones, si se quiere mejorar los resultados obtenidos por los modelos astroquímicos, se debe de tener en cuenta distintos factores. Así, por ejemplo, si se realizan cálculos que involucren a la densidad, se debería de tener en cuenta que un hecho confirmado experimentalmente es que tanto la densidad del H₂O (Jenniskens y Blake, 1996), como la del CO₂ (Satorre et al., 2008) varía con la temperatura de depósito: de hecho para el caso del agua (principal molécula detectada), se suele tomar como referencia 1 g/cm³, es decir, su densidad en condiciones atmosféricas; sin embargo, la densidad del agua en condiciones astrofísicas no tiene este valor, sino que puede ser incluso un 40 % menor según varía la temperatura de depósito ($0,62 < \rho_{(H_2O)} < 0,94$ g/cm³, de 10 a 140 K de temperatura de depósito).

Otro claro ejemplo sería el hecho de que la sublimación de una determinada especie puede no ocurrir a la temperatura a la que desorbe la molécula aislada, sino que ésta puede hacerlo a temperaturas superiores cuando dicha especie se encuentra atrapada en la matriz de otro hielo (Luna et al., 2008). Este último aspecto es en el que pretende incidir la presente tesis para el caso de moléculas atrapadas en el hielo del CO₂.

1.5 Importancia astrofísica del hielo de CO₂

El CO₂ es la molécula más abundante en fase sólida después del hielo de agua (veáse la Tabla 1 de Gronkowski, 2007) y ha sido detectado en multitud de ambientes astrofísicos tanto en el ISM como en el SS:

- En el ISM:
La existencia de CO₂ en el hielo interestelar fue inferida por las primeras observaciones detectadas a 15,2 micras (d'Hendencourt y Jourdain 1989). Pero la confirmación llegó con los resultados del telescopio ISO (*Infrared Space Observatory*) que confirmó que el hielo de CO₂ está presente en la línea de observación de distintas estrellas a 4,27 μm (de Graauw et al., 1996, d'Hendencourt et al. 1996, Gürtler et al. 1996, Whittet et al. 1998) y que su abundancia es alta en relación con la del hielo de H₂O (que siempre es mucho más abundante).
- En el SS:
Para una breve revisión de la importancia del dióxido de carbono en muchos objetos de nuestro SS, se puede consultar el trabajo de Bernstein et al. (2005). En general, los espectros de reflexión IR de los objetos del Sistema Solar exterior muestran que el hielo CO₂ existe sobre las superficies sólidas de varios cuerpos en el Sistema Solar:

- en la coma de algunos cometas se supone que existe CO₂ gaseoso que ha sublimado del CO₂ sólido existente en el núcleo junto con otros hielos, aparte del H₂O, como el CH₃OH (Mumma et al., 1993)
- sobre la superficie de Tritón (Cruikshank, 1995);
- en los satélites de Urano: Ariel (Grundy et al., 2003), Umbriel y Titania (Grundy et al., 2006);
- podría estar presente en las superficies heladas de los satélites de Júpiter: Europa, Calisto y Ganímedes (McCord et al., 1997,1998; Hibbits et al., 2000 y 2003);
- estaría presente en los satélites de Saturno (Clark et al., 2005) y (Buratti et al., 2005).
- y, sobre todo, en la superficie de Marte (Aharonson et al., 2004; Haberle et al., 2004) donde es el hielo más abundante y, por tanto, es posible que esta molécula sea la que caracterice las temperaturas de desorción de volátiles en lugar del agua.

Por todo ello, y a la vista de lo expuesto, está justificada la elección de esta molécula en esta tesis para un estudio experimental cuyas conclusiones puedan aportar una contribución a la comprensión de los mecanismos físicoquímicos que tienen lugar en diferentes ambientes astrofísicos.

1.6 Referencias

- Aharonson O., Zuber M.T., Smith D.E., et al., 2004. *Journal Geophysical Research* 109, E05004.
- A'Hearn, M.F., Millis R.L., Schleicher D.G., et al., 1995. *Icarus* 118, 223–270.
- A'Hearn, M.F., Belton, M.J.S., Delamere, W.A., et al., 2005. *Science* 310, 258–264.
- Ball, J.A., Gottlieb, C.A., Lilley, A.E., et al., 1970. *The Astrophysical Journal* 162, L203–L210.
- Bernstein M. P., Cruikshank D. P., Sandford S. A., 2005. *Icarus* 179, 527–534.
- Brooke T.Y., Tokunaga A.T., Weaver H.A., 1996. *Nature* 383, 606–608.
- Buratti, B.J., Cruikshank, D.P., Brown, R.H., et al., 2005. *The Astrophysical Journal* 622, L149–L152.
- Cheung, A.C., Rank, D.M., Townes, C.H., et al., 1968. *Physical Review Letters* 21, 1701–1705.

- Cheung, A.C., Rank, D.M., Townes, C.H., et al., 1969. *Nature* 221, 626–628.
- Chiar, J.E., Adamson, A.J., Kerr, T.H., et al., 1994. *The Astrophysical Journal* 426, 240–248.
- Chiar, J.E., Gerakines, P.A., Whittet, D.C.B., et al., 1998. *The Astrophysical Journal* 498, 716–727.
- Chlewicki, G., 1985, Ph. D thesis, Leiden University, Leiden.
- Clark, R.N., Brown, R., Baines, K., et al., 2005. American Geophysical Union, Fall Meeting, abstract #P22A-02.
- Crovisier, J., Leech, K., Bockelee-Morvan, D., et al., 1997. *Science* 275, 1904–1907.
- Cruikshank D. P., 1995. Technical Report, NASA, Ames Research Moffett Field, CA.
- de Graauw, T., Haser, L.N., Beintema, et al., 1996. *Astronomy & Astrophysics* 315, L49–L54.
- de Pater, I., Lissauer, J., 2001. *Planetary Sciences*, Cambridge University Press. Cambridge.
- d’Hendecourt, L.B., Allamandola, L.J., Greenberg, J.M., 1985. *Astronomy & Astrophysics* 152, 130–150.
- d’Hendecourt, L.B., Jourdain de Muizon, M., 1989. *Astronomy & Astrophysics* 223, L5–L8.
- d’Hendecourt, L.B., Jourdain de Muizon, M., Datois, E., et al., 1996. *Astronomy & Astrophysics* 315, L365–L368.
- Douglas, A., Herzberg, G., 1941. *The Astrophysical Journal* 94, 381.
- Draine, B.T., Lee, H.M., 1984. *The Astrophysical Journal* 285, 89–108.
- Duley, W.W., Williams, D.A., 1981. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 196, 269–274.
- Dunne, L., Morgan, H., Eales, et al., 2004. *New Astronomy Review* 48, 611–614.
- Ehrenfreund, P., Breukers, R., d’Hendecourt, L.B., et al., 1992. *Astronomy & Astrophysics* 260, 431–436.
- Ehrenfreund, P., d’Hendecourt, L., Dartois, E., et al., 1997. *Icarus* 130, 1–15.
- Evans A., 1993, *The Dusty Universe*, ed. Ellis Horwood, Knudsen.
- Ewen, H.I., Purcell, E.M., 1951. *Nature* 168, 356.

- Fan, C.Y., Gloeckler, G., Simpson, J.A., 1966. *Physical Review Letters* 17, 329–333.
- Gibb, E.L., Whittet, D.C.B., Boogert, A.C.A., et al., 2004. *Astrophysical Journal Supplement Series* 151, 35–73.
- Gillett, F.C., Forrest, W.J., 1973. *The Astrophysical Journal* 179, 483–491.
- Greeley, R., Chyba, C.F., Head II, et al., 2004. *Jupiter: The Planet, Satellites and Magnetosphere*, F. Bagnell, T.E. Dowling and W. B. McKinnon (eds.), Cambridge University Press. Cambridge.
- Greenberg J.M., 1979. *Stars and Star System*, ed. B. E. Westerlund. Dordrecht.
- Greenberg J.M., 1982. *Comets*, ed. Wilkening L.L., University of Arizona Press, Tucson.
- Gronkowski P., 2007. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 379, L1–L5.
- Grundy W. M., Young L. A., Young, E. F., 2003. *Icarus* 162, 222–229.
- Grundy W. M., Young L. A., Spencer J. R., et al., 2006. *Icarus* 184, 543–555.
- Gürtler, J., Henning, T., Koempe, C., et al., 1996. *Astronomy & Astrophysics* 315, L189–L192.
- Haberle R.M., Mattingly B., Titus, T.N., 2004. *Geophysical Research Letters* 31, L05702.
- Harmon, J.K., Slade, M. A., 1992. *Science* 258, 640–644.
- Harmon, J.K., Slade, M.A., Velez, R.A., et al., 1994. *Nature* 369, 213–216.
- Hibbitts, C.A., McCord, T.B., Hansen, G.B., 2000. *Journal of Geophysical Research* 105, 22541–22558.
- Hibbitts, C.A., Pappalardo, R.T., Hansen, G.B., et al., 2003. *Journal of Geophysical Research* 108, 5036.
- Holger, S.P., Müller, F.S., Jürgen, S., et al., 2005. *Journal of Molecular Structure* 742, 215–227.
- Hollenbach, D., Salpeter, E.E., 1971. *The Astrophysical Journal* 163, 155–164.
- Ingersoll, A.P., Svitek, T., Murray, B. C., 1992. *Icarus* 100, 40–47.
- Jenniskens, P., Blake, D.F., 1996. *The Astrophysical Journal* 473, 1104.
- Jewitt, D., & Luu, J. 1993. *Nature* 362, 730–732.
- Jones, A.P., Williams, D. A., 1987. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 224, 473–479.

- Léger, A., Klein, J., de Cheveigne, S., et al., 1979. *Astronomy & Astrophysics* 79, 256–259.
- Lewis, J., 2004. *Physics and Chemistry of the Solar System*, Academic Press, San Diego, CA.
- Li, A., Greenberg, J.M., 2002. In dust we trust: an overview of observations and theories of interstellar dust. *Solid State Astrochemistry*. Ed. V. Pirronello & J. Krelowski, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Lindblad, B., 1935. *Nature* 135, 133–135.
- Lisse, C.M. VanCleve, J., Adams, A.C., et al., 2006. *Science* 313, 635–640.
- Luna, R.; Millán, C.; Domingo, M.; et al., 2008. *Astrophysics and Space Science* 314, 113–119.
- Malfait, K., Waelkens, C., Waters, L.B.F.M., et al., 1998. *Astronomy & Astrophysics* 332, L25–L28.
- Mathis, J.S., Rumpl. W., Nordsieck, K.H., 1977. *The Astrophysical Journal* 217, 425–433.
- McCord T. B., Carlson R. W., Smithe W. D., 1997, *Science*, 278, 271–275.
- McKellar, A., 1940. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* 52, 307, 187–192.
- McKinnon, W.B., 1999. *The New Solar System*, J. Kelly Beatty, C. Collins Peterson, and A. Chaikin (eds.), Cambridge University Press. Cambridge.
- Merrill, K. M., Russell, R.W., Soifer, B.T., 1976. *The Astrophysical Journal* 207, 763–769.
- Mumma M.J., Weissman P.R., Stern S.A., 1993. *Protostars and Planets III*, eds. Levy E.H., Lunine J.I., University of Arizona Press. Tucson.
- Mumma M.J., Hoban, S., Reuter, D.C, et al., 1996. *American Astronomical Society, 25th DPS Meeting, #14.10. Bulletin of the American Astronomical Society* 25, 1065.
- Mumma, M.J., Disanti, M.A., Magee–Sauer, K., et al., 2005. *Science* 310, 270–274.
- Nozette, S., Lichtenberg, C.L., Spudis, P., et al., 1996. *Science* 274, 1495–1498.
- Oort, J.H., van de Hulst, H.C., 1946. *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands*, 10, 187–204.
- Paige, D.A., Wood, S.E., Vasavada, A. R., 1992. *Science* 258, 643–646.

- Pinilla Alonso, N., 2009. Ph. D. thesis. Instituto Astrofísico de Canarias. Tenerife.
- Prockter, L.M., 2005. Johns Hopkins APL Technical Digest 26, 175–188.
- Satorre, M.Á., Domingo, M., Millán, C., et al., 2008. Planetary and Space Science 56, 1748–1752.
- Schenk, P.M., Chapman, C.R., Zahnle, K., et al., 2004. Jupiter: The Planet, Satellites and Magnetosphere, F. Bagnell, T.E. Dowling, and W.B. McKinnon (eds.), Cambridge University Press. Cambridge.
- Schutte, W.A., Greenberg, J.M., 1997. Astronomy & Astrophysics 317, L43–L46.
- Schutte, W.A., Khanna, R.K., 2003. Astronomy & Astrophysics 398, 1049–1062.
- Snyder, L.E., Buhl, D., Zuckerman, B., 1969. Physical Review Letters 22, 679–681.
- Snyder, L.E., Buhl, D., 1971. The Astrophysical Journal 162, L47–L52.
- Swings, P., Rosenfeld, L. 1937. The Astrophysical Journal, 86, 483–486.
- Tielens, A.G.G.M., Allamandola, L.J., 1987. Interstellar Processes: proceedings of the Symposium, 397–464, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht.
- Tielens, A.G.G.M., Tokunaga, A.T., Geballe, T.R., et al., 1991. The Astrophysical Journal 381, 181–199.
- Tielens, A.G.G.M., Wooden, D.H., Allamandola, L.J., et al., 1996. The Astrophysical Journal 461, 210–222.
- Tielens, A.G.G.M., 2005. The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium, Cambridge University Press, Cambridge.
- Turner, B.E., 1971. The Astrophysical Journal 163, L35–L39.
- Watson W. D., 1975, Atomic and molecular physics and the interstellar matter, ed. Bailian R., North Holland Publ. Co., Amsterdam.
- Whipple, F.L., 1950. The Astronomical Journal 55, 83.
- Whittet, D.C.B., Gerakines, P.A., Tielens, A.G.G.M., et al., 1998. The Astrophysical Journal 498, L159–L163.
- Willacy, K., Millar, T.J., 1998. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society 298, 562–568.
- Wilson, R.W., Jefferts, K.B., Penzias, A.A., 1970. The Astrophysical Journal 161, L43–L44.

Woodall, J., Agúndez, M., Markwick-Kemper, A. J., et al., 2007. *Astronomy & Astrophysics* 466, 1197–1204.

Capítulo 2

Configuración y procedimiento experimental

RESUMEN

Este capítulo se dedicará a introducir las técnicas de vacío y de criogenia empleadas y a describir el aparato experimental utilizado en los experimentos. También se detallará tanto la configuración y el procedimiento experimental seguido, como los cálculos usados para la obtención de las magnitudes de interés.

ÍNDICE

2.1 Introducción	52
2.2 Introducción a las técnicas de vacío	53
2.2.1 Conceptos generales	54
2.2.2 Bombas de vacío	55
2.2.3 Sensores de presión	58
2.3 Introducción a las técnicas criogénicas	60
2.4 Descripción del aparato experimental	63
2.4.1 Cámara de alto vacío	63
2.4.2 Precámara	65
2.4.3 Controlador de temperatura	67
2.4.4 Microbalanza de cristal de cuarzo	68
2.4.5 Sistema de interferometría láser de doble ángulo	68
2.4.6 Espectroscopio de masas	69
2.5 Descripción de la configuración y del procedimiento experimental empleados	71
2.5.1 Configuración experimental	71
2.5.2 Procedimiento experimental	72
2.6 Técnicas experimentales empleadas	74
2.6.1 Obtención del índice de refracción y del espesor del depósito	74
2.6.2 Obtención de la variación de la masa por unidad de área	79
2.6.3 Obtención de la densidad del depósito	83
2.6.4 Obtención de la composición de los gases de la cámara	83
2.7 Referencias	84

2.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se ha descrito la existencia de hielos¹ en distintos ambientes astrofísicos y también se ha comentado la importancia que tiene su estudio para contribuir a la comprensión de los procesos que tienen lugar en dichos escenarios. En la actualidad existen distintas técnicas mediante las que podemos estudiar los hielos: la observación directa con instrumentos terrestres o espaciales (astrofísica observacional); el desarrollo teórico sobre su formación y su evolución (astrofísica teórica); las simulaciones por ordenador (astrofísica computacional); y, la que se utilizará en esta tesis, el trabajo de laboratorio (astrofísica experimental).

En la astrofísica experimental, un procedimiento habitual para analizar las características de los hielos de interés astrofísico, es realizar experimentos en cámaras especiales donde se introduce un gas (o una mezcla de gases) que se deposita en forma de hielo al entrar en contacto con un substrato a baja temperatura (~10 K) bajo condiciones de alto vacío (*high vacuum* HV) o ultra-alto vacío (*ultrahigh vacuum* UHV)². Cuando se prepara un experimento que simula un escenario particular, a este depósito se le llama “análogo” y se analiza mediante distintas técnicas antes, durante y después de las eventuales alteraciones producidas, por ejemplo, por variaciones de temperatura. La elección del gas, del espesor del depósito y del procesamiento energético se realiza en función del equivalente astrofísico que se quiera simular.

El objetivo es caracterizar el hielo de interés astrofísico, evidenciar sus propiedades intrínsecas y estudiar su posible dependencia de otros parámetros. Lógicamente, no es posible reproducir en el laboratorio con exactitud las condiciones reales del hielo en cuanto a su composición, presión, temperatura, densidad, etc. Además, la escala de tiempo en la que se desarrollan los fenómenos astrofísicos es extremadamente más larga que la de cualquier posible experimento de laboratorio, por lo que la extrapolación de los resultados de laboratorio al análisis astrofísico está limitada a todos aquellos parámetros que no dependan de la velocidad del proceso que los ha determinado. A pesar de las limitaciones, los resultados experimentales son cruciales, si logran reproducir los efectos de un determinado proceso en el espacio, para conocer las características físicas del material existente.

En la actualidad, el Laboratorio de Astrofísica Experimental de Alcoy (Satorre et al. 2006) trabaja en condiciones de HV y, a similitud de la mayoría de laboratorios³, presenta los siguientes componentes básicos:

¹ De nuevo remarcamos la definición de hielo en este contexto dada anteriormente: “Sólido compuesto de moléculas que en condiciones estándar se encuentran en forma líquida o gaseosa”.

² Ver Tabla 2.2 de la página 54.

³ Las características de estos laboratorios pueden consultarse en las siguientes páginas web:
<http://www.strw.leidenuniv.nl/research/laboratory.php?node=207>

- Una cámara de HV en la que es posible variar la presión (desde valores de presión atmosférica hasta 10⁻⁷ mbar).
- Un controlador de la temperatura que nos permite variar (o fijar) su valor desde 10 K hasta temperatura ambiente.
- Otra cámara de vacío (desde ahora precámara) donde se prepara el gas (o los gases si se desea realizar una mezcla) que pasará a la cámara de HV a presiones del orden de decenas de mbar.
- Diferentes componentes según la técnica experimental utilizada para analizar el depósito. En nuestro caso:
 - Una microbalanza de cristal de cuarzo (QCMB), para medir la variación de masa por unidad de área;
 - Un sistema de interferometría láser de doble ángulo, para obtener el espesor y el índice de refracción del hielo depositado;
 - Un espectrómetro de masas (QMS), para conocer la composición química de los gases presentes en la cámara.

2.2 INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS DE VACÍO

El estudio de los hielos de interés astrofísico requiere, como hemos visto, del uso de vacío. Por tanto, es importante conocer algunos conceptos básicos sobre el tema⁴, centrándonos solamente en aquellos equipos que serán utilizados en nuestro dispositivo experimental. Con este enfoque, consideraremos un sistema de vacío aquel que está compuesto por tres componentes fundamentales:

- Una cámara de HV.
- Bombas de vacío: mediante las cuales se extraerán los gases que existen en la cámara de HV disminuyendo consecuentemente la presión en la misma.
- Sensores de vacío: que nos permiten conocer el valor de la presión y, por tanto, el grado de vacío alcanzado.

<http://www-691.gsfc.nasa.gov/index.html>

<http://web.ct.astro.it/weblab/>

<http://www.virginia.edu/ep/LASP/LASP.html>

<http://www.astrochem.org>

http://www.oacn.inaf.it/oacweb/oacweb_ricerca/ricerca_astro.php?var=3

<http://www.ias.u-psud.fr>

<http://www.ifa.hawaii.edu/UHNAI/collaborators.htm>

<http://cab.inta.es/>

⁴ Un buen manual sobre este tema es "Fundations of Vacuum Science and Technology", editado por James M. Lafferty y publicado por John Wiley & Sons, Inc. 1998. ISBN: 0-471-17593-5.

2.2.1 Conceptos generales

Si se tiene un gas ideal encerrado en una cámara, a temperatura constante, las moléculas gaseosas ejercen una presión como consecuencia de los choques entre ellas y las paredes de la cámara que las contiene; el valor cuadrático de la velocidad con que se mueven es proporcional a la temperatura del ambiente que las encierra. La presión dentro de una cámara, de un volumen determinado, es proporcional al número de partículas gaseosas por unidad de volumen (n) que se encuentran dentro de la misma. A temperatura (T) constante, la presión (P) puede expresarse según la teoría cinética de los gases ($P = nkT$) donde k es la constante de Boltzmann.

Aunque la unidad de la presión en el sistema internacional es el Pascal, tradicionalmente se utilizan otras unidades como: atm (atmósfera), torr (torricelli) y mbar (milibar). Las relaciones entre estas unidades se dan en la Tabla 2.1.

	Pa	mbar	Torr	atm
Pa	1	$1 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$
mbar	$1 \cdot 10^{-2}$	1	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$
Torr	133	1,33	1	$1,33 \cdot 10^{-3}$
atm	101,30	1013	760	1

Tabla. 2.1. Relaciones entre distintas unidades usadas habitualmente para medir la presión.

Atendiendo al valor de la presión, existe una clasificación (cuyos límites no están completamente definidos) de las distintas regiones de vacío (ver Tabla 2.2).

Vacío bajo o tosco (RV = <i>rough vacuum</i>)	Desde presión ambiental hasta 1 mbar.
Vacío medio (MV = <i>medium vacuum</i>)	Desde 1 a 10^{-3} mbar.
Alto vacío (HV = <i>high vacuum</i>)	Desde 10^{-3} a 10^{-7} mbar.
Ultra-alto vacío (UHV = <i>ultra high vacuum</i>)	Menor que 10^{-7} mbar.

Tabla. 2.2. Clasificación de los distintos regímenes de trabajo según el valor de la presión.

Por otra parte el camino libre medio de las moléculas gaseosas (λ), definido como la distancia media recorrida por una molécula de un gas que se mueve en una determinada dirección antes de chocar con otra molécula, depende de la naturaleza del gas, de la temperatura (T) y su presión (P), según la relación:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\xi^2 P}$$

Donde ξ es el diámetro de la molécula considerada y k es la constante de Boltzman. Esta expresión nos dice que a temperatura constante, el producto del camino libre medio y de la presión es constante para cada tipo de gas. En la Tabla 2.3 se dan algunos ejemplos del producto $\lambda \cdot P$ (cm · mbar) a 298 K para diferentes sustancias.

He	O ₂	H ₂ O	Etanol	H ₂	N ₂	CO ₂	Aire
18 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻³	4 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	12 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻³	4 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻³

Tabla. 2.3. Valores aproximados para el camino libre medio (cm · mbar) para algunas moléculas.

Vemos que en el caso del CO₂, con presiones del orden 10⁻⁷ mbar el camino libre medio sería de 400 m, lo que significa que, en condiciones de HV, las moléculas chocan primero con las paredes de la cámara antes que entre ellas.

El valor de λ nos determina el tipo de flujo gaseoso con el que estamos trabajando. Así si llamamos “d” al diámetro del contenedor, tenemos distintos regímenes:

- 1.–Flujo viscoso: Típico de la región de vacío bajo. En este flujo $\lambda \ll d$.
 - 1.a.–Flujo turbulento: domina un movimiento desordenado y con remolinos.
 - 1.b.–Flujo laminar: deslizamiento de capas gaseosas entre sí.
- 2.–Flujo Knudsen: Vacío medio. Transición del flujo laminar al molecular. $\lambda \sim d$.
- 3.–Flujo molecular: Alto y ultra–alto vacío. $\lambda > d$.

2.2.2 Bombas de vacío

Para obtener presiones menores que la atmosférica se utilizan las llamadas bombas de vacío. Existe una gran diversidad de bombas de vacío que pueden clasificarse bien según el principio con el que operan; o bien, según el rango de vacío con el que trabajan con efectividad dependiendo del régimen que se tenga (Figura 2.1).

Por el orden de intervención en régimen de trabajo, las bombas se clasifican en:

a) Bomba de vacío preliminar (hasta 10⁻³ mbar – flujo viscoso): son bombas de desplazamiento positivo o mecánicas que transportan el gas con la ayuda de paletas, pistones y otros dispositivos y lo expulsan a la atmósfera. Se utilizan para alcanzar un vacío primario antes de activar otro tipo de bombas que consiguen un vacío inferior. Ejemplo: bombas mecánicas o rotativas.

En la Figura 2.2 se muestra un esquema de este tipo de bomba. La misma consta de un estator o cuerpo externo, en cuyo interior se encuentra un par de paletas que giran por la acción de un rotor y que están siempre en contacto con las paredes de la bomba. Al girar excéntricamente el cilindro interior, el gas es “aspirado” del recinto donde se hace el vacío; a continuación se comprime con la disminución de volumen entre el cilindro móvil y el estator fijo y, finalmente, se expulsa a la atmósfera.

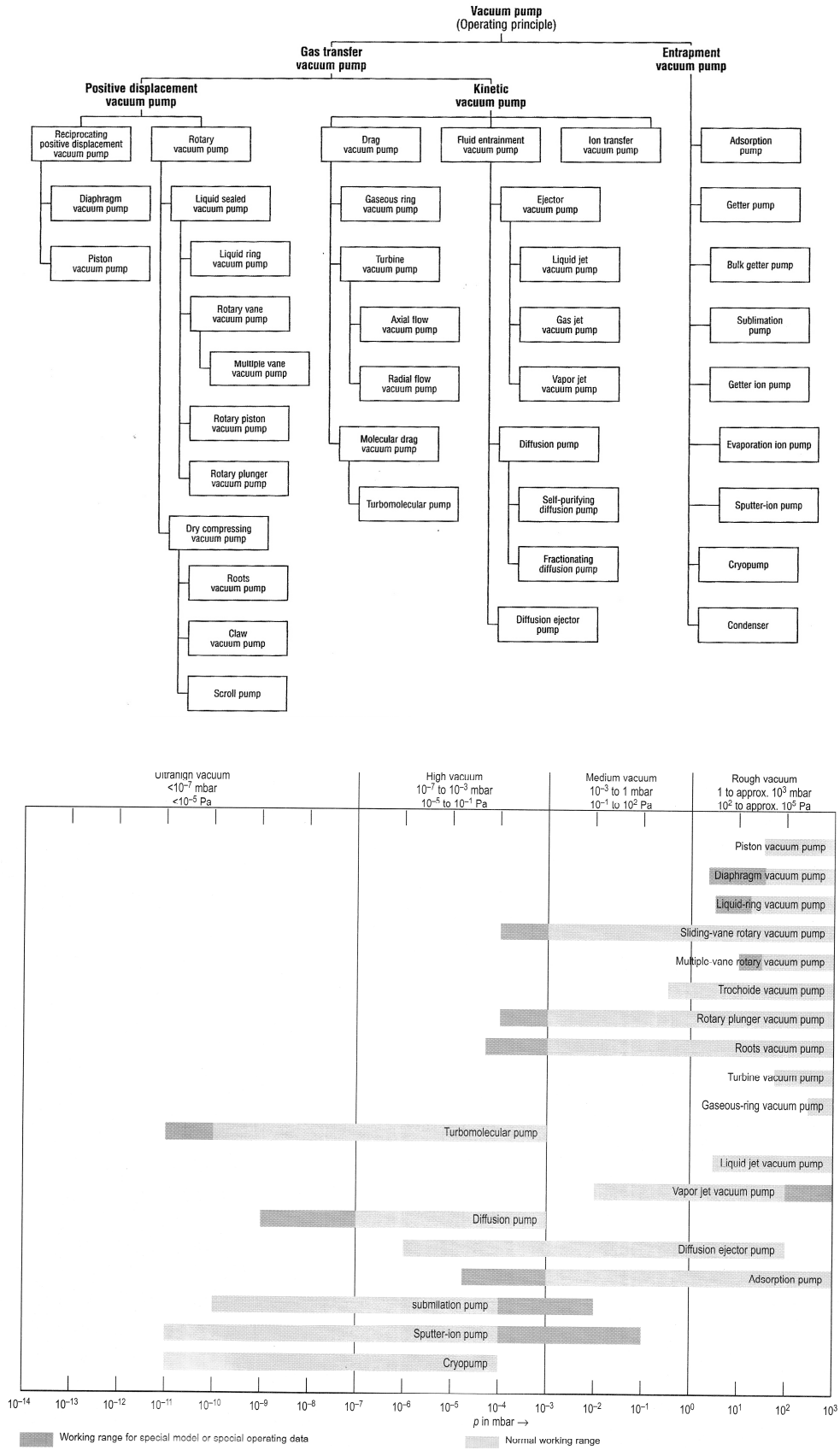


Figura 2.1. Clasificación de las bombas de vacío según el principio con el que operan (arriba) o según el rango de vacío en el que se utilizan (abajo). (Fuente: Umrath, W. et al., 2000).

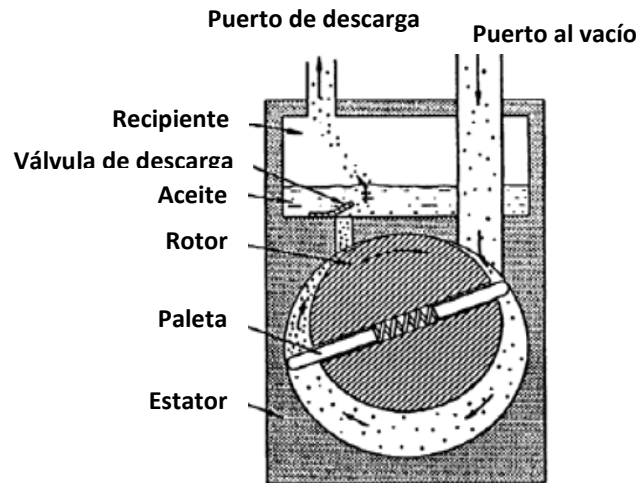


Figura 2.2. Esquema de las distintas partes de una bomba rotativa.
(Fuente: Umrath, W. et al., 2000).

b) Bombas de vacío elevado ($< 10^{-3}$ mbar – flujo molecular): son bombas de arrastre molecular. Ejemplo: bomba turbomolecular, de difusión y criobomba.

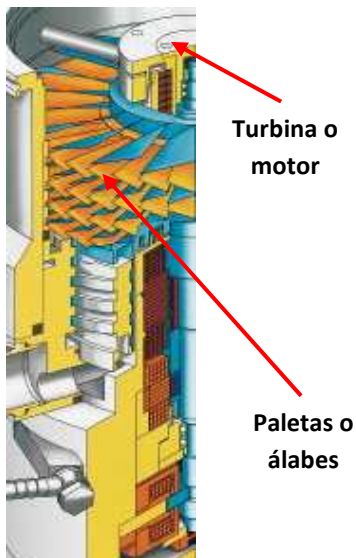


Figura 2.3. Esquema de una bomba turbomolecular. (Serra, 2009).

Una bomba turbomolecular está constituida por una turbina o motor con álabes o paletas que se mueven a unas 60.000 r.p.m. mediante un rotor (Figura 2.3). Su funcionamiento se basa en la velocidad direccional suministrada a las moléculas del gas a succionar a consecuencia de los choques producidos en las paletas en movimiento.

El objetivo de los álabes rotantes de la turbina es modificar la trayectoria de las moléculas de gas, para lograr un flujo macroscópico en la dirección de bombeo (o sea, hacia afuera de la cámara de vacío). Se trata de conseguir que el movimiento de las moléculas no sea aleatorio, sino que exista una tendencia a moverse en una dirección en particular.

Otro tipo de bombas de vacío elevado serían los criostatos que actúan como si fueran criobombas. Éstos utilizan el hecho de que al tener en un volumen cerrado, por ejemplo en una cámara de vacío, una superficie a muy baja temperatura (algunas decenas de grados Kelvin), sobre ésta se deposita parte de las moléculas existentes en dicho volumen. Este “*pumping effect*” tiene como resultado final, que cierto número de moléculas han sido eliminadas del ambiente, con lo que la presión de la cámara disminuye.

2.2.3 Sensores de presión

Para medir el vacío en un sistema se utilizan dispositivos en los que se hace uso de alguna propiedad que varíe con la presión del gas. De nuevo, existe una gran variedad de sensores según el rango de presión donde operan con eficiencia (Figura 2.4).

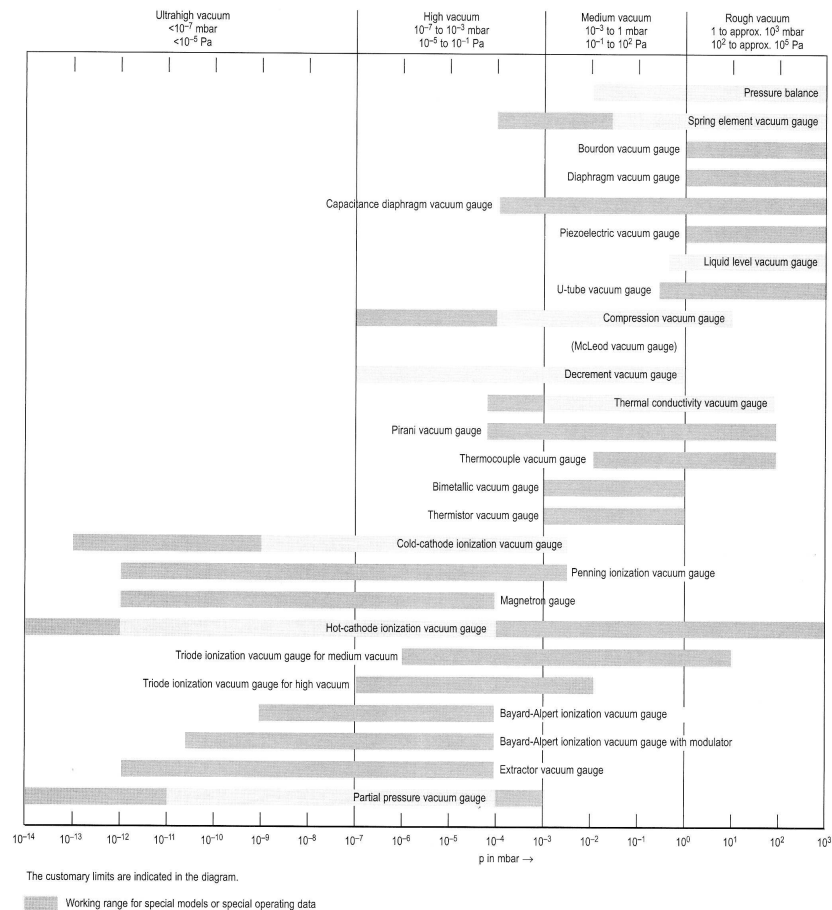


Figura 2.4. Clasificación de los sensores de vacío según el rango de vacío en el que operan (Fuente: Umrath, W., et al., 2000).

Otro factor importante es si existe o no, dependencia entre la presión que miden y el tipo de gas. Atendiendo a este hecho, se tienen dos tipos de sensores:

- **Directos:** son aquellos que, por definición, miden la presión como la fuerza que actúa en una unidad de área. De acuerdo con la teoría cinética de los gases, esta fuerza depende sólo del número de moléculas por unidad de volumen y de la temperatura pero no de su masa molar. Por tanto su medida es independiente del tipo de gas. Entre ellos destacaremos los sensores capacitivos que consisten en un diafragma muy fino que forma parte de la pared del sistema de vacío. Cuando varía la presión, la posición del diafragma cambia respecto de una placa fija enfrentada a la anterior formando, por tanto, un condensador variable cuya capacidad varía con la presión.

- Indirectos: son aquellos en los que la presión se determina mediante la dependencia de la densidad volumétrica del gas con alguna propiedad intrínseca del mismo: conductividad térmica, probabilidad de ionización, conductividad eléctrica, etc. Estas propiedades dependen de la masa molar, por lo que la medida de la presión depende del tipo de gas. De este tipo son, por ejemplo, los fundamentados en la medida de:

- La conductividad térmica: se basan en el cambio de resistencia de un filamento con la temperatura y, por tanto, con la presión. Pertenece a esta familia el medidor Pirani, en el que se mide la temperatura de un filamento sensor (de 0,5 mm de diámetro) hecho de un metal con alto coeficiente de variación de la resistencia con la temperatura.

En el Pirani, el filamento se introduce en una ampolla que está abierta para conectarse a la presión, configurando, junto a otras resistencias un puente de Wheatstone (ver Figura 2.5). Al disminuir la presión aumenta la temperatura del filamento, con lo que aumenta su resistencia, desequilibrando el puente de Wheatstone. Cambiando el valor de la resistencia variable para equilibrar el puente, se puede conocer el valor de la presión en el sistema de vacío.

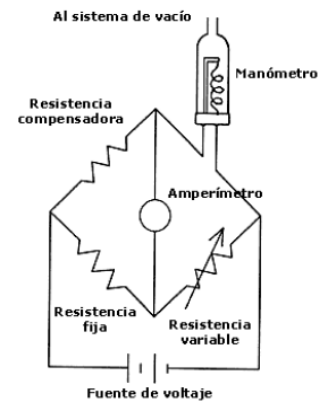


Fig. 2.5. Esquema de los distintos elementos de un sensor Pirani. (Serra, 2009).

- La ionización: Se basan en la ionización de las moléculas del gas cuya presión queremos medir. En este grupo se encuentran el cátodo frío (Penning) y el cátodo caliente (Bayard–Alpert). En nuestro caso vamos a tratar con más detenimiento éste último debido a que es el que utilizamos en nuestro laboratorio (Figura 2.6).

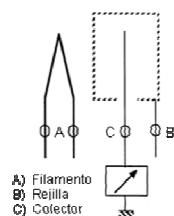


Fig. 2.6. Izquierda: esquema de un sensor tipo Bayard–Alpert. Derecha: fotografía de dichos elementos. (Serra, 2009).

Consta de un filamento de material termoiónico (A) que es calentado óhmicamente y que actúa como cátodo; una rejilla (B) conectada a un potencial alto que funciona como ánodo y un colector de cargas positivas (C). Su funcionamiento se basa en que el calentamiento del filamento termoiónico libera electrones que son acelerados por la diferencia de potencial existente hacia la rejilla (mantenida a un potencial V_+). Éstos difícilmente chocan contra ella debido a su pequeña superficie y, en lugar de ello, oscilan varias veces a su alrededor hasta chocar finalmente con ella. En ese tiempo producen la ionización de algunas de las moléculas de gas de la zona interior que son recogidas por un colector que está mantenido a un potencial V_- , dando lugar en el colector a una corriente positiva mensurable. Evidentemente dicha corriente está relacionada, entre otros parámetros, con la presión en la zona, ya que al aumentar la presión (y por tanto el número de moléculas en la zona) aumentará la probabilidad de que cada electrón forme un ion.

En nuestro caso, disponemos de un sensor que combina un Pirani y un Bayard-Alpert, actuando uno u otro automáticamente cuando las condiciones de presión son las adecuadas.

2.3. INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS CRIOGÉNICAS

Las temperaturas criogénicas se consiguen mediante dispositivos denominados criostatos. Existen diferentes tipos de criostatos, siendo el refrigerador criogénico usado el que establece la diferencia. En nuestro caso utilizamos un criostato de ciclo cerrado de helio.

Para conseguir estas bajas temperaturas los criostatos realizan distintos ciclos termodinámicos, siendo el ciclo de Gifford-McMahon el que más se ha desarrollado. En la Figura 2.7 puede verse una fotografía de los distintos elementos que forman el criostato de ciclo cerrado de He tipo “cold-head” de dos etapas que es el que utilizaremos en nuestra disposición experimental. Este tipo de criostato consiste en dos etapas de compresión refrigeradoras que siguen, como hemos dicho, un ciclo de Gifford-McMahon (Gifford y McMahon, 1959). Se trata de un proceso análogo al que emplean los frigoríficos comunes: un fluido a una temperatura inicial es comprimido; el calor de compresión se extrae mediante intercambiadores de calor refrigerados por aire, y el fluido es expandido lo cual produce una bajada de la temperatura. Las dos etapas están conectadas en serie, consiguiéndose reducir la temperatura del hielo hasta unos 35 K en la primera y unos 10 K al final de la segunda. En la Figura 2.8 se muestra un esquema del diseño de nuestro criostato “cold-head” de dos etapas.

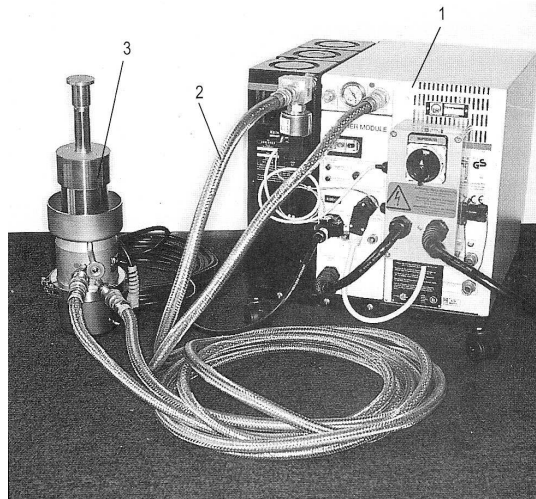


Fig. 2.7. Fotografía de los distintos elementos que forman un criostato de ciclo cerrado de He tipo "cold-head" de dos etapas: una unidad compresora (1), que está unida por unas líneas flexibles de presión (2) a la criobomba (3). (Fuente: Umrath, W. et al., 2000).

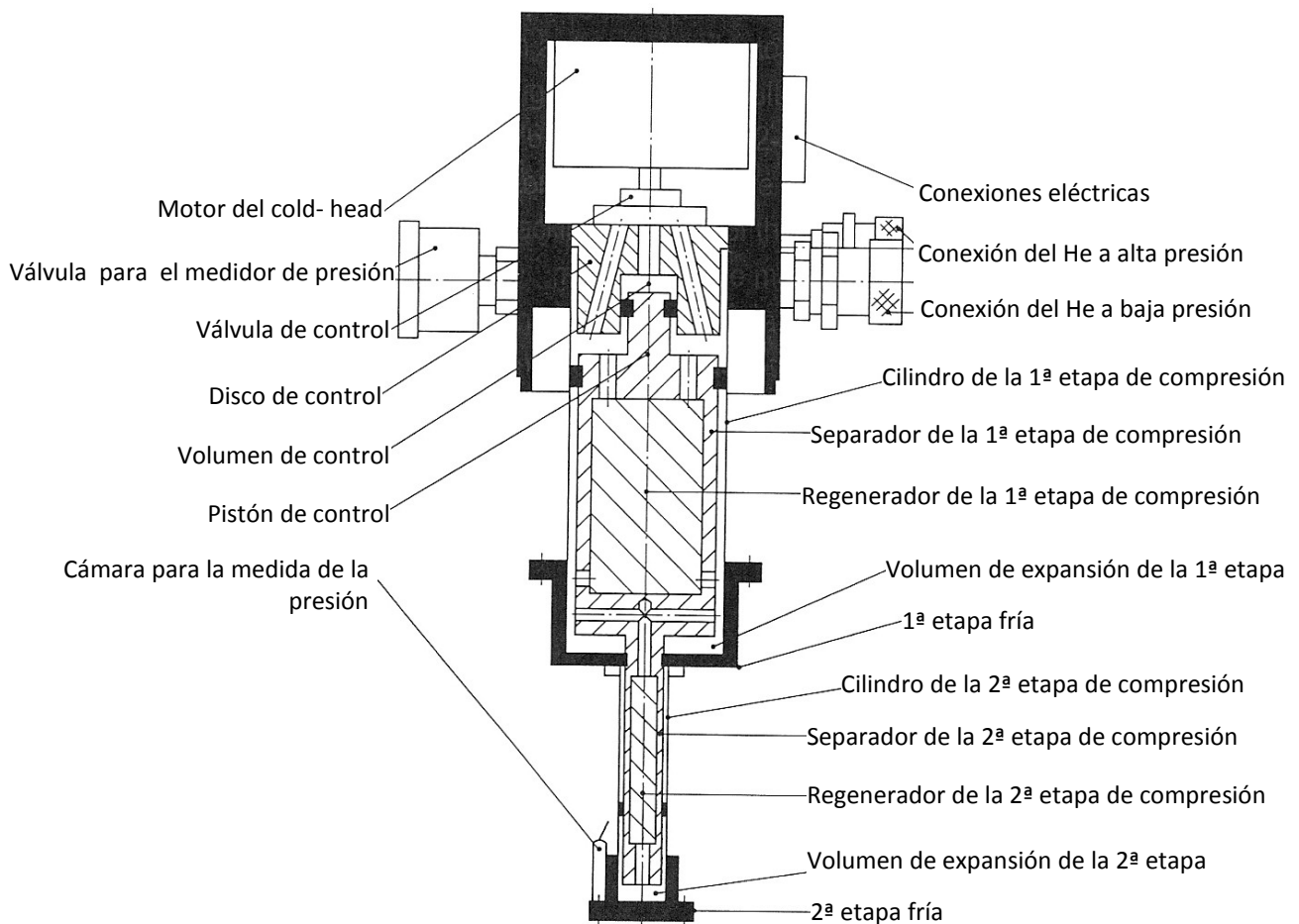
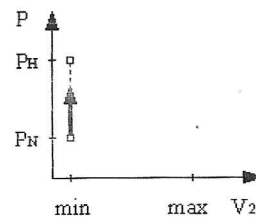
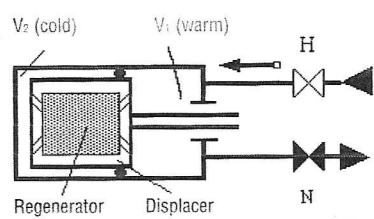
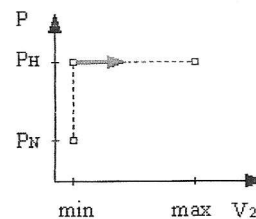
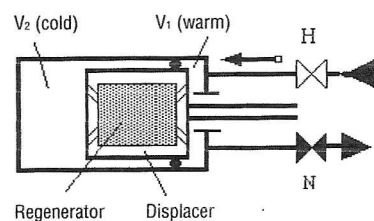


Fig. 2.8. Esquema del diseño de nuestro criostato de ciclo cerrado de He tipo "cold-head" de dos etapas. (Fuente: Umrath, W. et al., 2000).

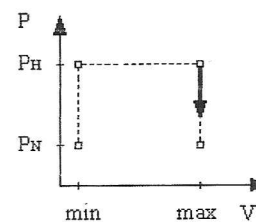
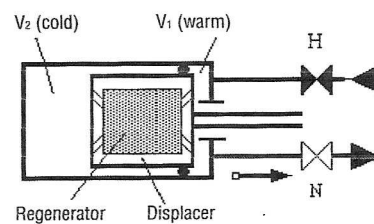
En el interior del “cold head” un cilindro divide el volumen mediante un separador en dos volúmenes: V_1 y V_2 . Durante todo el proceso V_1 está a una temperatura superior que V_2 . El separador se mueve y el gas es forzado a pasar por el regenerador situado en el interior del separador. Este regenerador posee una gran superficie de intercambio y funciona como un intercambiador de calor dentro del ciclo. En la Figura 2.9 se presenta un esquema de los cuatro pasos de una etapa compresora tipo “cold-head” que opera según el ciclo de Gifford–McMahon.



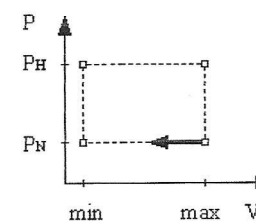
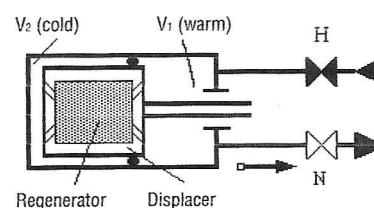
Paso 1. El separador (*displacer*) está a la izquierda, V_2 (donde se producirá la baja temperatura) tiene un tamaño mínimo. La válvula N permanece cerrada y la H abierta. El gas a presión p_H pasa a través del regenerador (*regenerator*) a V_2 , donde el gas se calienta debido al aumento de presión en V_1 .



Paso 2. La válvula H permanece abierta y la N cerrada. El separador se mueve hacia la derecha y expulsa el gas de V_1 hacia V_2 mediante el regenerador por lo que se enfría. En este paso V_2 tiene su volumen máximo.



Paso 3. La válvula H permanece cerrada y la N (conectada a la baja presión) abierta. El gas pasa de un valor de alta presión P_H hasta el de baja presión por lo que se enfría. Este proceso elimina el calor de la zona transportándolo con la expansión de gas al compresor.



Paso 4. Con válvula N abierta el separador se mueve hacia la izquierda; el gas pasa desde $V_{2,máx}$ a través del regenerador (enfriándose), hacia V_1 y al depósito de baja presión, completándose el ciclo.

Fig. 2.9. Esquema de las distintas fases del proceso de refrigeración de una etapa de compresión “cold head” que opera según el ciclo de Gifford–McMahon. (Fuente: Umrat, W., et al., 2000).

2.4 DESCRIPCIÓN DEL APARATO EXPERIMENTAL

2.4.1 Cámara de alto vacío

El componente principal de nuestro sistema experimental es una cámara de alto vacío ($P \sim 10^{-7}$ mbar) de aluminio de unos 2 litros de capacidad (ver Figura 2.10) con seis aberturas: una en la parte superior de la cámara para la conexión de las bombas; dos se utilizan para distintas conexiones (usualmente una para la entrada de gases y otra, mediante una conexión tipo “T”, para conectar un espectrómetro de masas a un extremo y un conjunto de bombas turbomolecular y rotativa al otro); las tres restantes disponen de ventanas de suprasil que nos permiten, por ejemplo, el paso de los haces láseres para medir el espesor del depósito por interferometría como se verá más adelante.

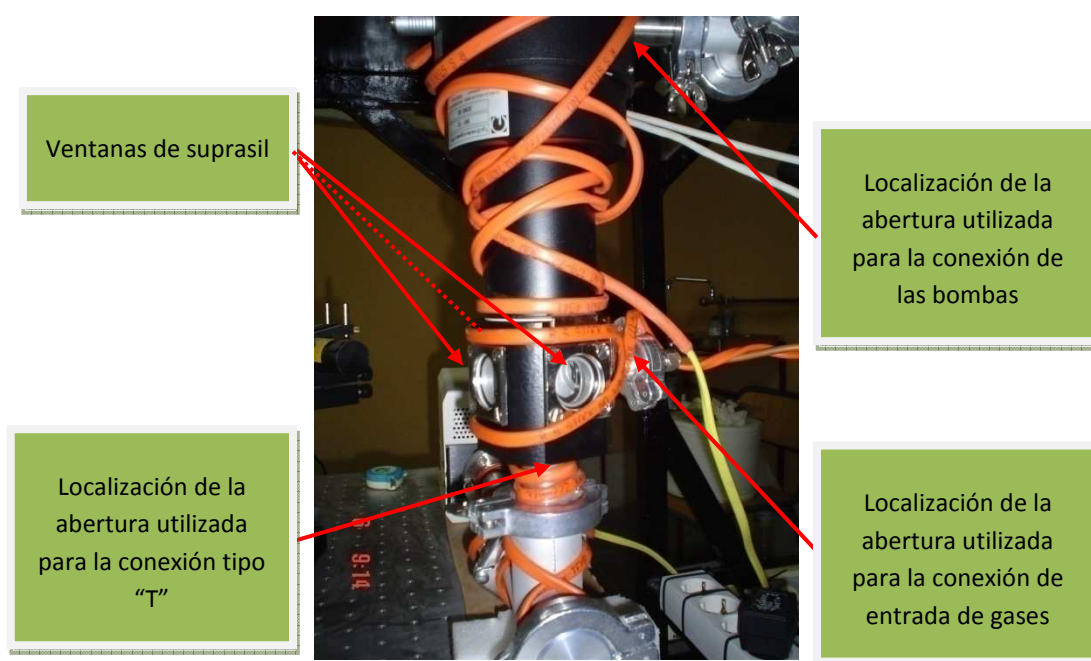


Fig. 2.10. Fotografía de la cámara experimental de HV utilizada en nuestros experimentos.

La cámara tiene conectada un sistema de bombas rotativa (Leybold Trivac 16B) y turbomolecular (Leybold Turbovac 50), que junto al criostato que actúa como una criobomba (Figura 2.11), consiguen obtener una presión menor de 10^{-7} mbar medida mediante un sensor (Leybold ITR90 IONIVAC Transmitter, con el 5 % de precisión), que combina un detector de ionización de cátodo caliente Bayard–Alpert y un sensor Pirani (Figura 2.12).

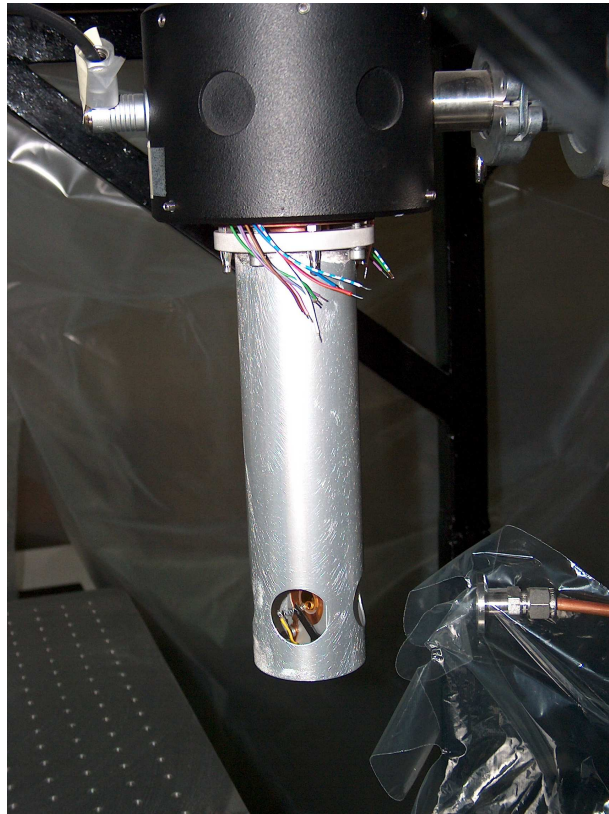


Fig. 2.11. Fotografía de la cámara abierta con el escudo de radiación (camisa fría) que al estar a unos 50 K cuando el criostato está funcionando, actúa como criobomba.

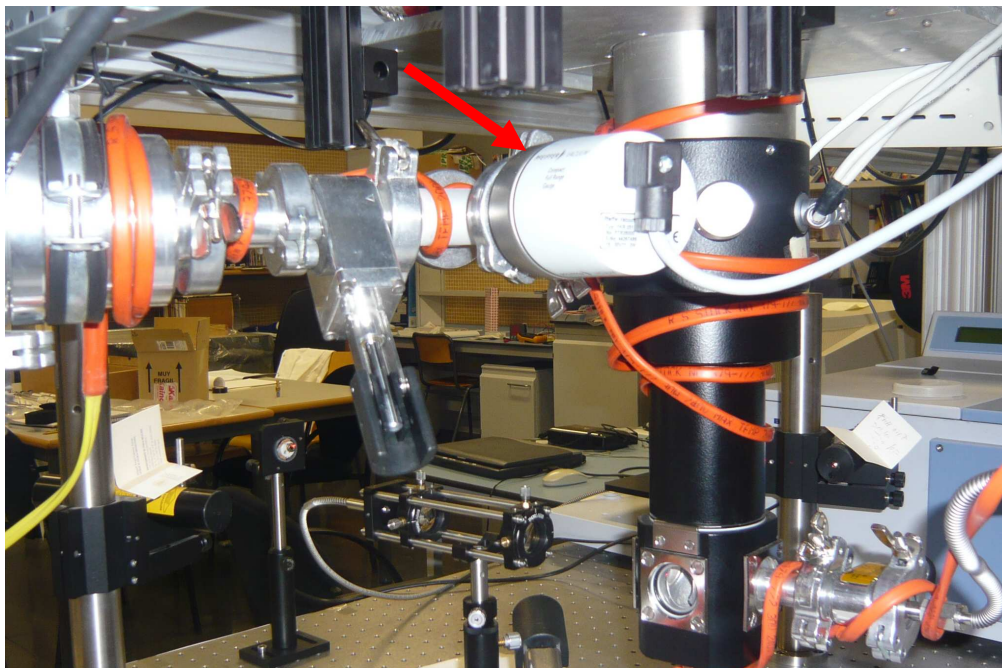


Fig. 2.12. Fotografía de la localización del sensor ITR90 IONIVAC Transmitter en nuestra disposición experimental.

En el interior de la cámara está colocado un portamuestras de aluminio (ver Figura 2.13), puesto en contacto térmico con la segunda fase de un criostato de ciclo cerrado de He (Leybold vakuum Coolpak GmbH 4000) que opera según el principio Gifford–McMahon, que constituye el llamado dedo frío (a unos 5 cm de las paredes), y mediante el cual y en dos etapas de compresión, se consigue que la temperatura al final de la segunda etapa sea del orden de 10 K.

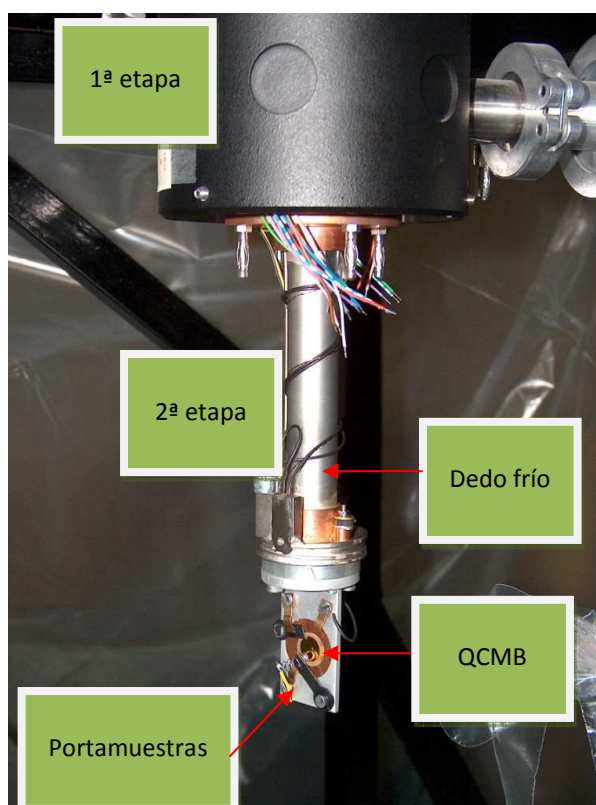


Fig. 2.13. Fotografía de la cámara abierta en la que se puede apreciar distintos componentes.

En contacto con el portamuestras se localiza la QCMB sobre la que se medirá la masa depositada. Sus características y su funcionamiento se tratarán más adelante.

2.4.2 Precámara

Para preparar el gas (o los gases en caso de estudiar una mezcla) se tiene una cámara de vacío adicional denominada precámara (Figura 2.14). Ésta consiste, fundamentalmente, en un tubo de aluminio con conexiones a los contenedores de los distintos gases que se utilizan en el laboratorio, sensores de presión, conexiones a las bombas y a la cámara de HV. Su capacidad, por tanto, varía dependiendo del número de conexiones que se tengan, pero un valor medio usual puede ser unos 1,8 litros.

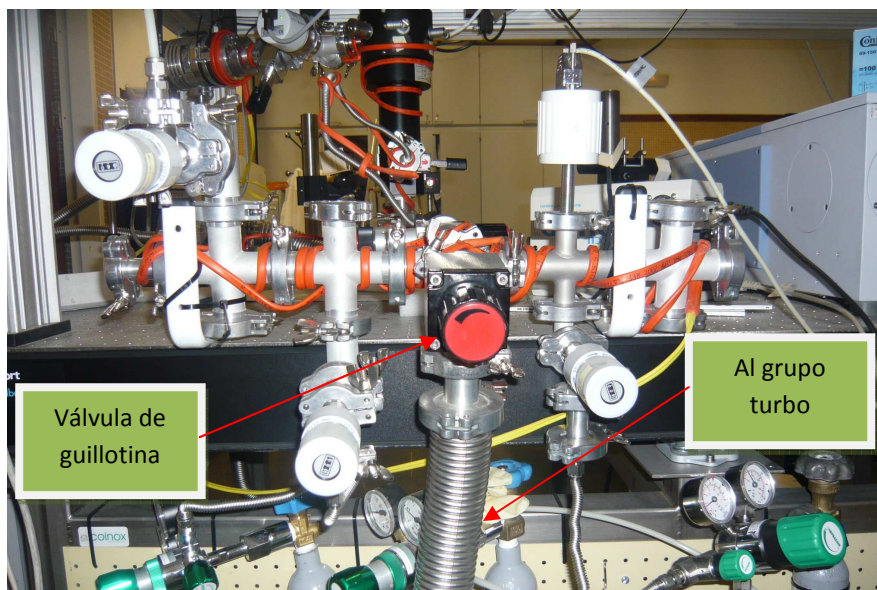


Fig. 2.14. Vista frontal de la precámara

Antes de introducir el gas (o los gases) en la precámara y con el fin de limpiarla, ésta se conecta a un grupo turbo mediante una válvula de guillotina (VAT Vakuumentile AG CH9469).

Para preparar una mezcla se introducen los gases sucesivamente, incorporando en primer lugar el que se vaya a preparar en menor porcentaje. La proporción de cada gas se obtiene a partir de su presión parcial, medida con un sensor capacitivo Ceravac CTR 90 (Leybold Vacuum) cuya precisión es del 0,2 %. El caudal del gas de la precámara a la cámara de vacío para su depósito se controla mediante una válvula de aguja (Leybold D50968) que regula el gas entrante (Figura 2.15).

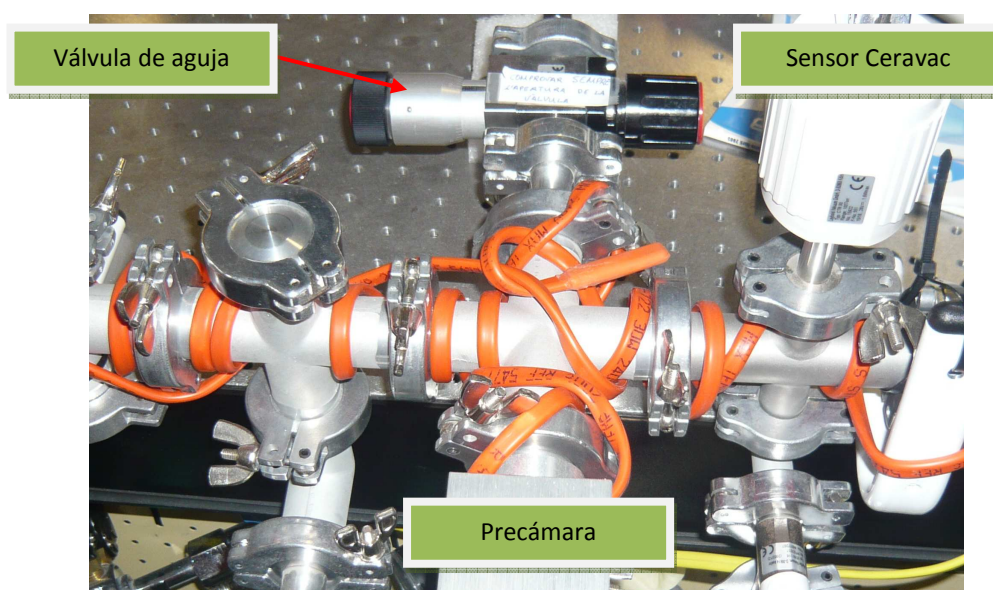


Fig. 2.15. Localización de la válvula de aguja y del sensor capacitivo Ceravac.

2.4.3. Controlador de temperatura

La temperatura en la muestra (QCMB) se puede modificar mediante un controlador de temperatura ITC 503S (Oxford Instruments) que regula el paso de corriente por una resistencia (Figura 2.16) que está colocada al final de la segunda etapa del criostato. Durante todo el experimento, la temperatura deseada se alcanza mediante el balance entre la absorción de calor del criostato y el calor producido por dicha resistencia por efecto Joule. En estas condiciones, se consigue una temperatura regulable en un intervalo entre 10 y 300 K.

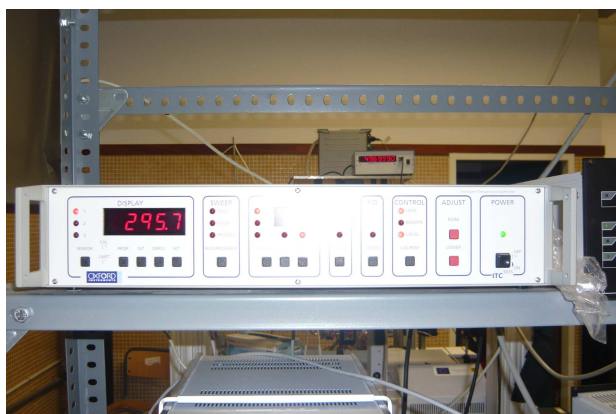
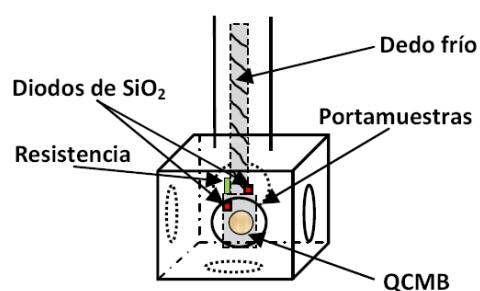


Fig. 2.16. Fotografía del controlador de temperatura ITC 503S.

Esta temperatura se mide mediante dos diodos de SiO₂ (Scientific Instruments): uno está localizado junto a la QCMB y es el que está controlado por el ITC 503S; el otro sensor, se localiza al final de la segunda etapa del criostato sobre el borde de la muestra (ver Figura 2.17) y sirve para caracterizar la temperatura cuando nos alejamos del punto controlado, sobre todo a partir de valores menores de 20 K, ya que a partir de estas temperaturas existen diferencias de hasta 2 – 3 K entre las lecturas de ambos diodos.



VISTA FRONTAL DE LA CÁMARA DE ALTO VACÍO

Fig. 2.17. Esquema de la disposición experimental de la resistencia y los diodos de SiO₂.

2.4.4. Microbalanza de cristal de cuarzo

Las QCMB es, básicamente, un sensor que mide con precisión pequeños cambios de masa (del orden de las decenas de nanogramo por centímetro cuadrado). Su funcionamiento está basado en un cristal piezoeléctrico que oscila a su frecuencia de resonancia. Debido a los cambios en dicha frecuencia de resonancia cuando se deposita (o se elimina) una cantidad de sustancia, se puede obtener la masa depositada (o eliminada). Una descripción más detallada sobre su funcionamiento se verá más adelante.

El esquema del sistema para medir la masa, basado en una QCMB, se representa en la Figura 2.18 y contiene los siguientes componentes:

- Un cristal de cuarzo recubierto de oro, montado sobre el portamuestras en el interior de la cámara de HV. Este cristal constituye parte de un circuito oscilador, teniendo una frecuencia de resonancia propia (~5 MHz).
- Un frecuencímetro implementado por nuestro grupo.
- Un software basado en Labview desarrollado por nuestro grupo (Domingo et al., 2007) para la recogida de datos.

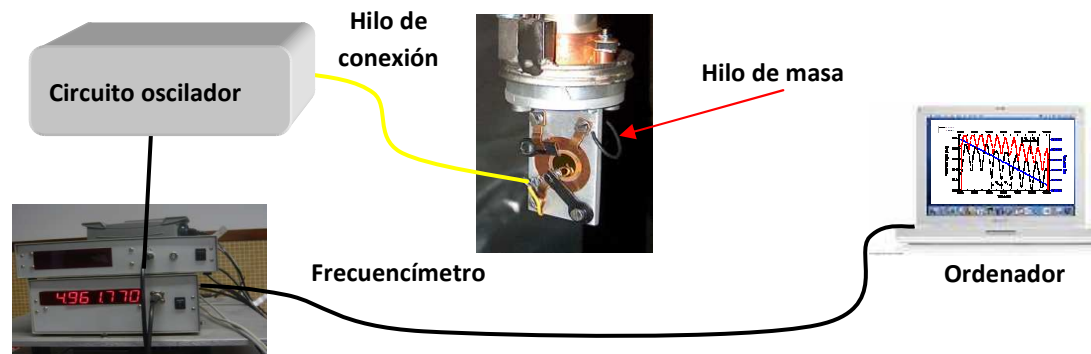


Fig. 2.18. Esquema experimental para la medida de la masa empleando una microbalanza de cuarzo.

2.4.5 Sistema de interferometría láser de doble ángulo

El espesor de la muestra se obtiene mediante interferencia en películas delgadas (Domingo, 2003). Hay dos posibilidades para ello: la primera es mediante un solo láser, es más sencilla pero tiene el inconveniente de que es necesario conocer el índice de refracción del material que se está depositando y este dato es desconocido para la mayoría de hielos a muy bajas temperaturas y totalmente desconocido para el caso de mezclas; la segunda (utilizada en esta tesis) es empleando dos láseres y, al contrario que la anterior, no es necesario conocer el índice sino que se obtiene como resultado del experimento.

Esta técnica se basa en que al hacer incidir dos haces láser He-Ne de $\lambda = 632,8$ nm (0,5 mW) a ángulos diferentes (α y β) sobre una muestra durante su depósito (ver Figura 2.19), cada uno de ellos se verá afectado por una reflexión y una refracción al encontrarse con la primera superficie. Los rayos refractados experimentarán también una reflexión en la segunda superficie (la QCMB, que al estar formada por oro y ser opaca a esa longitud de onda impedirá una nueva refracción) y seguidamente, una nueva refracción en la parte superior de la muestra. La intensidad resultante de su superposición es captada mediante fotodetectores, obteniéndose dos patrones interferométricos (uno por cada láser).

En nuestra disposición experimental, cada láser atraviesa dos ventanas de suprasil antes de llegar a los fotómetros. Cada uno de estos fotómetros está formado por un fotodiodo BPW21 conectado a un software de adquisición de datos programado en Labview que reúne simultáneamente las señales de los fotómetros, la QCMB y la temperatura. Una vez que la figura de interferencia es monitorizada, mediante una serie de cálculos, que se detallarán en un apartado posterior, es posible obtener el valor del índice de refracción y el espesor del material depositado sobre la QCMB.

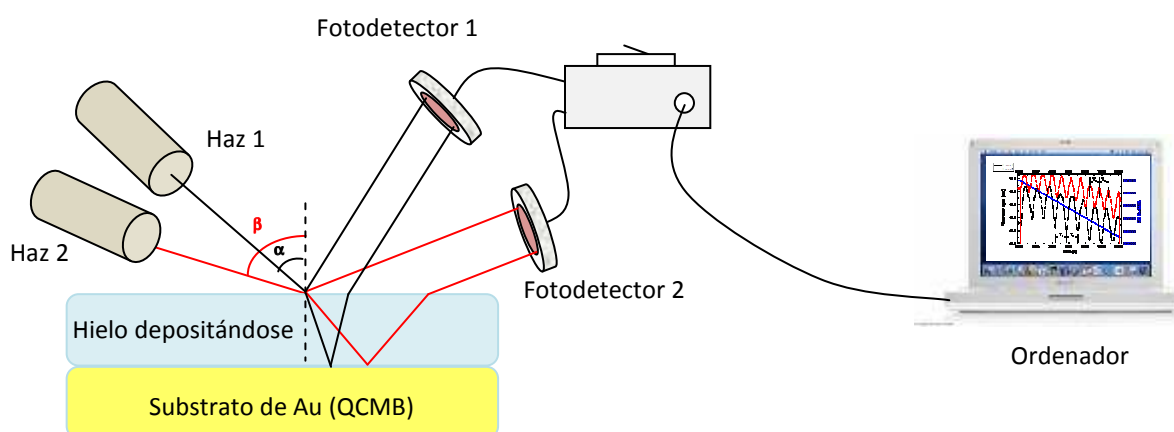


Fig. 2.19. Esquema del montaje experimental de la interferometría láser de doble ángulo para la determinación de la parte real del índice de refracción y del espesor de la muestra. (Dibujo no a escala).

2.4.6 Espectroscopio de masas

En nuestro laboratorio la espectroscopia de masas se usa para conocer, de forma instantánea y continuamente durante un experimento, la composición de los gases presentes en la cámara de alto vacío. Para ello, contamos con un espectroscopio tipo cuadrupolo AccuQuad Residual Gas Analyzer 100D conectado debajo de la cámara de HV, a una de las partes de una conexión tipo "T" (ver Figura 2.20). Mediante su uso es posible analizar moléculas cuya masa molecular esté entre 1 y 100 uma. Su resolución es del orden de 0,5 uma y está diseñado para funcionar de manera óptima con presiones menores a 10^{-4} mbar (en nuestro caso estamos tres órdenes de magnitud por debajo).

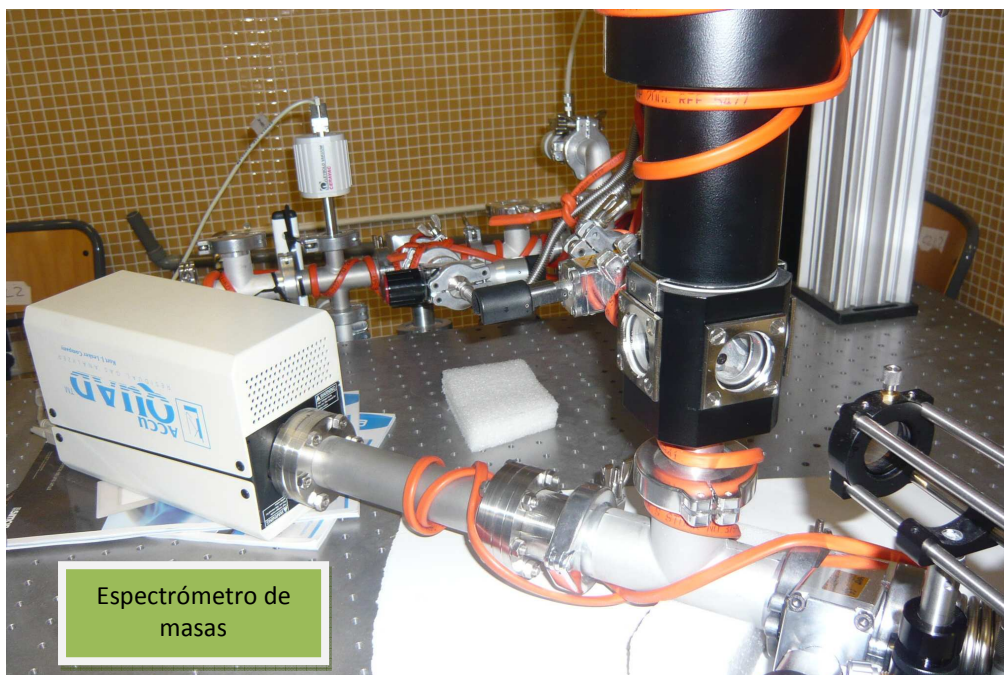


Fig. 2.20. Fotografía el espectrómetro de masas empleado en nuestro laboratorio, conectado a la parte inferior de la cámara de alto vacío.

El espectrómetro tiene varios modos de operar. Entre ellos destacamos los de mayor relevancia en nuestros experimentos:

- *Full scan*: se trata de hacer un barrido desde 0 hasta 100 uma para detectar todas las especies cuya masa molecular esté comprendida en ese intervalo. Este *full scan* tiene una duración aproximada de un minuto y el resultado da el tanto por ciento en volumen de cada especie presente en la cámara.
- *Specific scan*: se trata de seleccionar previamente los valores de masa molecular que queremos monitorizar. Con esta opción se mide la presión parcial en la cámara de cada especie seleccionada. Este procedimiento es mucho más rápido que el *full scan*, tardando unos 4 ó 5 segundos en obtener una lectura cuando las especies seleccionadas no superan la decena.

El QMS está conectado a un ordenador que recoge los datos mediante un software RGA para Windows proporcionado por el fabricante con el que es posible visualizar la presión parcial de cada especie seleccionada en función del tiempo. De esta manera podemos monitorizar la composición de las especies químicas presentes en la cámara durante un experimento. Además, el programa nos permite guardar los ficheros con esta información para su posterior análisis.

2.5 DESCRIPCIÓN DE LA CONFIGURACIÓN Y DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL EMPLEADOS

Pasamos a describir tanto la configuración como el procedimiento experimental utilizado, antes de exponer cómo se obtienen los distintos parámetros de interés.

2.5.1 Configuración experimental

Los componentes básicos de la configuración experimental empleada para realizar los experimentos se muestran en la Figura 2.21 y son los descritos anteriormente: un sistema de alto vacío y bajas temperaturas, una microbalanza de cuarzo (QCMB), un sistema de interferometría láser de doble ángulo y un espectrómetro de masas de cuadrupolo (QMS).

Cuando se regula la temperatura del portamuestras al valor deseado, las moléculas de gas procedente de la precámara pasan a través de la válvula de aguja y llegan a la cámara, utilizando una de las seis aberturas existentes, (ver Figura 2.22) llenándola, y se depositan sobre la QCMB. Este tipo de depósito se llama “background” debido al hecho de que las moléculas alcanzan la QCMB desde todas las direcciones con igual probabilidad.

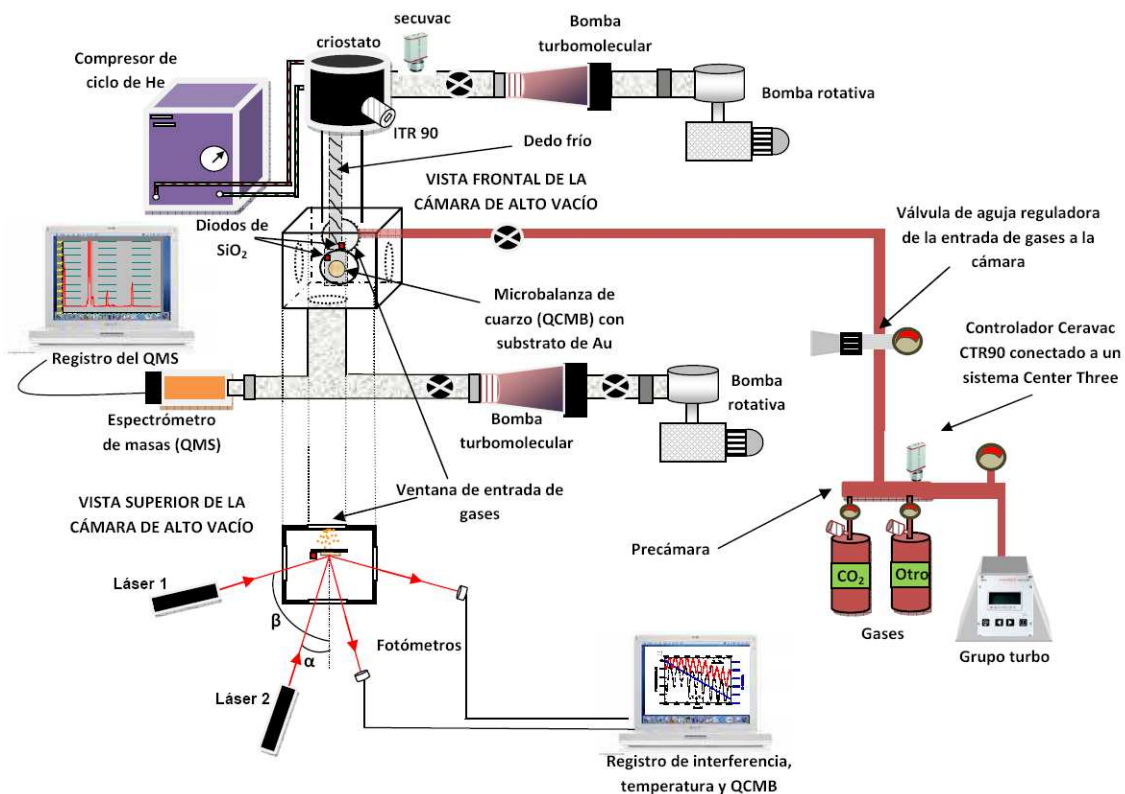


Fig. 2.21. Esquema de la configuración experimental.

Al fijar el valor de la presión del gas entrante en la cámara, la película crece con velocidad constante, estando ésta monitorizada mediante la señal proporcionada por la QCMB y los láseres. La presión en la precámara se mantiene constante para que no varíe la velocidad de depósito; esto se consigue porque dicha presión se puede controlar manualmente mediante un sensor (CERAVAC CTR90) de alta precisión. Durante el depósito, se obtienen dos patrones interferométricos (uno por cada láser). El software de adquisición de datos programado en Labview reúne simultáneamente las señales de los fotómetros, la QCMB y la temperatura.

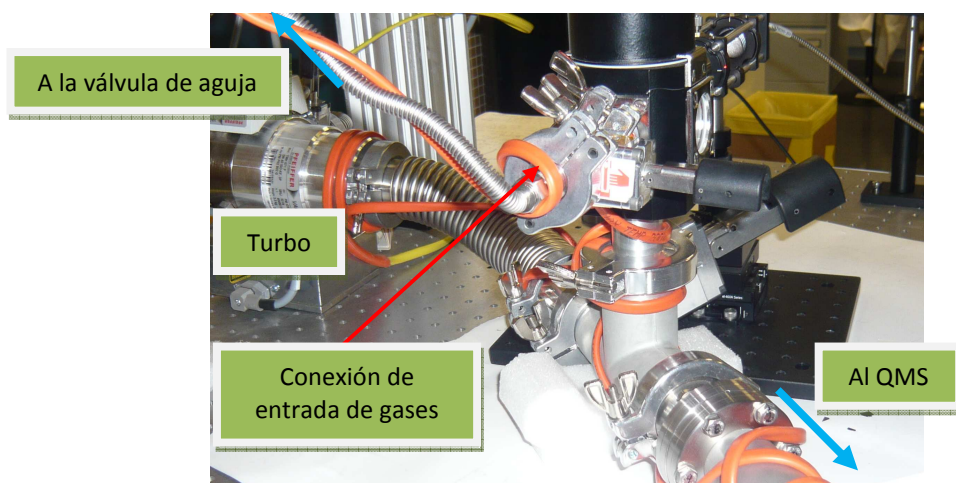


Fig. 2.22. Fotografía de la conexión de entrada de los gases a la cámara.

2.5.2 Procedimiento experimental

Para estudiar la capacidad de retención de volátiles por hielo de CO₂, se realizaron distintos experimentos de desorción para el CO₂, CH₄ y N₂ puros y para mezclas binarias CO₂:N₂ y CO₂:CH₄, depositadas en una proporción de 95:5. El objetivo de los experimentos con las sustancias puras era obtener la temperatura a la que sublima⁵ cada una de ellas; mientras que en caso de mezclas, se intentaba comprobar si el CO₂ (componente mayoritario) era capaz de retener a las moléculas de CH₄ y N₂ (componente minoritario) por encima de su temperatura de sublimación.

⁵ Aunque se hable de "temperatura de sublimación", desde un punto de vista estricto, esta expresión debe tomarse en esta tesis como sinónima de "temperatura de desorción" ya que termodinámicamente el concepto de temperatura de sublimación depende de la presión de equilibrio entre la fase sólida y el ambiente considerando un sistema cerrado y, por tanto, no existe un valor único de la misma. Nuestras condiciones experimentales están lejos de ser un proceso de equilibrio.

Las sustancias químicas que se han utilizado en los experimentos, así como su pureza, han sido: CO₂ – 99.998 (Praxair), CH₄ – 99.9995 (Praxair) y N₂ – 99.999 (Air Products). En todos los casos (puros y mezclas), la presión total en la precámara fue fijada en 90 mbar. Con el fin de aislar la precámara de la parte del sistema que está en alto vacío y del grupo turbo, se utilizaron dos válvulas de guillotina (VAT Vakuumentile AG, CH9469) según se muestra en la Figura 2.23.

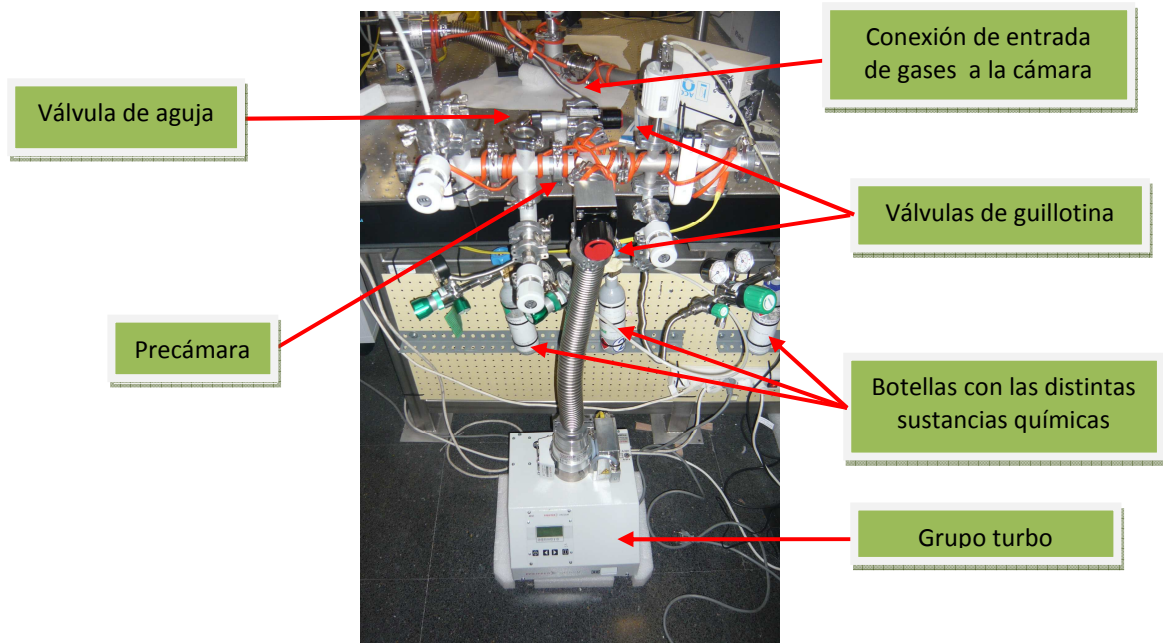


Fig. 2.23. Vista de la precámara.

Para obtener la temperatura deseada y reducir la contaminación, el procedimiento experimental que se sigue para enfriar el dedo frío es el siguiente: con el criostato funcionando se conecta simultáneamente la resistencia a un cierto voltaje, de manera que la temperatura en el dedo frío se mantiene constante en un valor de 200 K, mientras que la primera etapa de compresión desciende hasta aproximadamente 50 K, actuando como criobomba para los principales contaminantes (H₂O y CO₂).

Después de una hora, cuando la presión alcanza un valor alrededor de $5 \cdot 10^{-8}$ mbar, se desconecta la diferencia de potencial de la resistencia, con lo que se alcanza la temperatura de depósito (15 K) en unos pocos minutos. Este procedimiento nos permite asegurar que sólo se depositara sobre la superficie fría de la muestra una cantidad insignificante de contaminantes si tenemos en cuenta que la duración de un experimento típico es de unas 2 horas como máximo (Domingo et al. 2007 han puesto un límite superior para el espesor de la capa de contaminación de ~40 nm).

Una vez que se alcanza la temperatura de depósito y con la válvula de aguja fija en un valor (su abertura ha sido la misma todos los experimentos de esta tesis), se abre la válvula de guillotina que conecta la precámara con la entrada de gases a la cámara y los gases llenan la cámara manteniendo el sistema de bombeo funcionando. De este modo, las moléculas rellenan la cámara al azar y se depositan en la QCMB (en modo *background*). La cantidad de depósito debe ser suficiente para asumir que la parte del depósito debido a la contaminación sea insignificante y que, durante su desorción, no saturare el QMS (lo hace en 10^{-4} mbar).

En todos los casos, mediante un experimento adicional con un tiempo de depósito largo (alrededor de 2 horas), se obtuvo que la velocidad de depósito de hielo estuvo alrededor de $1,0 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ (con lo que en los experimentos mostrados en esta tesis, estamos con valores del grosor de la película de unos $0,10 \mu\text{m}$).

Una vez se realiza el depósito, se procede a calentar la muestra a una velocidad constante (1 K min^{-1}) con el sistema de vacío trabajando continuamente. Las moléculas desorbidas durante el calentamiento son detectadas con el QMS, y la masa se mide con la señal de la QCMB a partir de la variación en su frecuencia como veremos en el apartado siguiente.

2.6 TÉCNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS

Una vez descritos los componentes, la configuración y el procedimiento experimental utilizado, vamos a analizar cómo se calculan los distintos parámetros buscados: la interferometría láser de doble ángulo nos permitirá obtener el valor del índice de refracción y del espesor de la muestra depositada; la QCMB nos proporcionará la masa depositada, con lo que combinando este dato y el espesor obtendremos la densidad de la muestra; por último el QMS controlará la composición cualitativa de los gases presentes. Pero además, el controlador de temperatura nos permitirá aumentar la temperatura de la muestra de forma controlada (a velocidad de calentamiento constante), pudiendo estudiar la desorción del depósito.

2.6.1 Obtención del índice de refracción y del espesor del depósito

El índice de refracción y el espesor del depósito se obtendrán mediante interferometría. Como se ha dicho en el apartado 2.4.5, obtener el espesor empleando un solo láser tiene el inconveniente de que se necesita disponer del valor del índice de refracción, que no se conoce.

A continuación se va a describir una técnica que permite calcular el espesor y el índice de refracción del hielo depositado, mediante un esquema experimental en el que se utilizan dos láseres con diferentes ángulos de incidencia α y β sobre la película (ver Figura 2.24).

El procedimiento se base en hacer hace incidir dos haces láser He-Ne de $\lambda = 632,8$ nm (0,5 mW) con ángulos diferentes (α y β) sobre una muestra de espesor " d " e índice de refracción " n " (ver Figura 2.19).

Al encontrarse con la primera superficie, sufrirán una reflexión y una refracción. Los rayos refractados al encontrarse con la segunda superficie (QCMB), experimentarán sólo una reflexión ya que, al ser ópticamente gruesa, se impedirá una nueva refracción. A continuación, los rayos reflejados sobre la superficie de oro, sufrirán una nueva refracción en la parte superior de la muestra.

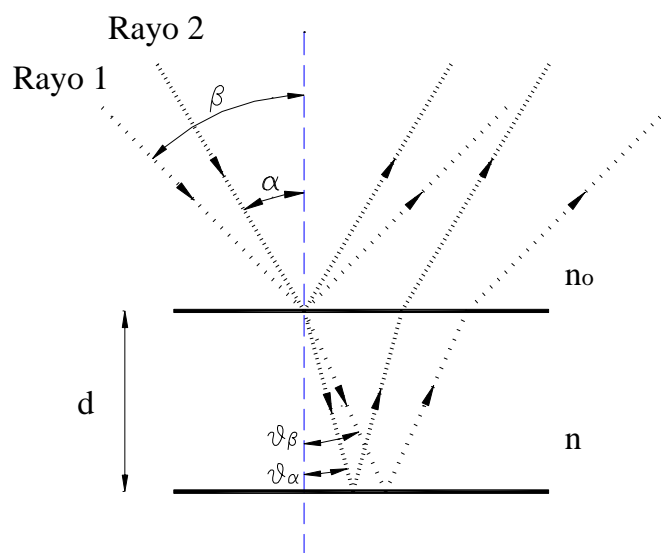


Figura 2.24. Esquema de rayos de los dos láseres.

Si aplicamos la ley de Snell, por ejemplo, al Rayo 2 tenemos: $n_o \cdot \text{sen} \alpha = n \cdot \text{sen} \theta_\alpha$

Podemos poner el ángulo de refracción " θ_α " en función del de incidencia " α ". Así, suponiendo $n_o = 1$ se tendrá: $\text{sen} \theta_\alpha = \frac{\text{sen} \alpha}{n}$

Aplicando que $\text{sen}^2 \theta_\alpha + \text{cos}^2 \theta_\alpha = 1$ finalmente queda:

$$\text{cos} \theta_\alpha = \sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2 \alpha}{n^2}}$$

Si tenemos en cuenta las dos primeras reflexiones y queremos obtener la diferencia de fase, basta calcular la diferencia de caminos ópticos (Casas, J., 1985). Para ello se consideran las ondas representadas por los rayos AI_1B y $AI_1I_1'I_2C$ (Figura 2.25).

Teniendo en cuenta que a partir del frente de onda común I_2E ya no se produce ninguna diferencia de camino y que hasta el punto I_1 (donde se produce la división) llegan en fase, la diferencia de caminos recorridos será $I_1I_1'I_2 - I_1E$.

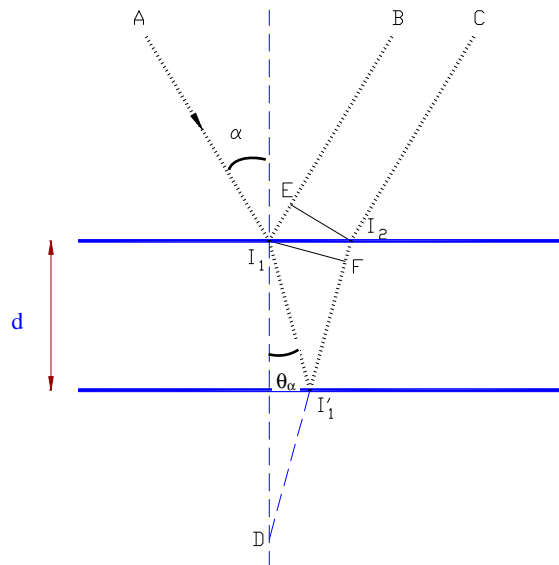


Figura 2.25. Esquema para las dos primeras reflexiones.

A la cual le corresponderá una diferencia de caminos ópticos Δ de valor:

$$\Delta = n \cdot (I_1I_1' + I_1'I_2) - n_0I_1E$$

donde “ n ” es el índice de refracción del depósito y $n_0 = 1$, el del vacío. Como $I_1E = nI_2F$, se puede escribir:

$$\Delta = n \cdot (I_1I_1' + I_1'I_2) = nDF = nI_1D \cos \theta_\alpha = 2nd \cos \theta_\alpha$$

Donde “ θ_α ” es el ángulo de refracción.

A esta Δ le corresponde una diferencia de fase: $\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} nd \cos \theta_\alpha$

Con λ_0 la longitud de onda del rayo.

Se producirá una interferencia constructiva cuando “ δ ” sea un múltiplo entero de 2π , por lo que:

$$2m\pi = \frac{4\pi}{\lambda_0} nd \cos \theta_\alpha \quad m = 1, 2, \dots$$

De la expresión anterior podemos despejar el espesor: $d = \frac{m\lambda_0}{2n \cos \theta_\alpha}$

Por lo que, para el Rayo 2, el espesor depositado en el transcurso de dos máximos consecutivos será:

$$d_\alpha = \frac{\lambda}{2n \cos \theta_\alpha} = \frac{\lambda}{2n \sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2 \alpha}{n^2}}}$$

Para calcular el índice de refracción “ n ”, se realiza de forma simultánea un montaje igual al anterior con otro láser y empleando un ángulo de incidencia diferente “ β ”, obteniéndose, siguiendo el mismo procedimiento, que el espesor depositado en el transcurso de dos máximos consecutivos vendrá dado por la expresión:

$$d_\beta = \frac{\lambda}{2n \cos \theta_\beta} = \frac{\lambda}{2n \sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2 \beta}{n^2}}}$$

Si dividimos ambos espesores tenemos: $\left(\frac{d_\alpha}{d_\beta}\right) = \frac{\lambda}{2n \cos \theta_\alpha} \frac{2n \cos \theta_\beta}{\lambda} = \frac{\sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2 \beta}{n^2}}}{\sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2 \alpha}{n^2}}}$

Por otra parte, para cada láser se puede escribir una ecuación que relaciona la variación de espesor “ d ” entre dos máximos de la curva de interferencia, el tiempo “ T ” transcurrido entre ellos y la velocidad de depósito “ v ”:

$$d_\alpha = v \cdot T_\alpha \quad d_\beta = v \cdot T_\beta$$

Debido a que la velocidad de depósito es única, el término $\frac{d_\alpha}{d_\beta}$ es igual al valor del cociente entre periodos de las dos curvas de interferencia $\frac{T_\alpha}{T_\beta}$. Donde T_α y T_β son,

respectivamente, el valor del período del haz 2 y del haz 1, obteniéndose de las curvas de interferencia (ver Figura 2.26), midiendo, para cada haz, el tiempo transcurrido entre mínimos (o máximos) y promediándolos, tomando este último valor como el valor del período de ese haz.

Llamando “ γ ” a dicho cociente, se puede escribir:
$$\gamma^2 = \frac{1 - \frac{\sin^2 \beta}{n^2}}{1 - \frac{\sin^2 \alpha}{n^2}}$$

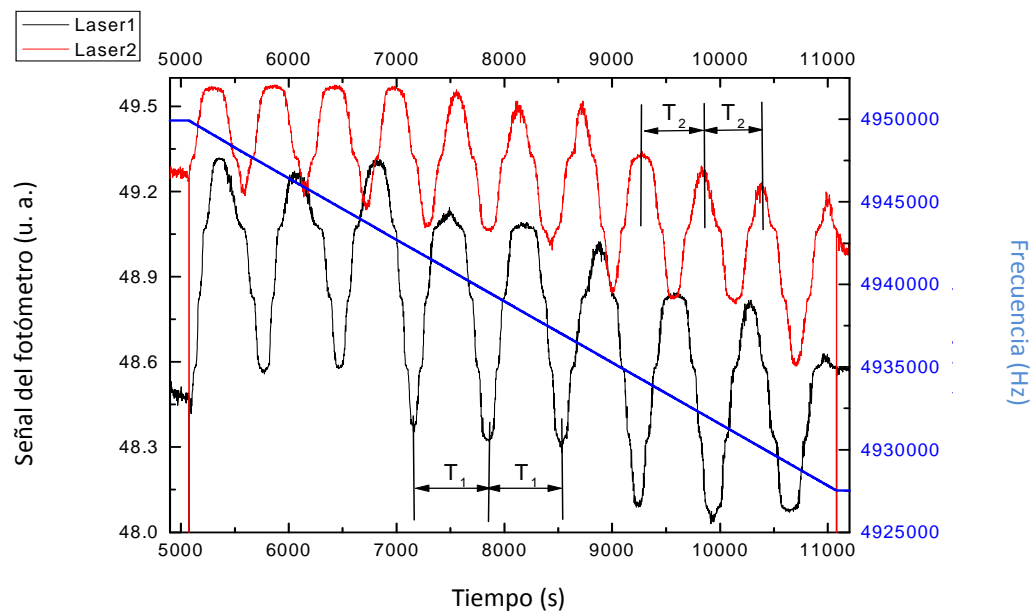


Figura 2.26. En rojo y en negro: curvas de interferencia que se obtienen con los láseres con el montaje de la Figura 2.29. En azul: valor de la frecuencia.

Expresión que nos permite obtener el valor de “ n ” en función de los ángulos de incidencia y del cociente de periodos:

$$n^2 = \frac{\sin^2 \beta - \gamma^2 \sin^2 \alpha}{1 - \gamma^2}$$

Conocido el valor de “ n ”, es posible conocer el espesor de la capa depositada siguiendo el siguiente procedimiento:

- Se calcula la expresión del espesor de una franja:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \cos \theta} \quad \text{siendo} \quad \theta = \arcsen\left(\frac{1}{n} \sin \beta\right)$$

- El espesor se obtiene directamente multiplicando $d = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \cos \theta}$ por el número de franjas observadas en el patrón de interferencia durante el tiempo de depósito (marcado por la frecuencia tal y como podemos observar en la línea azul de la Figura 2.26).

Conocido el espesor depositado se puede obtener su densidad, conociendo la masa por unidad de área que se ha depositado con la QCM, como veremos a continuación.

2.6.2 Obtención de la variación de masa por unidad de área

Como hemos visto en el apartado 2.4.4, una QCM es un dispositivo capaz de medir cuantitativamente cambios de masa que tienen lugar sobre su superficie del orden de decenas de nanogramos por centímetro cuadrado. Para ello, aprovecha las propiedades piezoeléctricas del material con el que está construido, en nuestro caso, el cuarzo.

Los primeros estudios de estas propiedades datan de 1880, cuando Jacques y Pierre Curie descubrieron que al aplicar una tensión mecánica sobre la superficie de diferentes cristales, entre ellos el cuarzo, se origina una diferencia de potencial a través del cristal, cuya magnitud es proporcional a la tensión aplicada (Curie y Curie, 1880). Este comportamiento se denominó efecto piezoeléctrico.

La respuesta del porqué de este tipo de comportamiento la tenemos que buscar en la estructura del material en cuestión, ya que sólo se produce en los llamados acéntricos, es decir, en los que cristalizan en grupos espaciales que no tienen definido un centro de simetría. Un cristal de un material acéntrico posee un eje polar debido a los dipolos asociados a la disposición de los átomos en la red cristalina. Así, la tensión aplicada provoca un desplazamiento de los átomos del cristal y, por tanto, de los dipolos, generándose una diferencia de potencial.

También existe el efecto piezoeléctrico inverso, es decir, al aplicar una diferencia de potencial a un cristal piezoeléctrico se producen en él tensiones mecánicas que dan lugar al desplazamiento de partículas y a la aparición de ondas mecánicas. Este efecto es el principio teórico del funcionamiento de la QCM.

Una QCM consiste en un cristal de cuarzo muy fino con un corte cristalográfico determinado (normalmente para nuestra frecuencia de resonancia se trata de un corte del tipo AT, que significa un corte con 35° de inclinación con respecto al plano XZ del cristal), sobre el que se ha depositado, por ambas caras, dos recubrimientos metálicos (en nuestro caso oro) que actúan como electrodos y donde se conectan los hilos de conexión (ver Figura 2.27). De esta manera, al aplicar un potencial eléctrico a través del cristal de cuarzo, éste experimenta una deformación en la dirección de cizallado que es proporcional al potencial aplicado. Debido a la simetría del cristal, esta deformación será igual y de dirección inversa, a la que resultaría al aplicar un potencial de polaridad opuesta. Por lo tanto, si se aplica al cristal un potencial alterno, se produce un movimiento vibracional cuya amplitud es paralela a la superficie del cristal y que da lugar a una onda mecánica que se propaga hacia adelante y hacia atrás a través del grosor del cristal, d , reflejándose en su superficie.

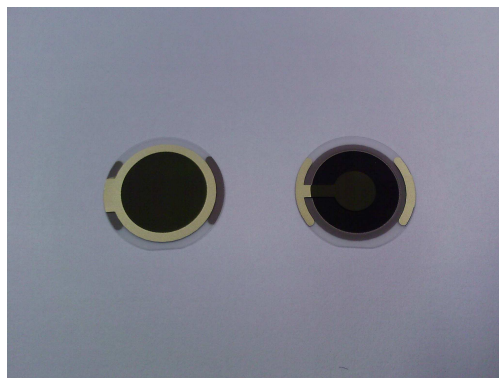


Figura 2.27. Fotografía de la QCMB usada.

La frecuencia de la onda acústica resonante, f_0 , viene dada por la expresión:

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{2d} = \frac{\sqrt{\mu}}{2d \cdot \sqrt{\rho}}$$

Donde:

- v_{tr} es la de propagación de la onda en el cristal de cuarzo de corte AT ($3,34 \cdot 10^4 \text{ m s}^{-1}$).
- μ es el módulo de cizalla del cristal de cuarzo de corte AT ($2,947 \cdot 10^{10} \text{ N m}^{-2}$).
- ρ es la densidad del cuarzo ($2,648 \text{ g m}^{-3}$).

Se asume que la velocidad de la onda en el cuarzo y en los electrodos es la misma y aunque esto no es rigurosamente cierto, cuando se trata de electrodos muy finos (de menos de 1 mm), el error que se introduce con esta aproximación es despreciable.

Al estar situado el depósito en un antinodo, la onda acústica se propaga a través de la interfase situada entre el cristal y la capa de material depositado en su superficie, haciendo que las propiedades mecánicas del material depositado no influyan.

Esto significa asumir que la velocidad de la onda en el depósito y la densidad del material depositado son idénticas a las del cuarzo, es decir, que se puede considerar el material depositado como una extensión del cristal. Esta aproximación, en general, se considera válida siempre que el grosor del material depositado sea inferior al 2 % del grosor del cristal de cuarzo o que la masa depositada sea inferior al 5 % de la masa del cristal, lo cual es asumible en nuestras condiciones experimentales. De esta manera, un cambio en el grosor del material depositado es equivalente a un cambio en el grosor del cristal, Δd , y, por consiguiente, un cambio en la frecuencia de resonancia, Δf . Veamos este proceso con más detalle:

En la Figura 2.28a) se presenta el modo de vibración de un cristal de cuarzo de masa M_c y grosor d_c . Asumiendo que se genera una onda estacionaria, su longitud de onda es $\lambda = 2d_c$ y la velocidad con la que se propaga será:

$$v_{tr} = \lambda \cdot f_0$$

Siendo f_0 la frecuencia de resonancia del cuarzo. Con ello:

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{\lambda} = \frac{v_{tr}}{2d_c}$$

Cuando el grosor del cristal varía infinitesimalmente en $d(d_c)$, Figura 2.28b), se produce una variación de la frecuencia de resonancia f_0 de valor:

$$df_0 = -\frac{v_{tr}d(d_c)}{2d_c^2}$$

Dividiendo las dos últimas ecuaciones, se tiene la relación entre variaciones de frecuencia y de grosor:

$$\frac{df_0}{f_0} = -\frac{d(d_c)}{d_c}$$

Esta última expresión pone de manifiesto que un aumento del grosor (masa) produce una disminución de frecuencia. Si esta ecuación se expresa en función de la masa total M_c y de su cambio dM_c se tendrá:

$$\frac{df_0}{f_0} = -\frac{dM_c}{M_c}$$

En nuestros experimentos esta variación de masa es consecuencia del depósito de moléculas de gas. Por lo tanto, estamos realizando la aproximación de que el gas se distribuye uniformemente sobre la superficie del cuarzo formando una película delgada de masa M_p .

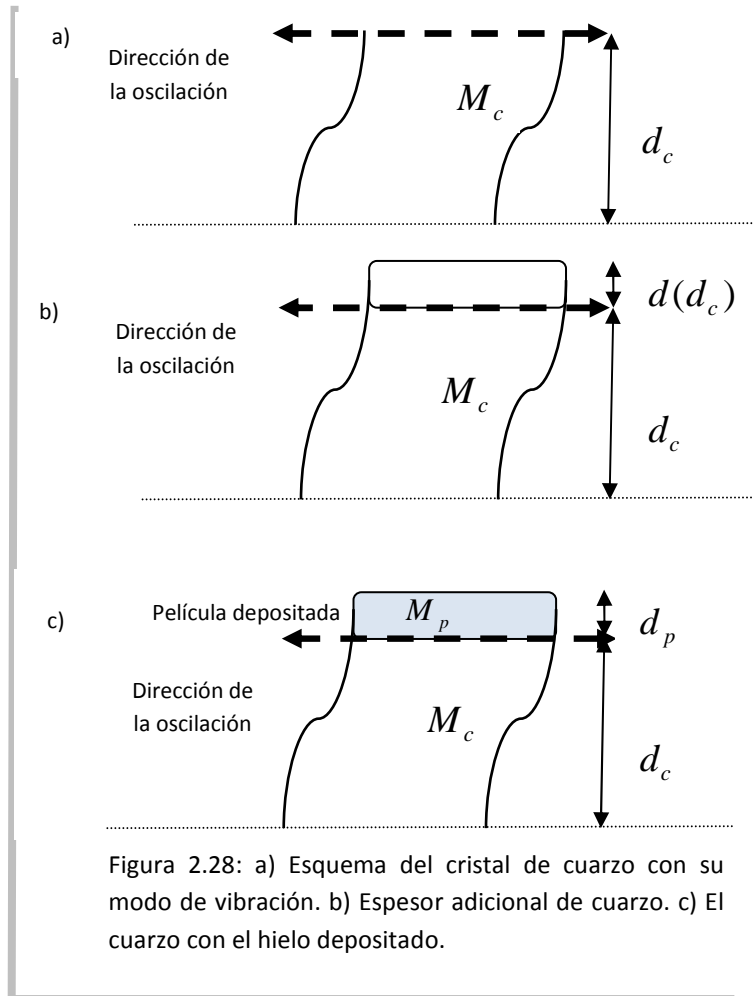


Figura 2.28: a) Esquema del cristal de cuarzo con su modo de vibración. b) Espesor adicional de cuarzo. c) El cuarzo con el hielo depositado.

Por otra parte df_0 debe escribirse: $df_0 = f_{p0} - f_0$

Siendo f_{p0} la frecuencia de resonancia del cuarzo tras realizar el depósito y $dM_c = M_p$. Con estas consideraciones podemos escribir la ecuación anterior de la siguiente manera:

$$\frac{f_{p0} - f_0}{f_0} = -\frac{M_p}{M_c}$$

Si introducimos la masa de la película y la masa del cuarzo por unidad de área:

$$m_p = \frac{M_p}{\text{Área}} \quad m_c = \frac{M_c}{\text{Área}}$$

la ecuación anterior queda: $\frac{f_{p0} - f_0}{f_0} = -\frac{m_p}{m_c}$

De donde: $m_p = -\frac{m_c(f_{p0} - f_0)}{f_0}$

Si aceptamos, que tanto la película depositada como el cristal de cuarzo, poseen una densidad uniforme de valor ρ_p y ρ_c respectivamente y que la velocidad de propagación es la misma en los dos medios, obtenemos:

$$\rho_c = \frac{M_c}{\text{Área} \cdot d_c} = \frac{m_c}{d_c} \quad \rightarrow \quad m_c = \rho_c \cdot d_c = \left\{ d_c = \frac{v_{tr}}{2f_0} \right\} = \frac{\rho_c \cdot v_{tr}}{2f_0}$$

Entonces el valor de la masa de la película depositada por unidad de área queda:

$$m_p = -\frac{m_c(f_{p0} - f_0)}{f_0} = -\frac{\rho_c v_{tr}(f_{p0} - f_0)}{2f_0^2}$$

Si definimos la constante C como: $C = \frac{2f_0^2}{\rho_c \cdot v_{tr}}$ tenemos que la expresión que nos da

la masa de la película depositada se puede escribir como:

$$m_p = -\frac{(f_{p0} - f_0)}{C}$$

Si denominamos $\Delta f = (f_{p0} - f_0)$, tenemos que:

$$\Delta f = -C \cdot m_p$$

Expresión conocida como ecuación de Sauerbrey y que es la relación fundamental de los sensores piezoeléctricos (Sauerbrey, 1959).

De esta manera, determinando la constante C , podemos averiguar la masa depositada para una determinada variación de frecuencia. En nuestro caso, para la QCMB disponible, el valor de C es de $\frac{1}{15,4} \frac{\text{Hz}\cdot\text{cm}^2}{\text{ng}}$.

2.6.3 Obtención de la densidad del depósito

Una vez calculado el valor de la masa por unidad de área depositada " m_p " (g/cm²) (explicado en el apartado anterior) y como se ha obtenido simultáneamente el valor del espesor " d " (cm) del hielo en estudio (mediante interferometría láser de doble ángulo), también se conoce el valor de la densidad (g/cm³) mediante el cociente de ambos valores:

$$\rho = \frac{m_p}{d}$$

2.6.4 Obtención de la composición de los gases de la cámara

Como se ha dicho en el apartado 2.5.2, se han realizado distintos experimentos de desorción térmica. Esto supone que una vez realizado el depósito, éste es calentado según el procedimiento expuesto, debiendo existir algún mecanismo de control cuantitativo de las especies existentes.

Si bien la QCMB es una muy eficiente técnica de control cuantitativa de la masa depositada o desorbida, no nos permite distinguir por sí sola a qué especie (o especies) química corresponde su variación, siendo esto fundamental sobre todo si realizamos experimentos con mezclas. Por ello, se hace necesario el uso del QMS con dos de las opciones de trabajo que posee:

1. Antes de realizar un experimento, se realiza un *full scan* con el objetivo de identificar los gases presentes en nuestra cámara y detectar una posible contaminación (agua y dióxido de carbono atmosféricos, aceite proveniente de las bombas, etc.).
2. Durante un experimento concreto, al conocer las moléculas que estamos introduciendo en la cámara (y los posibles contaminantes), se trabaja con la opción *specific scan*, teniendo monitorizada la composición de los gases presentes en la cámara durante todo el experimento.

Como conocemos el origen de tiempos tanto de la QCMB y de la QMS, es posible utilizar ambos instrumentos simultáneamente, proporcionándonos así un doble mecanismo de control.

2.7 REFERENCIAS

Casas, J., 1985. Óptica. ISBN: 300-2448-4. 6ª edición. Zaragoza.

Curie, P., Curie, J., 1880. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 91, 294.

Domingo M., 2003, Ph. D. thesis, Universitat Politècnica de València. Valencia.

Domingo, M., Millán, C., Rubio, J., et al., 2007. Proceedings Sensor Technologies and Applications. Computer Society, ISBN: 0-7695-2988-7. Valencia. DOI: 10.1109/SENSORCOMM.2007.4394883.

Gifford, W.E. Mc Mahon, H.O., 1959. Proceedings 10th International Congress of Refrigeration, Vol. I. Copenhagen.

Lafferty, J.M. 1998. Foundations of Vacuum Science and technology. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0-471-17593-5. New York.

Satorre, M.Á., Cantó, J., Domingo, M., et al., 2006. Lecture Notes and Essays in Astrophysics II. Ed. A. Ulla and M. Manteiga. Ourense.

Sauerbrey, G., 1959. Zeitschrift für Physikalische Chemie 155, 206.

Serra Rodríguez, J. 2009. Transparencias del curso "Técnicas avanzadas de producción y modificación de superficies". Universidad de Vigo. Vigo.

Umrath, W., et al., 2000. Fundamentals of Vacuum Technology. Leybold Vacuum. Inficon Inc. East Syracuse, New York.

Capítulo 3

Resultados experimentales

RESUMEN

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos de desorción que se han llevado a cabo, en condiciones de baja temperatura y alto vacío. Su objetivo ha sido comprobar cómo el hielo de CO₂ es capaz de retener otras moléculas volátiles por encima de sus respectivas temperaturas de sublimación. Dejaremos para el siguiente capítulo la discusión y la posible aplicación astrofísica de dichos resultados.

ÍNDICE

3.1 Introducción	86
3.2 Resultados	87
3.2.1 Hielos puros	87
3.2.2 Mezclas	89
3.3. Referencias	92

3.1 INTRODUCCIÓN

Utilizando los componentes de la configuración experimental (Fig. 2.21) y siguiendo el procedimiento experimental con las sustancias detalladas en el apartado 2.5.2, se han realizado varios experimentos de desorción térmica tanto de hielos puros de CO₂, N₂ y CH₄, como de mezclas binarias, CO₂:N₂ y CO₂:CH₄ depositadas en una proporción de 95:5.

El objetivo de los experimentos con hielos puros ha sido obtener su temperatura de sublimación¹ característica en nuestras condiciones experimentales. Este dato se utilizará en los experimentos de mezclas binarias, cuyo objetivo primordial será estudiar la capacidad de retención del hielo de CO₂ de moléculas de otras sustancias, en nuestro caso N₂ y CH₄ y estudiar el comportamiento de nuestro dispositivo experimental.

En el contexto de esta tesis, distinguiremos entre moléculas volátiles e hipervolátiles, según el valor de su temperatura de sublimación (Mumma et al., 2005; A'Hearn et al., 2005). Así, en nuestro caso, consideraremos:

- Sustancias volátiles: moléculas con alta temperatura de sublimación (en esta tesis consideraremos valores altos a partir de 50 K). Ejemplos de estas sustancias serían el H₂O, CO₂ y CH₃OH.
- Sustancias hipervolátiles: moléculas con baja temperatura de sublimación (en esta tesis consideraremos valores bajos por debajo de 50 K). Ejemplos de estas sustancias serían el N₂, el CO y el CH₄.

La cuestión que en esta tesis se plantea es si esta clasificación se puede mantener de manera estricta cuando la molécula no está en estado puro, sino que la encontramos formando parte de una mezcla con otras sustancias. Este efecto, que normalmente no se tiene en cuenta, sería importante para realizar, por ejemplo, un cálculo más exacto de las abundancias en un determinado ambiente donde, a pesar de haberse superado la temperatura de sublimación de una sustancia, ésta continua detectándose en fase sólida debido a que se encuentra atrapada en la matriz de otra molécula.

¹ Recordar los comentarios realizados en la página 72 sobre el término "sublimación" y su uso en esta tesis.

3.2 RESULTADOS

Como ya se ha dicho, después de realizar el depósito del hielo puro o de la mezcla, la muestra se calentó a una velocidad constante (1 K min^{-1}) con el sistema de vacío trabajando continuamente. La presión parcial del gas (o de los gases) fue registrada con el QMS en modo *specific scan* y la variación de frecuencia con la QCMB. Este último dato se utilizó para determinar con precisión la temperatura a la que se liberan las moléculas de CO₂, CH₄ y N₂ puras en nuestras condiciones experimentales.

La variación de frecuencia con la masa, medida a partir de la señal de la QCMB, viene dada por la ecuación de Sauerbrey, vista en el capítulo anterior. Teniendo en cuenta que la frecuencia de resonancia de la QCMB depende, en principio, de la temperatura. Sin embargo, en nuestras condiciones, al tener una velocidad de calentamiento constante, es posible sustraer su efecto, como veremos más adelante.

3.2.1 Hielos puros

En la parte izquierda de las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3, se muestra la variación de la señal de la QCMB (Hz) frente a la temperatura (K) durante el calentamiento para el caso del CO₂, CH₄ y N₂; mientras que en la parte derecha de las mismas figuras, se tienen los resultados obtenidos con el QMS para las mismas moléculas.

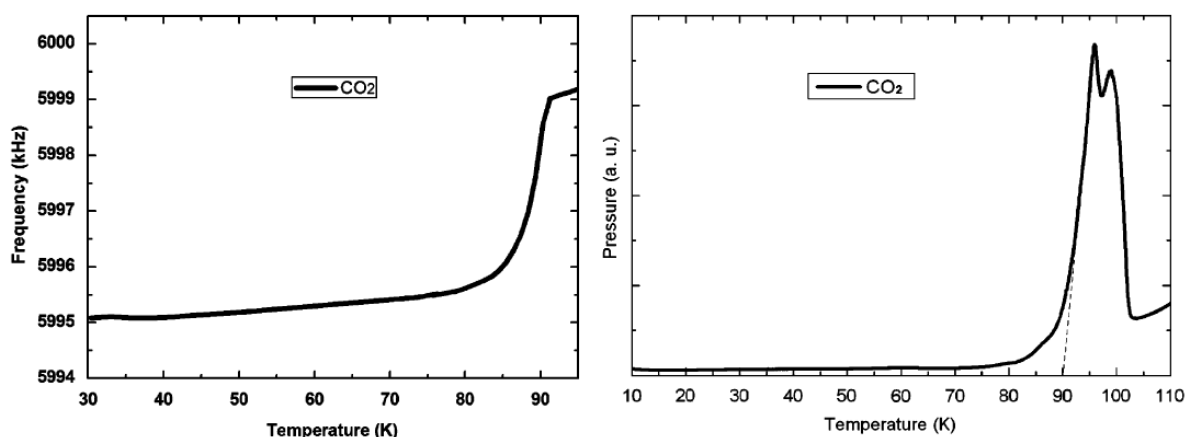


Fig. 3.1. Izquierda: variación de la frecuencia (Hz) medida con la QCMB frente a la temperatura (K) durante la desorción del CO₂ puro en nuestras condiciones experimentales. Derecha: presión parcial (a.u.) del CO₂ frente a la temperatura (K) durante la desorción de dicho gas puro medida con el QMS.

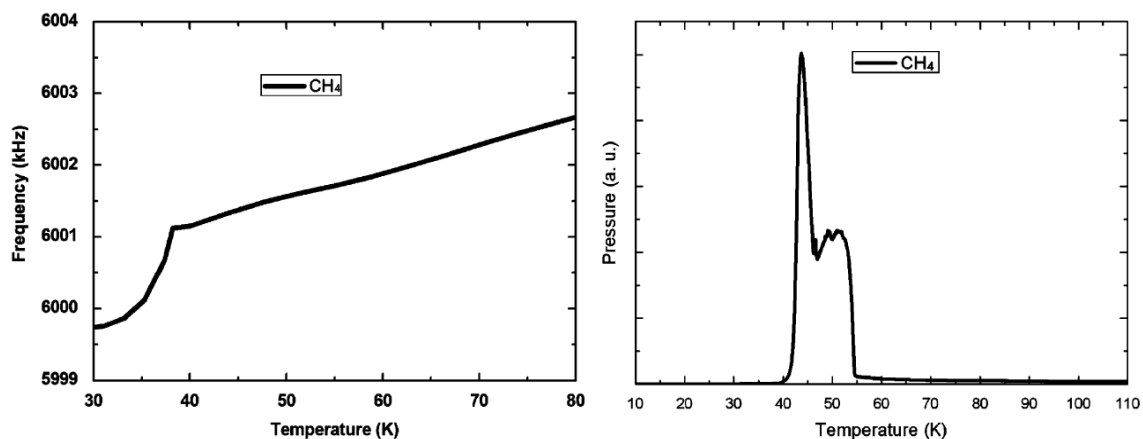


Fig. 3.2. Izquierda: variación de la frecuencia (Hz) medida con la QCMB frente a la temperatura (K) durante la desorción del CH₄ puro en nuestras condiciones experimentales. Derecha: presión parcial (u.a.) del CH₄ frente a la temperatura (K) durante la desorción de dicho gas puro medida con el QMS.

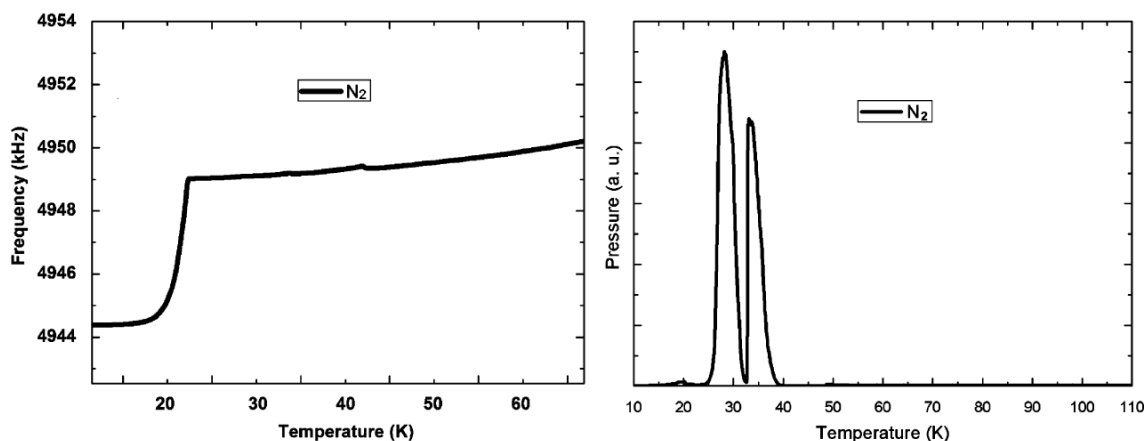


Fig. 3.3. Izquierda: variación de la frecuencia (Hz) medida con la QCMB frente a la temperatura (K) durante la desorción del N₂ puro en nuestras condiciones experimentales. Derecha: presión parcial (u.a.) del N₂ frente a la temperatura (K) durante la desorción de dicho gas puro medida con el QMS.

En el caso de la desorción del CO₂, al analizar la señal de la QCMB (Figura 3.1 izquierda) observamos la existencia de tres intervalos de temperatura diferenciados:

- Desde 35 hasta 80 K, se produce una variación lineal de la frecuencia con la temperatura. Este hecho es lo que se espera por el propio funcionamiento de la QCMB en este rango de temperatura: su frecuencia aumenta linealmente por el aumento de temperatura a velocidad constante cuando no se está depositando material.
- Desde 80 hasta 90 K, se produce una rápida variación de la frecuencia con la temperatura. Dicha variación es debida a la desorción del CO₂ de la QCMB.
- A partir de 91 K, finaliza la desorción del CO₂ y la señal de la frecuencia retoma su aumento lineal por el aumento de la temperatura a velocidad constante.

En el caso de la desorción del CH₄ y del N₂ si analizamos la señal de la QCMB (Figura 3.2 y 3.3 izquierda respectivamente), observamos un comportamiento similar (lógicamente a sus respectivas temperaturas de desorción) obteniéndose, en los tres casos de hielos puros, que la desorción desde el substrato se produce para cada caso en un único intervalo de temperatura.

Este comportamiento, se analizó simultáneamente mediante el QMS (Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 derecha), pudiéndose determinar las temperaturas de sublimación por dos métodos distintos según el instrumento utilizado:

- Mediante la QCMB: se tomó como temperatura de sublimación aquella en la que la señal cambia de manera brusca una vez se ha producido la desorción (Luna et al., 2008), con lo que nos aseguramos que todo el gas depositado ha sublimado.
- Mediante el QMS: se tomó como temperatura de sublimación la temperatura cuando se extrapola la presión parcial (ver la línea a trazos de la parte derecha de la Figura 3.1 derecha) a una presión de base (Notesco y Bar-Nun, 1997).

Los resultados obtenidos con ambos métodos se presentan en la Tabla 3.1 y están de acuerdo con los existentes en la literatura (Bar-Nun et al., 1985; Collings et al., 2004, Yoshinobu y Kawai, 1996).

Gas	T _{des} (± 1 K) obtenida mediante	
	QMS	QCMB
CO ₂	90	91
CH ₄	42	39
N ₂	25	23

Tabla 3.1. Temperaturas de sublimación para el CO₂, CH₄ y N₂, obtenidas mediante el QMS y la QCMB.

3.2.2 Mezclas

Para mostrar la limitación que se tiene a la hora de estudiar con la QCMB la desorción en el caso de mezclas, se muestra el caso de la mezcla CO₂:CH₄. En la Figura 3.4 se representa el resultado de la desorción a partir de la señal de la QCMB, en la que se pueden observar dos bandas asociadas a la desorción del CH₄.

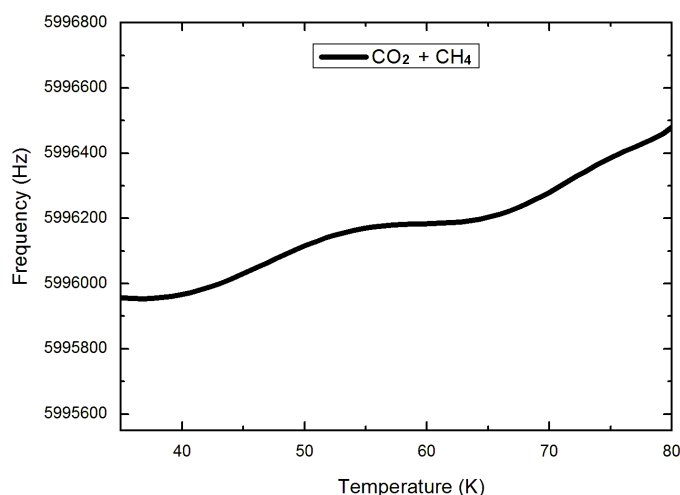


Fig. 3.4. Variación de la frecuencia (Hz) medida con la QCMB frente a la temperatura (K) durante la desorción de la mezcla CO₂:CH₄ (95:5) en nuestras condiciones experimentales.

Para aislar la señal debida al CH₄, podemos eliminar la contribución del CO₂ substrayendo su aportación. De esta manera se obtiene la señal mostrada en la Figura 3.5 que muestra de manera clara estas dos bandas que presentan un pico en 52 y 75 K. Estas temperaturas son superiores a las obtenidas para el CH₄ en estado puro (ver Tabla 3.1), por lo que se puede afirmar que el CO₂ ha retenido moléculas de CH₄.

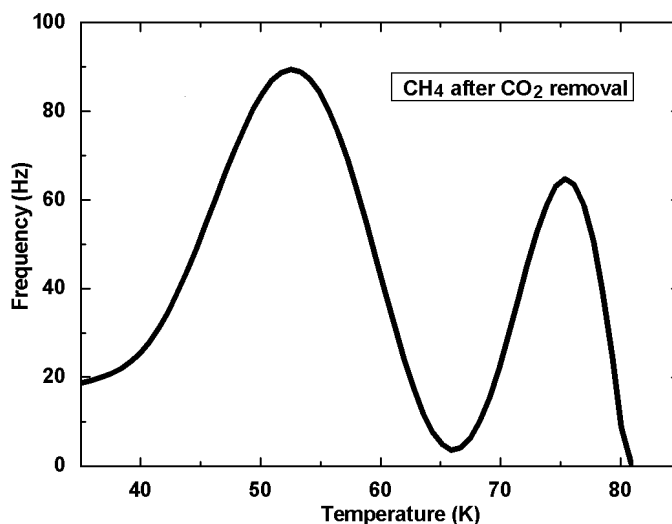


Fig. 3.5. Variación de la frecuencia (Hz) medida con la QCMB frente a la temperatura (K) debida al CH₄ después de eliminar la contribución del CO₂.

Se podría realizar un procedimiento análogo para el N₂ pero, dado que la QCMB no nos permite distinguir entre el tipo de molécula que desorbe en el caso de mezclas, se ha decidido utilizar el análisis con el QMS que sí diferencia ambos componentes. Así, en las Figuras 3.6 y 3.7 podemos observar, respectivamente, la desorción térmica de la mezcla de CO₂:CH₄ y CO₂:N₂.

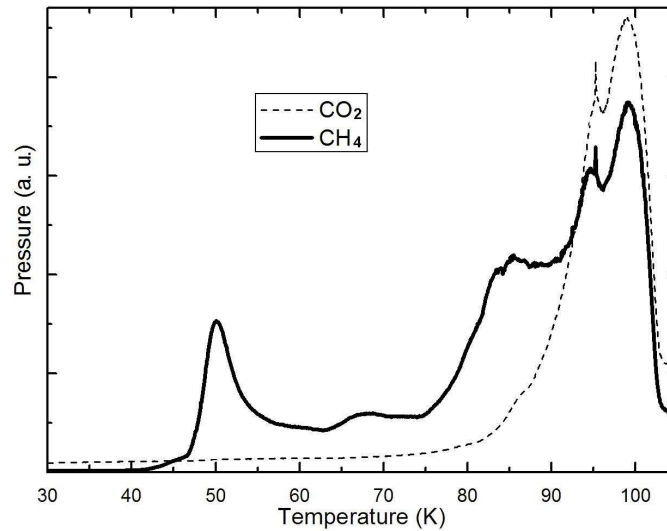


Fig. 3.6. Proceso de desorción de la mezcla CO₂:CH₄ mediante la representación de la presión parcial (a.u.) medida con el QMS frente a la temperatura (K).

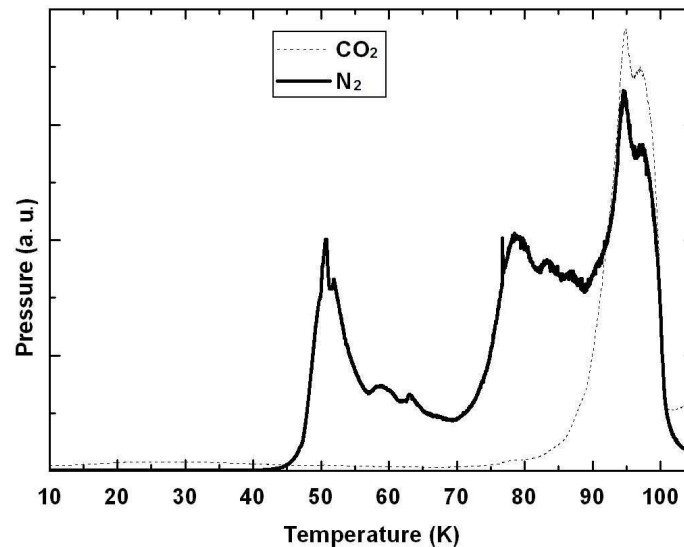


Fig. 3.7. Proceso de desorción de la mezcla CO₂:N₂ mediante la representación de la presión parcial (a.u.) medida con el QMS frente a la temperatura (K).

A la luz de dichas gráficas, se obtiene que tienen lugar varios procesos de desorción a distintas temperaturas, observándose que se producen dos episodios de desorción alrededor de 50 y 75 K, antes de que se produzca la sublimación del hielo de CO₂, y un último entre 90 y 110 K, que coincide con la sublimación del CO₂ en nuestras condiciones experimentales.

Aunque se ha dejado para el capítulo siguiente un análisis más detallado de estos resultados, en una primera aproximación, podríamos decir que:

- i. La primera liberación de N₂ y CH₄ no se produce en su valor característico en nuestras condiciones experimentales (~24 K y ~40 K respectivamente), sino a temperaturas más altas.
- ii. Parte del N₂ y del CH₄ permanecen retenidos hasta la sublimación del CO₂, cuya temperatura de sublimación no está afectada por la presencia de estas moléculas, al menos, en la proporción estudiada.
- iii. La coincidencia de las temperaturas a las que se detecta la desorción del N₂ y del CH₄, nos indica que los distintos procesos de emisión de éstos, están relacionados con la evolución de la estructura del hielo de CO₂ para las mezclas estudiadas.

3.3 REFERENCIAS

- A'Hearn, M.F., Belton, M.J.S., Delamere, W.A., et al., 2005. *Science* 310, 258-264.
- Bar-Nun, A., Herman, G., Laufer, et al., 1985. *Icarus* 63, 317-332.
- Collings, M.P., Anderson, M.A., Chen, R., et al., 2004. *Monthly Notices of Royal Astronomical Society* 354, 1133-1140.
- Luna, R., Millán, C., Domingo, M., et al., 2008. *Astrophysics and Space Science* 314, 113-119.
- Mumma, M.J., Disanti, M.A., Magee-Sauer, K., et al., 2005. *Science* 310, 270-274.
- Notesco G., Bar-Nun A., 1997. *Icarus* 126, 336-341.
- Yoshinobu, J., Kawai, M., 1996. *Surface Science* 368, 247-252.

Capítulo 4

Discusión y aplicación astrofísica

RESUMEN

En este capítulo se realizará la discusión de los resultados de los experimentos de desorción térmica mostrados en el capítulo anterior. Además, se apuntarán las posibles aplicaciones astrofísicas de los mismos, centrándose en los sucesos de tipo destructivo o catastrófico (*catastrophic disruptions*) y tomando como ejemplo el caso del cometa 9P/Tempel 1 con la misión Deep Impact.

ÍNDICE

4.1 Introducción	94
4.2 Discusión de los resultados	96
4.2.1 Temperatura 1	97
4.2.2 Temperatura 2	97
4.2.3 Temperatura 3	99
4.2.4 Conclusiones	99
4.3 Relevancia astrofísica	100
4.4 Referencias	110

4.1 INTRODUCCIÓN

El estudio experimental de la retención de volátiles e hipervolátiles en el contexto astrofísico ha sido llevado a cabo por distintos autores. La molécula con capacidad de retención más estudiada ha sido el hielo de agua por ser ésta la más abundante. Así ejemplo, Collings y colaboradores (2003 y 2004) han estudiado la estructura del hielo de agua mediante la técnica denominada *Thermal Programmed Desorption* (TPD) en condiciones de UHV, mostrando su capacidad para retener moléculas. Estos autores, obtuvieron que los volátiles e hipervolátiles eran retenidos a temperaturas más altas que sus respectivas temperaturas de sublimación en estado puro (temperatura característica), detectándose, hasta que el hielo de agua sublimaba independientemente del procedimiento seguido para realizar el depósito: el codepósito (simultáneamente) y el depósito a capas (una capa de material puro sobre el depositado anteriormente). Otros autores (Bar-Nun et al., 1985; Hudson y Donn, 1991; Jenniskens and Blake, 1996; Stevenson et al., 1999; Dohnálek et al., 2003) han estudiado mediante otras técnicas tanto la estructura del hielo de agua, como su porosidad. Todos estos trabajos se han tomado como punto de partida en esta tesis (a pesar de las diferencias con las técnicas y las moléculas estudiadas en ellos), por ello vamos a comentar las principales conclusiones de los mismos:

- La cantidad de gas retenido disminuye al aumentar la temperatura de depósito. Este resultado también se ha obtenido por Schulze y Abe (1980) para el caso del CO₂.
- Se producen varios episodios de liberación de los volátiles e hipervolátiles.
- Uno de estos episodios sucede entre 135 – 150 K, es decir, el intervalo de temperatura relacionado con un cambio de fase del hielo de agua: de amorfo (I_{da}) a cristalino cúbico (I_c).
- Parte de los gases retenidos permanecen en la matriz del hielo de agua hasta que se produce la sublimación de ésta. Según las condiciones experimentales particulares esta temperatura puede estar en el intervalo de 160–175 K.
- Existe una relación entre estos tres episodios de liberación de gases retenidos y la evolución de la estructura del hielo de agua.

Estos experimentos son muy relevantes debido a la presencia ubicua del agua en el universo. Pero además, también es importante estudiar si esta capacidad de retención se da en otras moléculas distintas al agua. Éste es el caso del CO₂, que se ha revelado también como otra molécula abundante en muchos escenarios astrofísicos (de Graauw et al. 1996), siendo en ocasiones el componente mayoritario de determinadas localizaciones como, por ejemplo, Marte.

El estudio del CO₂ ha sido abordado desde varios puntos de vista por muchos autores en distintos trabajos (Wood and Roux, 1982; Warren, 1986; Hudgins et al., 1993; Ehrenfreund et al., 1997; Baratta y Palumbo, 1998, Satorre et al., 2008) obteniéndose valiosa información: constantes ópticas; coeficiente de absorción (A); propiedades espectroscópicas antes y después de su procesado energético (fotónico o iónico) mediante espectroscopia infrarroja; densidad, etc. Junto a estos estudios, es también importante conocer la relación existente entre su estructura y la capacidad de retención de otras especies químicas a bajas temperaturas, debido a que estas propiedades pueden influir en el cálculo de las abundancias de moléculas hipervolátiles (como el CH₄ o el N₂) en ambientes en que se den junto al hielo de CO₂.

Uno de los primeros trabajos experimentales de estas características fue el llevado a cabo por Schulze y Abe en los años ochenta al estudiar la densidad del CO₂ en función de la temperatura de depósito desde 4 hasta 87 K (Schulze and Abe, 1980). Estos autores obtuvieron que el valor de la densidad aumentaba con la temperatura de depósito desde aproximadamente 1,0 g·cm⁻³ hasta 1,7 g·cm⁻³. En los mismos experimentos también obtuvieron, como se ha comentado, que la capacidad de adsorción decrecía al aumentar la temperatura de depósito. Con lo que se podía concluir que la porosidad dependía de la temperatura de depósito y, consecuentemente, la capacidad de adsorción.

El trabajo de esta tesis, está basado en los experimentos de laboratorio vistos en el capítulo anterior y que forman parte de una línea de trabajo que sigue nuestro grupo de investigación encaminada, entre otros objetivos, a determinar la relación entre la estructura y la capacidad de adsorción del hielo de CO₂. Dichos experimentos muestran que el hielo de CO₂ es también capaz de atrapar moléculas hipervolátiles a temperaturas más altas que las esperadas si se tienen en cuenta sus temperaturas de sublimación en estado puro. Esta conclusión puede ser importante a la hora de realizar modelos de la composición del hielo en determinados objetos (Viti et al., 2004), ya que usualmente en su realización se toma esta temperatura de sublimación de las sustancias en estado puro como límite para decidir si un elemento está o no en estado sólido. Esto puede llevar a que ese modelo presente serias discrepancias con los resultados observacionales.

Aunque en esta tesis los resultados sobre la capacidad de retención del hielo de CO₂ se aplicarán, desde el punto de vista astrofísico, al caso del cometa 9P/Tempel 1, otros estudios podrían beneficiarse de los resultados que aquí se presentan en escenarios donde el hielo de CO₂ sea la componente principal.

4.2. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

A continuación, se realizará un examen más detallado de los picos que aparecen en las Figuras 3.6 y 3.7, correspondientes respectivamente a los experimentos de desorción de las mezclas de CO₂ con CH₄ y N₂ que, como hemos visto, se producen a tres temperaturas características y que están numeradas en la Figura 4.1.

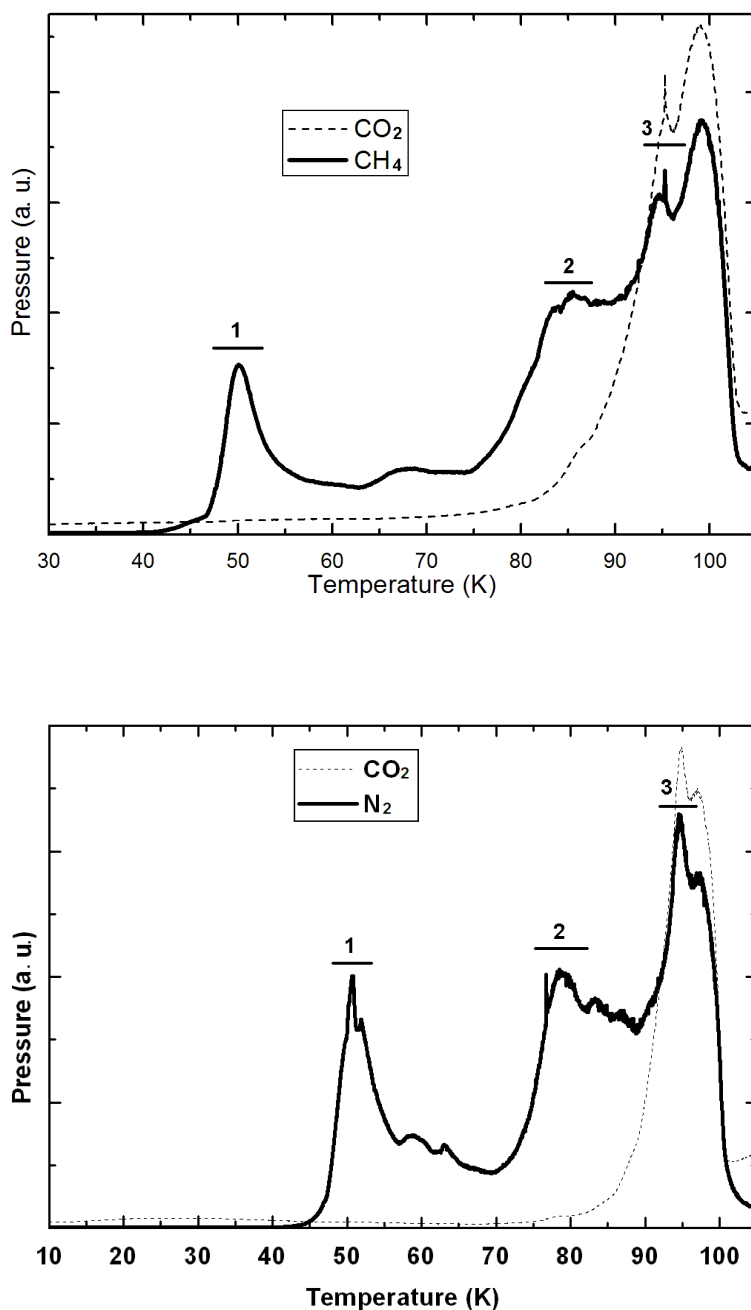


Fig. 4.1. Arriba: Proceso de desorción de la mezcla CO₂:CH₄. Abajo: Proceso de desorción de la mezcla CO₂:N₂. En ambas figuras el CO₂ está representado en trazo discontinuo y la otra sustancia (CH₄ y N₂) en trazo continuo. En el eje horizontal se representa la temperatura (K) y en el vertical la presión (a.u.) medida con el QMS. Las zonas a las que se produce los distintos episodios de liberación de gases están indicadas por números.

4.2.1 Temperatura 1

Alrededor de 47 K, se inicia la primera liberación de N₂ y CH₄ atrapado en el CO₂. Esta desorción ocurre a temperaturas más altas que el valor de sublimación del N₂ y del CH₄ en estado puro (~24 y ~40 K respectivamente). Para explicar este hecho, existen dos modelos sobre lo que le ocurre al hielo de CO₂ a esta temperatura:

- i) Algunos autores relacionan esta temperatura como la transición entre la fase amorfa y cristalina del CO₂ sólido (Falk, 1987) teniendo, para algunos autores, una estructura completamente amorfa cuando se forma a T < 30 K (Sandford et al., 1990). Especialmente significativo es el caso de la desorción abrupta del CCl₄ al producirse la cristalización del hielo de agua, que algunos autores han venido a denominar *molecular volcano* (Smith et al., 1997); básicamente este proceso consiste en que las moléculas de CCl₄ en estado gaseoso presionan sobre las paredes porosas y que, al producirse un cambio de fase, la consiguiente reorganización del material abre caminos que permiten al gas atrapado escapar de manera violenta como si se tratase de una erupción volcánica.
- ii) En cambio, otros autores (Schulze and Abe, 1980), afirman que durante el depósito se forman distintos retículos cristalinos y lo que se observa a esta temperatura es una expansión de los núcleos cristalinos que ocupan el espacio que previamente estaba libre de la estructura, produciéndose incluso la unión de retículos cristalinos cercanos. Dicho proceso de compactación debe producir, a medida que la temperatura aumenta, una disminución de la porosidad (con el consecuente aumento de la densidad) que provoca que las moléculas retenidas sean expulsadas de la estructura del hielo de CO₂.

4.2.2. Temperatura 2

Una segunda liberación se inicia ~70 K (para el N₂) y ~75 K (para el CH₄).

Este hecho coincide con el final de la compactación de la estructura del hielo de CO₂. Dicho proceso tiene como consecuencia el aumento continuo del valor de la densidad del CO₂ y, por tanto, la disminución de la porosidad que debe alcanzar un valor mínimo alrededor de esta temperatura. Para verificar este hecho, se ha estudiado la variación de la porosidad con la temperatura. Dado que la porosidad, p , se puede calcular mediante la expresión:

$$p = 1 - \left(\frac{\rho_a}{\rho_i} \right)$$

Donde ρ_a , es la densidad media del hielo depositado (considerando que contiene poros) obtenida a una cierta temperatura de depósito y ρ_i es la densidad del material completamente libre de poros.

Tomando como valores de ρ_a los obtenidos por Satorre y colaboradores (2008) para el hielo de CO₂ depositado a distintas temperaturas (desde 15 hasta 85 K) y como valor fijo de ρ_i el máximo de estos valores ($\rho_i = 1,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), podemos representar la porosidad frente a la temperatura de depósito (Figura 4.2).

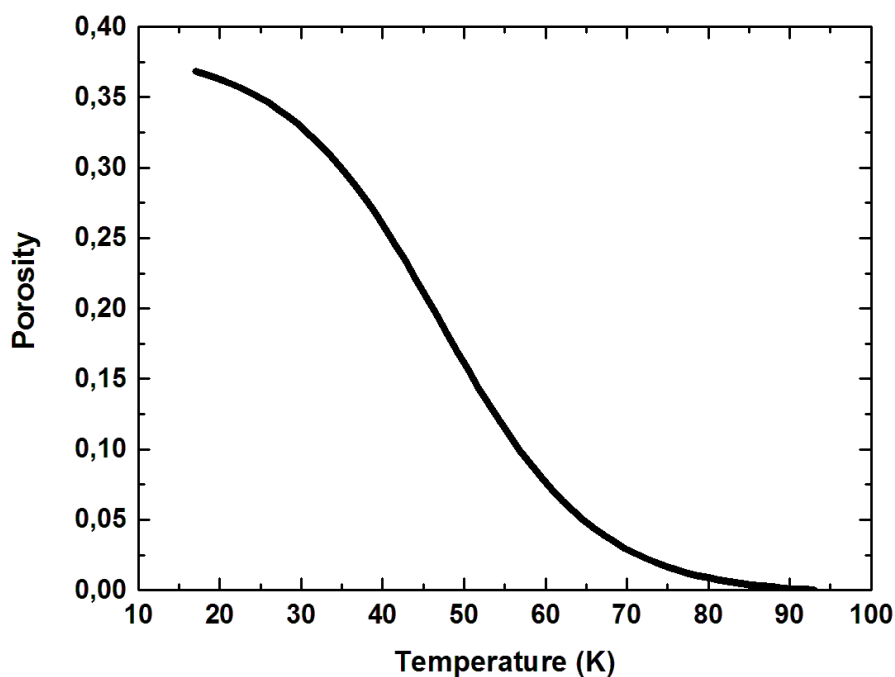


Fig. 4.2. Variación de la porosidad del CO₂ al aumentar la temperatura de depósito.

Se debe remarcar que el hecho de que la porosidad se anule (ver Figura 4.2), se debe únicamente a que se ha tomado como valor máximo el valor más alto obtenido por nuestro grupo, en lugar del valor máximo real. Ello se debe a que el único objetivo es mostrar cómo la porosidad alcanza un mínimo alrededor de 75 K, no dar un valor cuantitativo del mismo. Por otra parte, el trabajo de Schulze y Abe (1980) muestra que la densidad alcanza un valor máximo alrededor de 75 K, lo cual refuerza el resultado aquí presentado.

4.2.3 Temperatura 3

La última liberación corresponde a la propia desorción del CO₂ en el intervalo de temperatura que va desde 90 a 110 K. Es importante destacar que:

- Una gran fracción de moléculas de CH₄ o N₂ permanece en el interior de la estructura de CO₂ hasta que éste desorbe por completo.
- En esta zona la desorción de los hipervolátiles sigue el mismo comportamiento del CO₂ tal y como se puede ver por la coincidencia en los perfiles de la señal de desorción de ambos de la Figura 4.1.

Con esto podemos afirmar que el hielo de CO₂ retiene eficazmente a sustancias hipervolátiles en su estructura y que dicha retención se produce hasta la propia desorción del CO₂.

4.2.4 Conclusiones

Para explicar este comportamiento de la matriz de hielo de CO₂, en la literatura se utiliza el argumento, generalmente aceptado, de que esta molécula posee una estructura amorfa a bajas temperaturas. Sin embargo, como se ha visto, existe una controversia respecto a la “naturaleza” de dicha estructura amorfa ya que, mientras que para algunos autores no existe ningún retículo cristalino en toda la película depositada cuando ésta crece a temperaturas por debajo de los 30 K (Sandford et al., 1990); en cambio para otros, esta estructura amorfa proviene de una compilación de pequeño retículos cristalinos orientados al azar (Schulze y Abe, 1980).

Teniendo en cuenta ambos modelos, las tres zonas de desorción de los hipervolátiles observados en la Figura 4.1 corresponderían:

- 1^a zona (alrededor de 47 K): inicio de la cristalización de la estructura.
- 2^a zona (alrededor de 75 K): finalización del proceso de compactación.
- 3^a zona (alrededor de 90 K): desorción de la matriz de CO₂.

4.3 RELEVANCIA ASTROFÍSICA

Este tipo de experimentos (tanto para el caso del hielo de H₂O como para el de CO₂) tienen una gran importancia desde el punto de vista astrofísico por distintos motivos. Así, los resultados obtenidos en nuestros experimentos pueden ser aplicados a cualquier ambiente astrofísico donde el hielo de CO₂ pueda estar presente (ver sección 1.5), teniendo en cuenta que el intervalo de aplicación de temperatura está relacionado con los valores particulares de la presión en un determinado ambiente.

Aunque existen distintos escenarios astrofísicos donde los resultados experimentales mostrados en el apartado anterior pueden ser aplicados, en esta tesis se focalizará la relevancia astrofísica en uno en concreto: los sucesos de tipo destructivo, conocidos en la literatura como *catastrophic disruptions* (CD), ya que en éstos participan, en muchas ocasiones, objetos que contienen hielos: generalmente, en estos cuerpos se detectan moléculas volátiles como el H₂O, el CO₂ o el CH₃OH tanto antes como después del impacto, mientras que en algunos casos, determinadas sustancias hipervolátiles como el CO, CH₄, etc., se detectan en cantidades significativas sólo después del impacto.

Los hielos están presentes en muchos escenarios astrofísicos que pueden verse afectados por impactos: cometas, objetos de tamaño intermedio (tipo centauro o transneptunianos), satélites y planetas. La composición y la estructura de estos hielos depende tanto del ambiente donde se formaron, es decir de las condiciones iniciales de depósito, como de su historia térmica (Whittet y Chiar, 1993). Veamos un breve resumen sobre cada una de ellos:

- **Cometas.** La presencia de hielos de H₂O, CO₂, CO, CH₄, etc., ha sido confirmada en muchos cometas (Mumma et al., 2005; A'Hearn et al., 2005). Pero a pesar de que algunos de estos componentes helados sobre cometas son comunes a la mayor parte de ellos (ver por ejemplo la Tabla 2 en Mumma et al. 2005), el hecho de que la forma y la topografía de los tres cometas galileanos (Borrelly, Wild 2 y Tempel 1) sean distintas, nos indica que estos cometas presentan diferencias notables cuando se estudian con detalle. Así, aunque se asuma que la composición del hielo sea la misma para todos los cometas, no ocurrirá lo mismo en cuanto a las abundancias, ya que éstas presentarán unos valores particulares para cada uno de ellos.
- **Objetos de tamaño intermedio.** En el caso de los planetoides helados tipo centauros, se ha descubierto, por ejemplo, hielo de H₂O en Quirón (Dotto et al., 2003) que es el mejor de los casos conocidos. Además, los TNOs también muestran bandas relacionadas con especies heladas como H₂O, CH₄, N₂, etc. (Barucci et al., 2006).

- **Planetas enanos y satélites.** La composición del hielo de Tritón (satélite de Neptuno) y Plutón, es similar al de los TNOs: N₂, CH₄, H₂O, pero además también se ha encontrado CO en ambos objetos. La principal diferencia entre Tritón y Plutón es que la presencia de CO₂ ha sido confirmada sólo en Tritón (Cruikshank et al., 1993, 2000; Quirico et al., 1999).
- **Planetas.** En el caso de Marte, el CO₂ es la molécula más abundante (Forget et al., 2005), pero además también están presentes otros hielos, como el de CH₄ o el de H₂O (Mumma et al., 2004) o seguramente el de CO (Bar-Nun y Dimitrov, 2007).

En lo que respecta a los objetos directamente relacionados con CD, probablemente los más estudiados sean los cometas. El interés en cuanto a su composición se debe principalmente a que los cometas son un buen depósito conocido del material directamente relacionado con la composición primigenia de la nube molecular de la que se formó nuestro Sistema Solar (SS). Además, se añade el hecho de que pueden ser observados con detalle desde la Tierra en su perihelio y, su relativa proximidad, los hacen adecuados para ser estudiados *in situ*, como ya se ha hecho con las misión Stardust de la NASA¹ o, como tendrá lugar en un futuro próximo, con la misión de la Agencia Espacial Europea (ESA) Rosetta². Por otra parte, es posible provocar impactos artificiales, como se ha hecho en la misión de la NASA Deep Impact (DI), que estudió la composición del cometa 9P/Tempel 1 antes, durante y después del impacto (Mumma et al., 2005).

A lo largo del tiempo, muchos objetos han sufrido el impacto de cuerpos que han producido cambios en el balance energético que regula la liberación de hielos y otros materiales. Estos aportes de energía pueden hacer variar el equilibrio alcanzado en etapas anteriores y pueden explicar las nuevas características estructurales, físicas y químicas. En el caso de cometas, existen discrepancias entre los modelos y los datos observacionales obtenidos (Yamamoto et al., 1983; Samarasinha y Belton, 1995; Brucato et al., 1997; Greenberg y Li, 1998; Holsapple y Housen, 2007, Gronkowski, 2007). Algunos de estos modelos proponen la inclusión de moléculas más volátiles que el agua, localizadas en el interior de los granos de hielo de agua cometarios.

¹ Esta misión se aproximó en junio del 2004 hasta 240 km del cometa Wild 2 atravesando su cola, capturando partículas de la misma y tomando fotografías del núcleo.

² Esta misión, lanzada en 2004, se prevé alcance el cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko en el año 2014 y coloque una sonda en el núcleo del cometa.

Además, los efectos de un aumento de la temperatura debido a procesos tales como impactos, dependen de las características termodinámicas de los objetos en estudio. Un parámetro importante es la inercia térmica. Se define como:

$$\Gamma = \sqrt{\rho \cdot \kappa \cdot c}$$

donde ρ es la densidad, κ es la conductividad térmica y c el calor específico del cuerpo. Sus unidades en el SI son $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ (o también MKS, aunque también se ha propuesto una nueva unidad: el tiu³). Dicho parámetro está relacionado con la resistencia a que se produzcan cambios de temperatura, es decir, es un indicador de la capacidad que tiene un cuerpo de conservar el calor y de la velocidad con que puede cederlo o absorberlo del entorno. Así, una baja inercia térmica significa que puede conservar poco calor y, por tanto, debe de adquirirlo y cederlo rápidamente. La inercia térmica ha sido estudiada para los asteroides, sobre todo su dependencia con el diámetro (Delbó et al., 2007) y con la porosidad (Zimbelman, 1986).

Como se ha expuesto, existen múltiples ejemplos donde los hielos están presentes en objetos que están afectados por impactos. Debido a esta variedad, en vez de estudiar todos los posibles casos, en esta tesis nos centraremos en el caso del cometa 9P/Tempel 1, entre otros, por los siguientes motivos:

- Es un cuerpo que ha recibido, el impacto de un objeto artificial durante la misión D1, en la que una nave matriz (*flyby*) transportaba otra más pequeña (*impactor*) que acabaría chocando de manera controlada contra el cometa 9P/Tempel 1 el 4 de julio del 2005. El choque del *impactor* provocó un cráter en el núcleo cometario de unos 200 m de diámetro y de entre 6 – 30 m de profundidad (aunque estos valores deben ser tomados con la debida cautela ya que no existe un resultado definitivo). Los instrumentos de la misión tomaron medidas sobre distintos parámetros físicos concernientes a la composición del hielo tanto antes como después del impacto, que contribuyeron a mejorar el conocimiento de estos cuerpos celestes. Debido a ello, probablemente, sea uno de los ejemplos de impacto mejor estudiados.
- Se confirmó la existencia de hielo de H₂O y de CO₂ tanto antes como después del choque del *impactor* de D1. A la vista de este hecho, es de esperar que los hielos existan, aún en mayor abundancia, en cuerpos con un tamaño similar o superior que estén situados a mayores distancias del Sol.

³ En 2006 N. E. Putzig propone como unidad derivada del Sistema Internacional para medir la inercia térmica el "tiu", acrónimo de "thermal inertia units" cuya equivalencia es: 1 tiu = 1 J m⁻² K⁻¹ s^{-1/2}

- Su composición, en cuanto a sus hielos, revela semejanzas con objetos situados en la nube de Oort.

Veamos algunos resultados de la misión, tanto antes como después del impacto:

Antes del impacto:

- Los espectros infrarrojos mostraron pruebas de la existencia de H₂O y CO₂, en el gas ambiental que provenía de la superficie del objeto al ser calentada por la radiación solar (A'Hearn et al., 2005).
- Estudiando la correlación entre la morfología del cometa y las variaciones de albedo, se confirmó la presencia de tres pequeñas zonas brillantes (~30 % más brillantes que las inmediatamente circundantes). La presencia de las bandas de absorción de 1,5 y 2,0 micras en los espectros obtenidos por los instrumentos del *flyby*, confirmó que dichas regiones eran depósitos de hielo de agua (Sunshine et al., 2006). Estos autores obtuvieron un mapa del cometa en la longitud de onda de las bandas de absorción de hielo con el que se pudo calcular la extensión de hielo en la superficie de Tempel 1, resultando tener un tamaño, como mucho, de 0,57 km², es decir, un 0,5 % de de la superficie total del cometa (calculada en 113 km² con un radio aproximado de 3 km) que contenía ~0,03 km² de hielo de agua puro. Cuando combinaron este resultado con el mapa de temperaturas del cometa, descubrieron que dos de las tres regiones brillantes se encuentran en las partes más frías del núcleo. De hecho, la mayor de estas tres superficies de hielo de agua (que se localiza en una depresión 80 metros por debajo de las zonas circundantes) se encuentra a una temperatura entre 285–295 K, superior a 200 K que es, aproximadamente, la temperatura de sublimación del hielo de agua para un objeto en las condiciones de Tempel 1. En principio, este hecho hace imposible que sustancias hipervolátiles puras puedan existir sobre la superficie o justamente debajo de ella. Este hecho está demostrado, dentro del margen de error de las medidas, por la ausencia de señales de hipervolátiles antes del choque de DI. Pero esta temperatura no debe ser homogénea sobre toda la superficie del cometa. La presencia de hielo de agua, significaría la existencia de zonas que están por debajo de su temperatura de desorción libre, es decir, $T \leq 200$ K. Esto supondría que el cometa presenta diferencias de temperaturas superficiales de unos 70 K ya que la mínima temperatura superficial medida fue de 272 ± 7 K con una resolución espacial máxima de 120 m (Groussin et al., 2007).

- Pero, además, estas regiones heladas no son suficientes para producir la abundancia de agua observada en la coma del cometa. De hecho, para obtener el *outgassing* medido antes del impacto ($\sim 6 \cdot 10^{27}$ moléculas de H₂O s⁻¹) se necesitaría una superficie de 1,3 km², claramente superior al obtenido. Por ello, Sunshine y colaboradores, concluyeron que deben existir fuentes de agua de debajo de la superficie del cometa, con lo que la temperatura debería de disminuir en el interior del cometa (Sunshine et al., 2006).

Después del impacto:

- Se produjo un aumento de la señal del H₂O y CO₂ en el penacho producido por la eyección de material debido al choque (A'Hearn et al., 2005).
- Se detectaron, además otras moléculas: CH₄, C₂H₂, C₂H₆, HCN, CO, CH₃OH y H₂CO (Mumma et al., 2005).
- Estos hechos demostraron que bajo la superficie del cometa existía un depósito de distintas moléculas heladas, que sublimaron bien cuando el impacto modificó la superficie de cometa, o bien cuando la temperatura alcanzada después del impacto fue la adecuada para liberarlas, lo que se traduciría en dos escenarios posibles no excluyentes: que existe algún mecanismo eficaz de retención de dichas moléculas en la matriz de los hielos principales (H₂O y CO₂) o que la temperatura disminuye drásticamente según nos introducimos en el interior del cometa.

Por tanto, a la vista de estos resultados, podemos suponer que el cometa presenta zonas de distinta temperatura tanto en su superficie como en su interior. En el primer caso por debajo de temperaturas de, al menos, 70 K. En el segundo caso, el gradiente es más grande ya que los volátiles subliman a temperaturas menores que la de sublimación del CO₂. Por otra parte, la distribución de volátiles, en lo que concierne a la profundidad, depende tanto de la distribución de temperaturas como de las interacciones con el H₂O y/o el CO₂.

Aunque un análisis cuantitativo de esta distribución de temperaturas esté fuera del alcance de esta tesis, algunos datos referidos a la distribución superficial de la temperatura, a la historia del cometa, a la inercia térmica y a la temperatura de desorción de los hielos, nos puede indicar distintas claves sobre cuál sería la distribución final de volátiles según nos adentramos en el interior del cometa, al menos, en una primera aproximación:

- En cuanto a la temperatura superficial, su valor variaba entre los 272 ± 7 K y los 336 ± 7 K (Groussin et al., 2007). El estudio en detalle del mapa de temperaturas superficiales han aportado distintas conclusiones:
 - Las regiones aparentemente isotermas cuando se estudian a alta resolución, (~ 120 m/pixel) pierden dicha condición. Esto nos indica que deben existir variaciones de la temperatura superficial del cometa en una escala de decenas de metros (Groussin et al., 2007).
 - El mapa de temperaturas refleja la topografía del cometa: las zonas elevadas y las depresiones presentaban respectivamente los valores más altos y bajos de temperatura (Sunshine et al., 2006).
 - El hecho de que de las regiones donde se detectaron los depósitos de hielo de agua, superase en unos 70 K la temperatura de sublimación de dicha sustancia significa que el hielo de agua debe estar térmicamente y físicamente desacoplado del componente no helado de la superficie de material en una escala macroscópica (≤ 120 m) (Sunshine et al., 2006).
 - Este último resultado además de reforzar la primera conclusión, también indica que el mapa de temperaturas no es un buen marcador de la presencia de agua helada expuesta en la superficie (Groussin et al., 2007).

- Por lo que respecta a la historia del cometa, existen evidencias morfológicas que indican que su superficie ha sido procesada desde su formación (A'Hearn, 2005). Teniendo en cuenta este hecho y las anteriores conclusiones sobre la temperatura superficial, Sunshine y colaboradores, mantienen que los depósitos de hielo de agua no son originales, sino que han sido redepositados (Sunshine et al., 2006). De hecho este mismo grupo, al comparar el tamaño de las partículas del hielo de agua superficial (30 ± 20 μm) con el de las observadas en el penacho después del impacto (desde 0,5 a 5 μm), concluyeron que los depósitos de la superficie estaban formados por agregados de partículas más pequeñas que se rompieron fácilmente durante la expulsión del material y que debe existir una gran fuente de agua sólida en el subsuelo del cometa cerca de superficie. Este último resultado sugería que la inactividad del cometa no se debía a la pérdida de volátiles, sino más bien que era debida al desarrollo de una corteza refractaria.

- En relación a la inercia térmica, distintos estudios coinciden que Tempel 1 es un cometa con una baja inercia térmica, estableciéndose un intervalo entre 50 y 100 tiu (A'Hearn et al., 2005; Groussin et al., 2007).

Las conclusiones a las que llegamos con el rango de valores para la inercia térmica son que:

- Esta baja inercia térmica significa que sólo pequeñas fracciones de la energía solar penetra en profundidad en el interior del núcleo cometario y que, un cambio térmico en su superficie, produce una adaptación casi instantánea en cuanto al equilibrio térmico, es decir, la temperatura se homogeiniza rápidamente.
- Pero, por otra parte, Tempel 1 presenta frecuentes “*outburst*” de pequeño tamaño localizados en distintas partes del mismo que, normalmente, se presentan cuando sale el Sol en dichas áreas. La baja inercia térmica obliga a que esta actividad debe ser impulsada por material que se encuentra cerca de la superficie. A pesar de que todos los datos indican que no existe grandes cantidades de hielo en la superficie, la rápida aparición de grandes cantidades de volátiles en las primeras eyecciones después del choque implica la existencia de hielos cerca de la superficie (A'Hearn et al., 2005).
- Por lo tanto, debería existir un gradiente térmico abrupto debajo de la superficie que haga disminuir la temperatura rápidamente. El efecto térmico del impacto y la distribución final de los hielos, debido al procesado térmico solar del material recién expuesto, se realizaría de manera relativamente rápida debido también a esta baja inercia térmica.
- Con respecto a la temperatura de sublimación, hay dos posibilidades: considerar como correcta la temperatura característica de sublimación de los hielos, lo que implicaría la existencia de moléculas sólidas sin interacciones entre ellas; o considerar la temperatura de sublimación obtenida por Collings y colaboradores (2003 y 2004) para el H₂O, y las expuestas aquí para el CO₂, más altas que las temperaturas de sublimación características, debido a interacciones entre los hipervolátiles y el H₂O y/o CO₂.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, podemos hablar de dos posibles distribuciones en cuanto a los hielos presentes en el cometa a poca profundidad (ver Figuras 4.3 y 4.4).

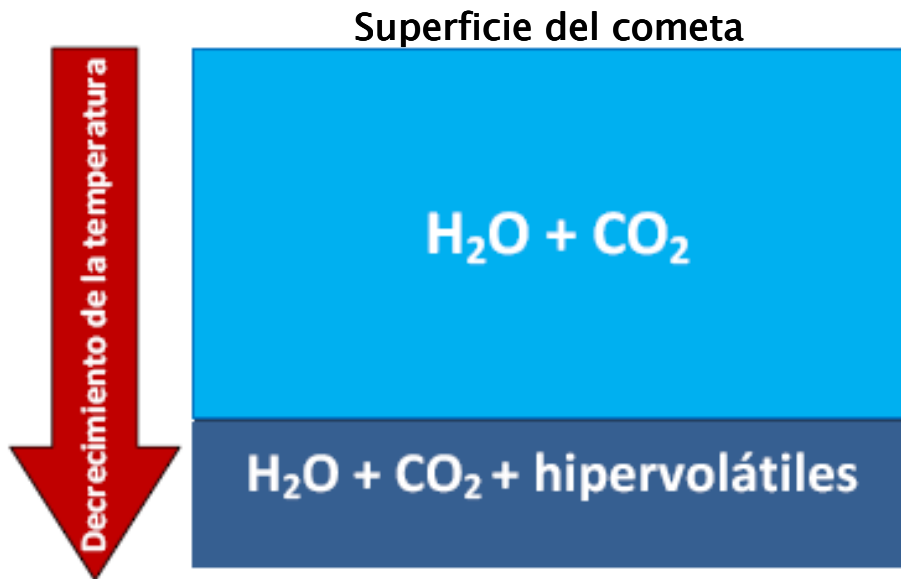
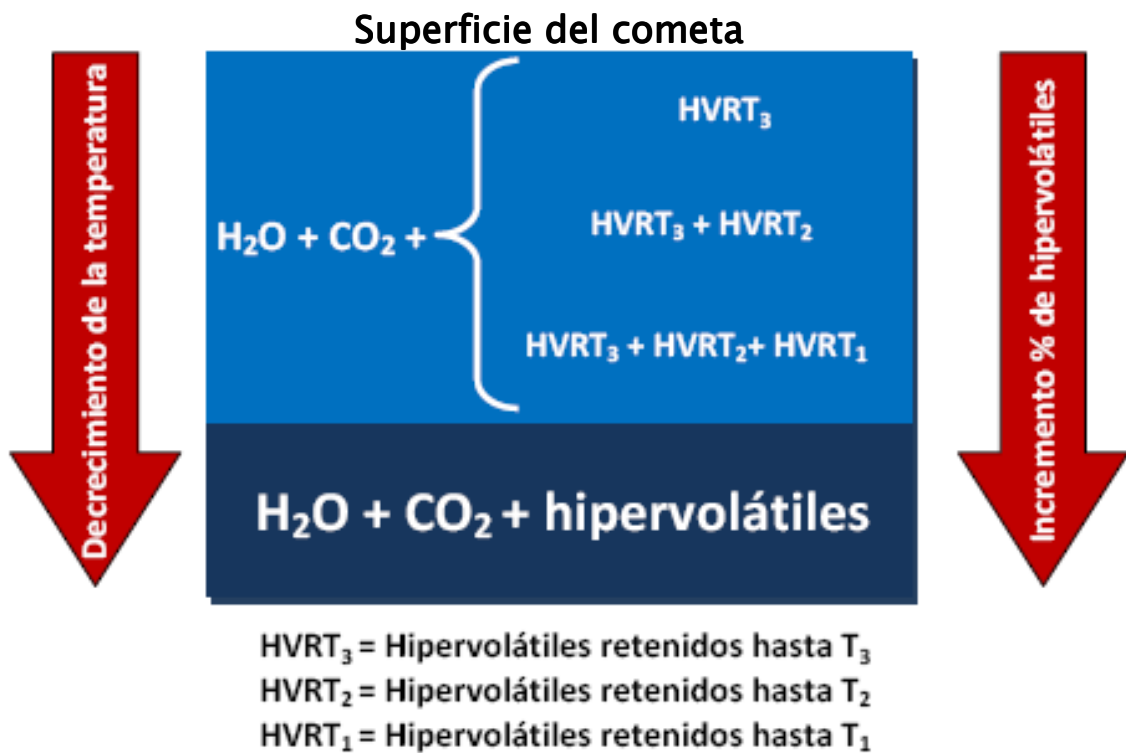


Fig. 4.3. Modelo para superficies que no retienen sustancias hipervolátiles.

Fig. 4.4. Modelo para superficies que retienen sustancias hipervolátiles. T₁, T₂ y T₃ se refieren a las temperaturas a las que se produce los distintos episodios de liberación de gases mostrados en la Figura 4.1.

Primera distribución

- No se conserva ningún hipervolátil en la estructura de los hielos situados cerca o sobre la superficie del cometa. En la Figura 4.3 hay dos capas: una justo debajo de la superficie sin hipervolátiles y otra, según aumenta la profundidad, que contiene hipervolátiles segregados de los hielos de CO₂ y H₂O.
- Si los datos observacionales confirmaran (con la exactitud necesaria) la ausencia de hipervolátiles justamente debajo de la superficie, existen tres posibles motivos excluyentes para justificar esta situación:
 - a. que fueron depositados de manera diferencial (a partir de dos clases distintas de granos helados en el medio interestelar o circumstelar);
 - b. que hayan sublimado, en un momento particular de su evolución;
 - c. que estén segregados debido a su diferente volatilidad, como parece ocurrir en Tritón con el H₂O y el CO₂ (Quirico et al., 1999) o con el CH₄ sobre Plutón (Douté et al., 1999).
- Si la segregación fuera finalmente el responsable de esta distribución, se debería de tener en cuenta que podría ser que un muy pequeño porcentaje de moléculas volátiles pueda permanecer atrapado en las etapas finales de enriquecimiento de CO₂ (Luna et al., 2008).
- En el cometa, las primeras capas por debajo de la superficie contendrían, en cuanto a hielos, sólo H₂O y/o CO₂ sin hipervolátiles o, como mucho, con un pequeño porcentaje que permanecería atrapado en la estructura interior del hielo de CO₂ (o de la de H₂O) hasta sus temperaturas de sublimación. En esta primera distribución, los hipervolátiles aparecen a más profundidad, donde la temperatura es lo bastante baja como para preservarlos de la sublimación.

Segunda distribución

- Tal y como se muestra en la Figura 4.4, las moléculas hipervolátiles estarían atrapadas en la capa dominada por el hielo de H₂O y CO₂ cerca de la superficie.
- Dependiendo de la historia térmica, parece lógico esperar diferentes temperaturas de sublimación para las moléculas retenidas tanto en el H₂O como en el CO₂. Así, en el segundo caso, si observamos los resultados de nuestros experimentos, los hipervolátiles retenidos subliman a tres temperaturas distintas que están íntimamente relacionadas con la estructura del hielo de CO₂: inicio de la cristalización (T₁); final de la compactación (T₂), y sublimación (T₃), cualquiera que sea el mecanismo que provoque estos efectos (la radiación solar o un impacto).

- Las sustancias hipervolátiles retenidas por el CO₂ sublimarían en tres episodios:
 - El primero se produciría cuando sublima el hielo principal (HVRT₃) en las capas más superficiales de los hielos de H₂O y de CO₂ (en nuestros experimentos T₃ corresponde a 90 K para el CO₂).
 - Según aumentamos la profundidad, aumentaría el enriquecimiento de volátiles debido a la retención de los mismos por el CO₂. Así, tendríamos que éstos se liberarían (HVRT₃ + HVRT₂) en la compresión final (en nuestros experimentos T₂ estaría ~70 K para el N₂ y ~75 K para el CH₄)
 - Incluso en las zonas más profundas, el enriquecimiento se debe a los volátiles (HVRT₃ + HVRT₂ + HVRT₁) que se conservan hasta la temperatura de inicio del proceso de cristalización (en nuestros experimentos T₁ corresponde a 47 K).
 - Finalmente la subsuperficie, donde la temperatura sería lo bastante baja para conservar incluso los hipervolátiles que no interactuarían con los absorbentes. Aquí se localizaría el material que no ha sido térmicamente procesado por la radiación solar o por el impacto.
- La transición de una zona a otra se produciría, según nuestros resultados, de manera brusca. Para comprobarlo, se realizaron una serie de experimentos para ver qué ocurría si manteníamos la temperatura constante durante varios minutos. De este modo, si los hipervolátiles continuaban sublimando, esta liberación de sustancias volátiles dependería del tiempo y no de la temperatura. Los experimentos mostraron que cuando se aumenta la temperatura y luego se detiene el proceso, manteniéndola fija en un cierto valor la liberación de hipervolátiles se detiene y no se reinicia hasta que calentamos de nuevo la muestra.

Así, según este modelo, la distribución final dependerá tanto de la cantidad de hipervolátiles que se tenga, como del resultado de la interacción recíproca de hipervolátiles y volátiles (en este caso el H₂O y el CO₂) y de los volátiles entre ellos mismos.

4.4 REFERENCIAS

- A'Hearn M. F., Belton M. J. S., Delamere W. A., et al., 2005. *Science* 310, 258–264.
- Baratta G.A., Palumbo M.E., 1998. *Journal of the Optical Society of America A: Optics, Image Science and Vision* 15, 3076–3085.
- Bar-Nun A., Herman G., Laufer D., et al., 1985. *Icarus* 63, 317–332.
- Bar-Nun A., Dimitrov V., 2007. *Icarus* 188, 543–545.
- Barucci M. A., Merlin F., Dotto E., et al., 2006. *Astronomy & Astrophysics* 455, 725–730.
- Brucato J. R., Castorina A. C., Palumbo M. E., et al., 1997. *Planetary and Space Science*, 45, 835–840.
- Collings M.P., Dever J.W., Fraser H.J., et al., 2003. *The Astrophysical Journal* 583, 1058–1062.
- Collings M.P., Anderson M.A., Chen R., et al., 2004. *Monthly Notices Royal Astronomical Society* 354, 1133–1140.
- Cruikshank D. P, Roush T. L., Owen T. C., et al., 1993. *Science* 261, 742–745.
- Cruikshank D. P, Schmitt B., Roush T. L., et al., 2000. *Icarus* 147, 309–316.
- de Graauw, Th., Whittet, D.C.B., Gerakines, et al., 1996. *Astronomy & Astrophysics* 315, L189 – L192.
- Delbó M., Dell'Oro A., Harris A. W., et al., 2007. *Icarus* 190, 236–249.
- Dohnálek Z., Kimmel G.A., Ayotte P., et al., 2003. *Journal of Chemical Physics* 118, 364–372.
- Domingo M., Millán C., Satorre M. Á., et al., 2007. *Proceeding of SPIE*, 6616–157.
- Dotto E., Barucci M. A., de Bergh C., 2003. *Comptes Rendus Physique* 4, 775–782.
- Douté S., Schmitt B., Quirico E. et al., 1999. *Icarus* 142, 421–444.
- Ehrenfreund P, Boogert A.C.A., Gerakines P.A., et al., 1997. *Astronomy & Astrophysics* 328, 649–669.

- Falk M., 1987. *Journal of Chemical Physics* 86, 560–564.
- Forget F., Levrard B., Montmessin F., et al., 2005. *Lunar and Planetary Science XXXVI*, 1605.
- Fraser H.J., Van Dishoeck, E.F., 2004. *Advances in Space Research* 33, 14–22.
- Greenberg J. M., Li A., 1998. *Astronomy & Astrophysics* 332, 374–384.
- Gronkowski P., 2007. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 379, L1–L5.
- Groussin O., A'Hearn M. F., Li J. Y., et al., 2007. *Icarus* 191, 63–72.
- Holsapple K. A., Housen K. R., 2007. *Icarus* 187, 345–356.
- Howard W. M., 2005. *Butlletin of the American Astronomical Society* 37, 698.
- Hudgins, D.M., Sandford, A., Allamandola, L.J., et al., 1993. *The Astrophysical Journal Supplement Series* 86, 713–870.
- Hudson R.L., Donn, B., 1991. *Icarus* 94, 326 – 332.
- Jenniskens P., Blake D.F., 1996. *The Astrophysical Journal* 473, 1104–1113.
- Lisse C. M., 2005. *Butlletin of the American Astronomical Society* 37, 703.
- Luna, R., Millán, C., Domingo, M., et al., 2008. *Astrophysics and Space Science* 314, 113–119.
- Mumma M. J., Novak R. E., DiSanti M. A., et al., 2004. *Butlletin of the American Astronomical Society* 36, 1127.
- Mumma M. J., Disanti M. A., Magee–Sauer K., et al., 2005. *Science* 310, 270–274.
- Notesco G., Bar–Nun A., 1997. *Icarus* 126, 336–341.
- Putzig, N. E., 2006, Ph. D. dissertation, University of Colorado, Boulder.
- Quirico E., Douté S., Schmitt B., 1999. *Icarus* 139, 159–178.
- Samarasinha N. H., Belton M. J. S., 1995. *Icarus* 116, 340–358.
- Sandford S. A., Allamandola L. J., 1990. *The Astrophysical Journal* 355, 357–372.

Satorre M. Á., Domingo M., Millán C., et al., 2008. *Planetary and Space Science* 56, 1748–1752.

Schulze W., Abe H., 1980. *Chemical Physics* 52, 381–388.

Smith R.S., Huang C., Wong E.K.L., et al., 1997. *Physical Review Letters* 79, 909–912.

Stevenson K.P., Kimmel G.A., Dohnálek Z., et al., 1999. *Science* 283, 1505–1507.

Sunshine J. M., A'Hearn M. F., Groussin O., et al., 2006. *Science* 311, 1453–1455.

Viti S., Collings M. P., Dever J. W., et al., 2004. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 354, 1141–1145.

Warren, S.G., 1986. *Applied Optics* 25, 2650–2674.

Whittet D. C. B., Chiar J. E., 1993. *The Astronomy and Astrophysics Review* 5, 1–35.

Wood, B.E., Roux, J.A., 1982. *Journal of the Optical Society of America* 72, 720–728.

Yamamoto T., Nakagawa N., Fukui Y., 1983. *Astronomy & Astrophysics* 122, 171–176.

Zimbelman J. R., 1986. *Icarus* 68, 366–369.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas de futuro

RESUMEN

En este capítulo, se presentan las conclusiones globales de esta tesis y las perspectivas de futuro dirigidas al estudio del hielo de CO₂.

ÍNDICE

5.1. Conclusiones	114
5.2. Perspectivas de futuro	114
5.3. Referencias	116

5.1 CONCLUSIONES

El objetivo principal de esta tesis ha sido demostrar experimentalmente que el hielo de CO₂ posee la capacidad para retener moléculas. Para conseguirlo se han realizado los experimentos expuestos en el capítulo 3 cuyos resultados, nos permiten exponer las siguientes conclusiones finales:

1. El hielo de CO₂ retiene eficazmente sustancias hipervolátiles como el N₂ y el CH₄ a temperaturas más altas que su temperatura característica de sublimación en estado puro, hasta la sublimación del CO₂.
2. Cuando estos hipervolátiles quedan atrapados, desorben principalmente a tres temperaturas distintas en torno a 47, 70–75 y 90–110 K. Estas temperaturas corresponden, respectivamente, al inicio de la cristalización, a la compactación final y a la sublimación del hielo de CO₂.
3. Dicho proceso de retención puede ayudar a explicar la presencia de ciertos compuestos hipervolátiles en algunos escenarios astrofísicos helados donde el hielo de CO₂ desempeñe un papel importante, incluso después de situaciones, como los impactos, en las que se alcanzan temperaturas más altas que la temperatura de sublimación de estos volátiles en estado puro.
4. A la luz de nuestros resultados, se han propuesto dos distribuciones distintas para el hielo existente en las capas externas del cometa 9P/Tempel 1. En la primera, no aparece ninguna sustancia hipervolátil justo debajo de la superficie. Mientras que en la segunda se propone un enriquecimiento de hipervolátiles según nos adentramos en el cometa, aunque la parte externa podría contener una pequeña fracción de hipervolátiles.
5. El hecho de que se conserven moléculas volátiles atrapadas en la estructura, puede ser importante para los modelos de evolución química si dichas moléculas desempeñan un papel importante en el mismo.

5.2 PERSPECTIVAS DE FUTURO

En cuanto a las perspectivas de futuro, existen distintas líneas de trabajo que, tomando como base el trabajo aquí presentado, pueden ser llevadas a cabo con el objetivo de ampliar el estudio de la capacidad de retención del hielo de CO₂. Entre ellas, podemos destacar distintas actuaciones posibles:

- Estudiar diferentes proporciones de mezclas binarias con las mismas moléculas aquí estudiadas (N₂ y CH₄), para comprobar si se observa el mismo comportamiento o se producen cambios significativos y ampliar el conjunto de moléculas (por ejemplo: CO, O₂, NH₃, CH₃OH, etc.) para realizar las mezclas binarias con el CO₂, comprobando si también son retenidas y, en caso afirmativo, obtener a qué temperaturas desorben.
- Llevar a cabo la desorción con mezclas de más de dos moléculas.
- Realizar estos estudios mediante distintos procedimientos a la hora de realizar el depósito: tipo mezcla (como el empleado en esta tesis) o tipo capas (depositando la molécula en menor proporción bien primero, bien después).
- Depositar los gases a diferentes temperaturas desde 10 K hasta la temperatura característica de sublimación del CO₂.
- Obtener el valor de las energías de sublimación de las moléculas en nuestras condiciones experimentales, teniendo en cuenta que la sublimación puede ser descrita mediante un modelo de desorción de orden cero (Millán et al., en preparación).
- Etcétera.

Consideración aparte merece el estudio de la estructura del CO₂. Para poder llevarla a cabo la técnica más usada (aunque no la única) es la espectroscopia infrarroja (IR). En esta línea, nuestro grupo de investigación dispone ya de un espectrómetro de IR de transformada de Fourier modelo Bruker IFS 66v/S en fase de pruebas y con el que estamos implementando distintas configuraciones experimentales para estudiar hielos en la región FIR simultáneamente, en la medida de lo posible, a las técnicas expuestas en el capítulo 3 (Vilaplana et al., 2008; Cantó et al., 2009). Además, se pretende realizar también estos estudios con o sin irradiación UV, debido a que en nuestro laboratorio también disponemos de una lámpara ultravioleta tipo Lyman- α con la que se está realizando experimentos iniciales para familiarizarnos en el uso de esta técnica (Cantó et al., 2008). Con la fotólisis se intentará evaluar los cambios que provoca en los hielos y, junto con la espectroscopia IR, se prevé caracterizar las nuevas especies formadas después de la irradiación.

5.3 REFERENCIAS

Cantó, J., Domingo, M., Millán, C., Satorre, M.Á., 2008. *Astrobiology* 8, 363.

Cantó, J., Vilaplana, R., Luna, R., Domingo, M., 2009. *Planetary and Space Science* 57, 446–448.

Millán et al., en preparación.

Vilaplana, R., Gomis, O., Luna, R., Cantó, J., 2008. *Planetary and Space Science* 56, 1744–1747.

Listado de Figuras

Capítulo 1	Página
1.1. Imagen de la nube Barnard 68	25
1.2. Esquema de un grano de polvo	30
1.3. Esquema de dos modelos estructurales de los mantos de hielo interestelares	32
1.4. Esquema de los procesos físicos y químicos que pueden tener lugar en los granos	33
1.5. Imágenes de Europa	36
1.6. Imágenes de Plutón	37
1.7. Recreación de la nube de Oort y del cinturón de Kuiper	38
1.8. Esquema de la dirección de la cola de gas y polvo de los cometas alrededor del Sol	39
1.9. Imagen del cometa Wild 2	39
1.10. Imagen del cometa Tempel 1	40
1.11. Imagen de la localización de hielo de H ₂ O sobre la superficie del cometa Tempel 1	40
1.12. Espectros IR de emisión de la coma del cometa Tempel 1 antes y después del impacto, del cometa Hale-Boop y de un disco de polvo alrededor de una estrella en formación	41
1.13. Imagen del choque de la sonda <i>impactor</i> sobre el cometa Tempel 1	41
Capítulo 2	Página
2.1. Esquema de la clasificación de las bombas de vacío	56
2.2. Esquema de una bomba rotativa	57
2.3. Esquema de una bomba turbomolecular	57
2.4. Esquema de la clasificación de los sensores de vacío	58
2.5. Esquema del sensor Pirani	59
2.6. Esquema y fotografía del sensor Bayard-Alpert	59
2.7. Fotografía de los elementos que componen un criostato de ciclo cerrado de He	61
2.8. Esquema de los elementos del <i>cold-head</i> del criostato de ciclo cerrado de He	61
2.9. Esquema del ciclo de Gifford-McMahon	62
2.10. Fotografía de la cámara de alto vacío empleada	63
2.11. Fotografía del escudo protector que actúa como criobomba	64
2.12. Fotografía de la localización en el sistema experimental del sensor ITR-90	64
2.13. Fotografía de la cámara de alto vacío abierta y la localización de distintos elementos	65
2.14. Vista frontal de la precámara	66
2.15. Fotografía de la localización de la válvula de aguja y del sensor Ceravac	66
2.16. Fotografía del controlador de temperatura	67
2.17. Esquema de la disposición experimental de la resistencia y de los diodos de SiO ₂	67
2.18. Esquema del funcionamiento de la microbalanza de cuarzo	68
2.19. Esquema del montaje experimental para la interferometría empleada	69
2.20. Fotografía de la localización del espectrómetro de masas en nuestra disposición	70
2.21. Esquema de la configuración experimental	71
2.22. Fotografía de la conexión de entrada de los gases a la cámara de alto vacío	72
2.23. Fotografía de distintos elementos conectados a la precámara	73
2.24. Esquema de la trayectoria de rayos de dos láseres	75
2.25. Esquema de las dos primeras reflexiones	76
2.26. Gráfica con las curvas de interferencia de los láseres y la frecuencia de la microbalanza	78
2.27. Fotografía de la microbalanza de cuarzo utilizada	80
2.28. Esquema de la vibración de la microbalanza sin y con depósito	81

Capítulo 3	Página
3.1. Gráfica de la frecuencia y de la presión parcial frente a temperatura durante el proceso de desorción del CO ₂ puro	87
3.2. Gráfica de la frecuencia y de la presión parcial frente a temperatura durante el proceso de desorción del CH ₄ puro	88
3.3. Gráfica de la frecuencia y de la presión parcial frente a temperatura durante el proceso de desorción del N ₂ puro	88
3.4. Gráfica de la frecuencia frente a temperatura durante el proceso de desorción de la mezcla CO ₂ :CH ₄	90
3.5. Gráfica de la frecuencia frente a la temperatura durante el proceso de desorción de la mezcla CO ₂ :CH ₄ eliminando la contribución del CO ₂	90
3.6. Gráfica del proceso de desorción de la mezcla CO ₂ :CH ₄	91
3.7. Gráfica del proceso de desorción de la mezcla CO ₂ :N ₂	91

Capítulo 4	Página
4.1. Gráfica del proceso de desorción de la mezcla CO ₂ :CH ₄ y CO ₂ :N ₂ con las temperaturas a las que se producen los distintos episodios de liberación de gases indicadas con números	96
4.2. Gráfica de la porosidad del CO ₂ al aumentar la temperatura de depósito	98
4.3. Modelo para la superficie del cometa Tempel 1 que no retiene hipervolátiles	107
4.3. Modelo para la superficie del cometa Tempel 1 que sí retiene hipervolátiles	107

Listado de Tablas

Capítulo 1	Página
1.1. Clasificación del medio interestelar	27
1.2. Listado de moléculas detectadas en los hielos interestelares	31
1.3. Listado de hielos detectados en objetos del Sistema Solar	34
1.4. Abundancias de moléculas detectadas en los cometas Halley y Hyakutake	42
Capítulo 2	Página
2.1. Relaciones entre distintas unidades de presión	54
2.2. Clasificación de los distintos regímenes de trabajo según el valor de la presión	54
2.3. Valores del camino libre medio para algunas moléculas	55
Capítulo 3	Página
3.1. Temperaturas de sublimación del CO ₂ , CH ₄ y N ₂ puros en nuestras condiciones experimentales	89

*Esta tesis se realizó en el 2009,
Año Internacional de la Astronomía.*

