



Facultad
de
Ciencias

**Estudio de la hidrostática de la fase
sólida de aceites de silicona bajo presión**
(Study of the hydrostaticity of solid silicone oils under
pressure)

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al
GRADO EN FÍSICA

Autor: Adrián Sansiñena Rodríguez
Director: Ignacio Hernández Campo

Junio 2022

Agradecimientos

En primer lugar quiero dar las gracias a mi director, Ignacio, por su paciencia y dedicación guiándome en este trabajo. He aprendido mucho sobre las altas presiones y la física experimental en general. Además, sus ganas de investigar y buen humor amenizaron la realización del trabajo. También debo agradecer a Jesús su ayuda durante las sesiones de laboratorio.

Quiero mencionar a mis compañeros del Doble Grado quienes me han acompañado durante estos cinco años. Su amistad es una de las cosas más importantes que me llevo de la carrera.

Por último, quiero agradecer a mi familia su apoyo incondicional. Sin ellos no podría haber llegado hasta aquí.

Índice general

1. Introducción	4
1.1. Ciencia de las altas presiones	4
1.2. Motivaciones y objetivos	4
2. Técnicas experimentales	6
2.1. Celdas de yunque de diamante	6
2.2. Medio hidrostático	8
2.3. Teoría del gasket de Dunstan	9
2.4. Medida de la presión	10
2.5. Espectroscopía Raman	12
3. Silicona 300000 cSt	14
3.1. Resultados	14
3.1.1. Cavidad de 200 μm	14
3.1.2. Cavidad de 150 μm	18
3.1.3. Cavidad de 100 μm	20
3.2. Discusión	23
3.2.1. Caracterización de los picos Raman estudiados	23
3.2.2. El aceite de silicona como indicador de presión	23
3.2.3. Análisis de la hidrostaticidad	26
4. Silicona 60000 cSt	35
4.1. Resultados	35
4.2. Comparación con los resultados anteriores	38
5. Conclusiones y trabajo futuro	40

Resumen

En los experimentos de altas presiones con celdas de yunque de diamante es común emplear chips de rubí como indicador de la presión. Esto limita los puntos donde es posible conocer la presión a las posiciones de los rubíes.

En esta memoria, se analiza la posibilidad de utilizar el aceite de silicona como indicador de la presión. Con este fin, se recogen y discuten los resultados obtenidos de una serie de medidas realizadas sobre el aceite de silicona sometido a alta presión. De esta manera, se ha obtenido una calibración de algunos de sus picos Raman en función de la presión. La calibración de la silicona ha permitido, además, el estudio y cuantificación de la hidrostática para diferentes preparaciones experimentales.

Palabras clave: Altas presiones, Hidrostática, Espectroscopía Raman, Aceite de silicona.

Abstract

In high pressure experiments with diamond anvil cells it is common to use ruby chips as a pressure indicator. This limits the points where it is possible to know the pressure to the positions of the rubies.

In this report, the possibility of using this pressure transmitting medium as a pressure indicator is analyzed. To this end, the results obtained by performing a series of measurements on silicone oil subjected to high pressure are presented and discussed. A calibration of some of its Raman peaks as a function of pressure has been obtained. In addition, the calibration of the silicone has also allowed the study and quantification of hydrostaticity for different experimental preparations.

Key words: High pressures, Hydrostaticity, Raman spectroscopy, Silicone oil.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Ciencia de las altas presiones

La física de altas presiones engloba todos aquellos experimentos y estudios que se realizan en condiciones de presión de a partir de varios miles de atmósferas. Aplicar presión provoca que los materiales se compriman, lo cual hace variar las distancias entre átomos y, con ella, sus características electrónicas y estructurales. Entre los objetivos de la ciencia de altas presiones cabe mencionar el estudio de los potenciales interatómicos, la síntesis de nuevos materiales o el estudio de propiedades de un material en fases que no son observadas a presión ambiente.

1.2. Motivaciones y objetivos

Buena parte de los experimentos en la ciencia de altas presiones se desarrollan mediante el uso de celdas de yunque de diamante. Estas celdas presionan uniaxialmente una junta metálica o gasket perforada dejando una cavidad en la que se sitúa la muestra del material cuyas propiedades a altas presiones se quiere estudiar. Además de dicho material, la cavidad se suele rellenar generalmente con un líquido o un gas. El objetivo de sumergir la muestra en este medio es que la presión se distribuya de manera homogénea, ejerciendo así una presión hidrostática sobre la muestra a estudiar de forma que los resultados no dependan de tensiones y fuerzas en diferentes direcciones que no es posible controlar. No obstante, a partir de cierta presión, el medio pasará a estado sólido y el material dejará de presentar un régimen hidrostático.

Como indicador de la presión en el interior de la cavidad es común utilizar chips de rubí con el fin de medir la longitud de onda de su fluorescencia cuya dependencia con la presión ha sido estudiada y calibrada en los últimos años. Con este fin se introducen varios de estos chips en la cavidad de manera que es posible medir la presión en distintos puntos de la misma.

El objetivo principal de este trabajo es analizar la posibilidad de utilizar el propio medio hidrostático como indicador de la presión. Esto supondría dos ventajas respecto al rubí: por un lado no sería necesario introducir más elementos en la cavidad, y por el otro, sería posible medir la presión en cualquier punto, sin limitarse a las zonas en las que haya chips de rubí. Con este fin se emplea la espectroscopía Raman que es sensible a las interacciones entre moléculas, las cuales varían con la distancia entre átomos. De esta manera, calibrar la dependencia de la posición de las energías Raman de ciertas vibraciones características del medio hidrostático con la presión permitiría obtener un nuevo indicador de la presión. Este indicador podría emplearse para estimar la presión en distintos puntos seleccionados de la cavidad, obteniendo información sobre la distribución de presiones dentro de la misma. El medio elegido con este propósito es el aceite de silicona.

El segundo objetivo de este trabajo es estudiar las características del aceite de silicona como medio hidrostático a partir de la calibración obtenida. Más concretamente, se persigue conocer sus límites hidrostáticos, su comportamiento en régimen no hidrostático y las transiciones de fase que producen el cambio de régimen en relación con sus características químicas y moleculares.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

Este es un trabajo esencialmente experimental, por lo que se ha prestado especial atención a la preparación de las muestras. La ciencia de altas presiones requiere de un riguroso procedimiento para ser capaz de controlar las múltiples variables de las que depende el experimento y, con ello, la bondad de los resultados y su reproducibilidad.

2.1. Celdas de yunque de diamante

Percy Williams Bridgman fue el gran pionero de la investigación en altas presiones durante la primera mitad del siglo XX. Desarrolló un revolucionario dispositivo conocido como yunque de Bridgman consistente en dos pequeñas áreas planas enfrentadas que se presionaban una contra otra mediante un brazo de palanca. Con este dispositivo alcanzó por primera vez presiones de hasta 1 GPa y realizó una extensa serie de medidas con las que consiguió el premio Nobel en Física en 1946. Las celdas de yunque de diamante fueron desarrolladas durante la década de los años 50 del siglo pasado y basan su funcionamiento en el dispositivo de Bridgman, pero introducen los diamantes que, debido a su dureza, permiten alcanzar presiones mayores [1]. En la figura 2.1 se ha dibujado el esquema básico de funcionamiento de estas celdas.

Existen actualmente gran variedad de celdas de yunque de diamante, con distintos tamaños, formas de aplicar la presión o accesibilidad a la muestra bajo presión, cada una especializada en un tipo de experimento. En este trabajo se ha empleado una celda de membrana de yunque de diamante, figura 2.2. El principio de funcionamiento de estas celdas es similar al de un sistema cilindro-pistón. Están constituidas esencialmente por tres piezas: por un lado, se tiene la base del cilindro en cuyo centro, sobre una semiesfera, se coloca uno de los diamantes; el otro diamante se sitúa sobre un plato en la pieza que haría la función de pistón; y, por último, una tercera pieza, la caperuza, encaja con la primera y encierra al pistón. Entre la caperuza y el pistón se forma una cavidad en la que se introduce un gas mediante una membrana aumentando la presión. La muestra a estudiar se sitúa en el centro de la culata de

los diamantes, en el interior de una junta metálica conocida como gasket que cumple dos funciones: separar los diamantes para evitar que se choquen y formar una cavidad encerrando la muestra.

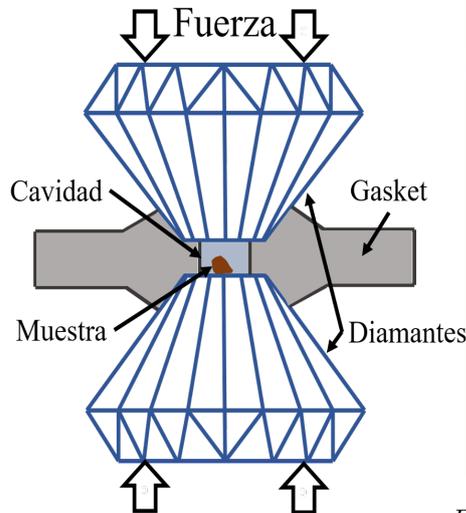


Figura 2.1: Esquema de funcionamiento básico de una celda de yunque de diamante.

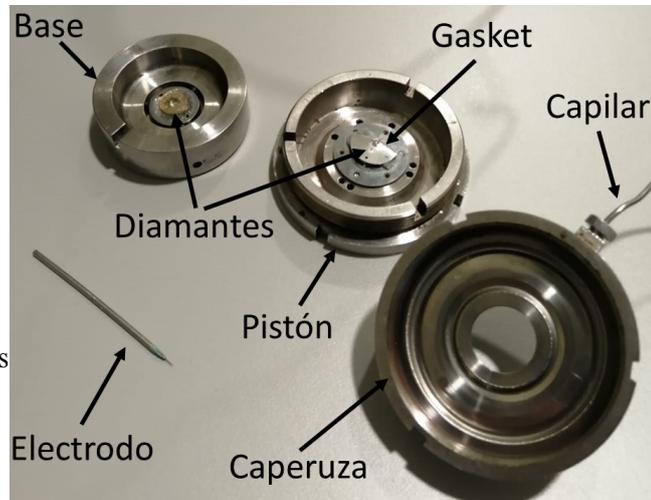


Figura 2.2: Celda de membrana de yunque de diamante utilizada junto con el electrodo empleado para perforar el gasket. Se indican los distintos componentes básicos de la celda.

Los diamantes deben estar bien alineados y sus culatas, paralelas, para evitar la aparición de tensiones no controladas que pueden influir en los resultados experimentales o incluso dañar los diamantes [2]. El alineamiento se corrige desplazando el plato del pistón mediante tres tornillos. De manera similar, actuando sobre la semiesfera se orienta el otro diamante para que ambos sean lo más paralelos posible. Para comprobar que se cumplen estas dos condiciones se observa los diamantes enfrentados mediante un microscopio. La presencia de zonas sombreadas en forma de media luna indica un mal alineamiento. Por otro lado, la presencia de anillos de Newton indica que las culatas de los diamantes no son perfectamente paralelas. Unos pocos anillos son admisibles siempre dependiendo de las presiones que se quieran alcanzar, una mayor presión requerirá una orientación más precisa de los diamantes.

Pese a su alto coste, las propiedades ópticas y mecánicas del diamante hacen que sea el material ideal para la realización de experimentos de alta presión. Su módulo de compresibilidad es 443 GPa y su dureza es 10 en la escala de Moss [3]. Esto lo sitúa entre los materiales más duros y menos compresibles conocidos. Además, es transparente a un amplio rango de longitudes de onda, incluyendo regiones del espectro de Rayos X, UV y el visible. Los dos diamantes que se han utilizado son del tipo IIA con bajas impurezas de nitrógeno. Este tipo de diamantes es indicado para la realización de experimentos de espectroscopía óptica como el llevado a cabo debido a su especialmente baja reflectividad en el rango visible. Tienen un diámetro de tabla de 2 mm y de culata de entre 300 y 400 μm , con 12 caras.

El gasket consiste en una delgada pletina metálica circular. Se han empleado gaskets de acero inoxidable y 200 μm de grosor. Antes de ser perforados y colocados

entre los diamantes, conviene realizar una preindentación. Para ello, se coloca la junta entre los diamantes en la posición exacta en la que se colocará posteriormente para las medidas y se aplica una cierta presión. De esta manera, las culatas de los diamantes se hundirán en el metal disminuyendo el grosor del mismo, de manera que la presión a aplicar durante la preindentación dependerá del grosor deseado. Con esto se consigue endurecer el material entre los diamantes y fijarlos en las huellas que han formado evitando así que se muevan durante las medidas [4]. Es una buena práctica, si es la primera vez que se emplea un cierto yunque, realizar varias preindentaciones de prueba a diferentes presiones para comprobar que los diamantes continúan enfrentados y sus culatas, paralelas.

Una vez concluida la preindentación, en el centro de la huella dejada por las culatas se perfora la cavidad mediante un microtaladro o electroerosión. Se ha empleado la segunda de las opciones. El grosor del hilo de tungsteno utilizado se ha escogido en función del radio del agujero deseado.

Para aplicar la presión se ha empleado una bombona con nitrógeno conectada a la celda mediante un capilar. Una válvula permitía regular la presión aplicada, que era medida mediante un manómetro. Se debe aclarar que esta presión no es la que experimenta directamente la muestra sino la presión sobre la membrana de la celda. La presión en la cavidad del gasket aumentará al aumentar la presión en la membrana, pero no es posible calcular una a partir de la otra debido a que interfieren numerosas variables, como distintas áreas de elementos involucrados o el grosor del gasket, que no son controladas. La técnica empleada para medir la presión en la cavidad se explica más adelante, en la sección 2.4.

2.2. Medio hidrostático

En los experimentos de alta presión con yunques de diamantes se sumerge la muestra a estudiar en un medio transmisor de manera que ofrezca presión hidrostática. Es común utilizar para este fin líquidos como mezclas de alcoholes, la mezcla 4:1 metanol-etanol es una de las más usadas, o aceites de silicona. También pueden emplearse gases inertes como el helio, el neón o el argón, que ofrecen una mejor hidrostática que las opciones líquidas pero precisan de mayores requisitos técnicos ya que deben introducirse en estado líquido a muy bajas temperaturas [5].

Es importante escoger correctamente la sustancia utilizada como medio transmisor. En primer lugar, si se va a realizar medidas espectroscópicas, la sustancia deberá ser transparente al rango de presiones estudiado. Por otro lado, con el aumento de la presión, puede producirse la solidificación del medio u otro tipo de transición de fase que provoque la pérdida de su hidrostática. Es por ello que debe emplearse sustancias que mantengan su hidrostática para las presiones a las que se pretenda trabajar o, al menos, conocer las características de la sustancia con el fin de poder valorar en qué medida el experimento puede verse afectado por la pérdida de la hidrostática.

El medio hidrostático empleado ha sido aceite de silicona (polidimetilsiloxano, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) proporcionado por *Dow Corning*. La silicona líquida es un medio de transmisión de la presión muy utilizado en celdas de yunque de diamante debido a sus propiedades. En primer lugar, es transparente y no presenta luminiscencia ni en el visible ni en el ultravioleta, por otro lado, no es reactivo ni disolvente por lo que tiene poca influencia sobre las propiedades de la muestra a estudiar. Presenta una hidrostática que puede considerarse ideal en la práctica hasta ~ 1 GPa. A esta presión se produce la solidificación pasando a un régimen no hidrostático. No obstante, aparecen los mayores valores del gradiente de presiones a partir de ~ 10 GPa [6]. Existe una amplia variedad de siliconas con viscosidades que pueden ir desde 0.65 cSt hasta el millón de cSt. A nivel molecular, la viscosidad de la silicona depende de la longitud de la cadena de monómeros, representada por n es su formulación química. Una cadena mayor supone una mayor viscosidad [7].

En cada preparación de las muestras, se colocó el gasket encima de uno de los diamantes en la posición en la que había sido preindentado, con el agujero en el centro de la culata. Con la ayuda de una paleta, se rellenó la cavidad del líquido que fuese a ser empleado como medio transmisor en las medidas. Una vez vertido, se cerró y selló la celda, preparada para las medidas.

2.3. Teoría del gasket de Dunstan

De acuerdo con Dunstan [8], puede distinguirse fundamentalmente dos regímenes del gasket en las celdas de yunque de diamante: el régimen *fino* y el régimen *grueso*. Al aplicar una fuerza sobre los diamantes, estos transmiten la presión al gasket y la muestra. Si la fuerza es relativamente baja, el gasket se extruirá hacia adentro, comprimiendo el agujero. Cuando el radio del agujero alcance un cierto radio límite, r_l , al aumentar la fuerza aplicada el gasket no podrá comprimir más la muestra y se extruirá hacia fuera, expandiendo el agujero. El gasket habrá pasado entonces al régimen grueso.

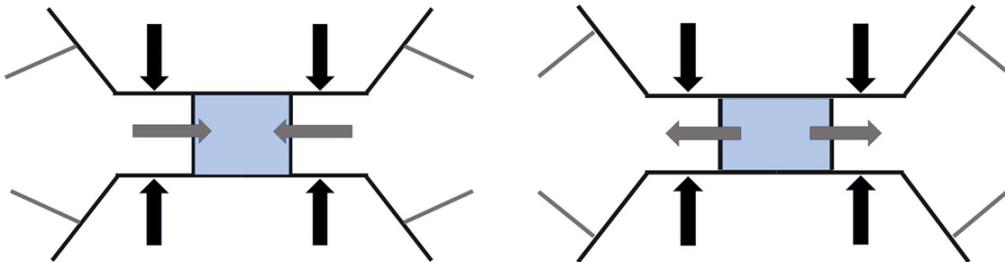


Figura 2.3: Esquema de lo que sucede con el gasket trabajando en régimen fino (izquierda) y en régimen grueso (derecha). Al aplicar presión, el acero se extruirá hacia dentro, tendiendo a cerrar el agujero. Al ser comprimido, el medio hidrostático se hace más rígido de manera que, a partir de cierto punto, empujará al acero que se extruirá hacia fuera.

Según la teoría de Dunstan, el cambio de régimen se producirá cuando la fuerza aplicada sobre los diamantes sea algo superior a la que se aplicó al preindentar el

gasket. La fuerza adicional necesaria para alcanzar el cambio de régimen dependerá de la compresibilidad del medio transmisor en relación con la del acero, que depende a su vez de la preindentación realizada. El grosor del gasket se reducirá al aplicar fuerzas mayores a la de preindentación. Por lo tanto, el fluido en la cavidad tenderá a expandirse contra el gasket.

Trabajando en el régimen grueso, será necesario aplicar una mayor fuerza para aumentar la presión efectiva en la cavidad que trabajando en el régimen fino. En el caso de celdas de membrana como la empleada, es la presión en la membrana la que genera la fuerza sobre los diamantes, los cuales, a su vez presionan el gasket.

Una mayor preindentación y un menor tamaño del agujero permiten, en general, alcanzar mayores presiones sin poner en riesgo la celda. No obstante, el tamaño de la cavidad viene limitado por las muestras a introducir y el tipo de estudio que se quiera llevar a cabo.

En el artículo citado se menciona también que, tras alcanzar la presión máxima y reduciendo la fuerza aplicada, se produce una cierta histéresis en la relación fuerza-presión. La histéresis será mayor cuanto más lo sea la deformación plástica sufrida por el gasket al ser presionado por los diamantes.

2.4. Medida de la presión

La presión es la magnitud fundamental en todo experimento de altas presiones ya que en función de la misma se describen las propiedades y medidas observadas. Conocer la presión a la que se está trabajando es por tanto determinante. Sin embargo, encontrar una técnica lo suficientemente sencilla, de manera que proporcione un indicador cómodamente reproducible a la vez que fiable no es fácil y ha supuesto un verdadero reto para la ciencia de las altas presiones desde finales del siglo XIX. Pueden distinguirse dos tipos de indicadores: primarios y secundarios.

Los indicadores primarios son aquellos que permiten estimar la presión directamente del propio instrumento. El ejemplo más simple de este tipo de indicadores es la columna de mercurio. No obstante, no es aplicable para presiones altas debido a que se necesitarían grandes alturas. Por ejemplo, para medir hasta el orden de los MPa se requeriría una columna de 10 metros de alto. Una variante de estos dispositivos que permite medir presiones mayores consiste en utilizar dos pistones de superficies distintas de manera que la presión sobre el pistón grande sea menor que la transmitida al pequeño, el cual estaría expuesto directamente a la alta presión [9]. Este tipo de dispositivos permite medir hasta el orden de 1 GPa. No obstante, se requiere de una construcción muy precisa. Es por ello que los indicadores primarios no son muy utilizados, sobre todo a partir de que se desarrollasen indicadores secundarios fiables que permitieron medir presiones más altas de forma más cómoda.

Los indicadores secundarios son aquellos que deben de ser calibrados para poder obtener estimaciones de la presión a partir de ellos. Se han desarrollado una gran variedad de este tipo de indicadores que utilizan la relación existente entre la presión

y otras magnitudes físicas como, por ejemplo, la compresibilidad de un gas o un líquido o la resistencia eléctrica de un metal. La calibración se realiza observando el punto para el cuál ocurre un fenómeno físico que aparece a unas condiciones de presión y temperatura conocidas. Ejemplo de estos fenómenos pueden ser las transiciones de fase como la solidificación del mercurio [10] o medidas relacionadas con la ecuación de estado de sólidos [11].

La técnica más utilizada para la medida *in situ* de la presión en la actualidad es la luminiscencia del rubí. Cuando se ilumina con luz verde, en el espectro de emisión del rubí aparecen dos líneas, denominadas R2 y R1. En condiciones ambiente se presentan como dos picos entorno a 692.8 y 694.3 nm respectivamente, siendo el último, correspondiente a R1, el de mayor intensidad. Analizando la estructura fina de los iones Cr^{3+} en el rubí, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, estas líneas provienen de la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, en campo cristalino octaédrico. El nivel 2E se desdobla debido a interacciones spin-órbita surgiendo las dos líneas [12].

En 1972 se publicó la primera escala de presiones a partir de la luminiscencia del rubí y se propuso como método para la medida de la presión hasta 2,2 GPa [13]. En el artículo citado se realiza la calibración del rubí a partir de los puntos de solidificación o de transición de fase de diferentes sustancias y se aplica un ajuste lineal. Esta escala permite estimar la presión a la que se trabaja introduciendo un fragmento de rubí y midiendo su luminiscencia. El nuevo método suponía una mejora respecto a los anteriores especialmente en cuanto a sencillez técnica y precisión. Esto motivó que durante los siguientes años y hasta la actualidad hayan aparecido nuevas escalas de la luminiscencia del rubí, cada una de ellas tratando de refinar la anterior o ampliar su rango de validez. En este trabajo se va a emplear una de las más recientes que viene definida por [14]:

$$P(\text{GPa}) = 1,87(\pm 0,01) \cdot 10^3 \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) \left[1 + 5,63(\pm 0,03) \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) \right], \quad (2.1)$$

donde λ_0 es la longitud de onda de la línea R1 del rubí a 0 GPa y $\Delta\lambda$ es el desplazamiento de dicha línea en nm. Esta escala está calibrada hasta los 150 GPa.

De esta manera, introducir unos pequeños fragmentos de rubí en la cavidad permite estimar la presión en la misma en condiciones de hidrostática.

Con este fin se han empleado rubíes esféricos de radio entre 5 y 20 μm . La ventaja de estas esferas frente a los chips de rubí es que son fácilmente identificables en la cavidad y manejables [15]. Los rubíes se introducían en la cavidad del gasket antes que el medio transmisor. En cada muestra se trató de colocar varios rubíes dispersos por la cavidad para poder medir la presión en distintas zonas de la misma. Para ello, observando a través de un microscopio, se tomaban los rubíes manualmente mediante una punta o alambre y se llevaban a la celda dejándolos caer en la posición deseada. En la figura 2.4 se puede apreciar la variación del espectro de emisión del rubí con la presión. Este espectro se obtuvo a partir de uno de los rubíes utilizados en los experimentos.

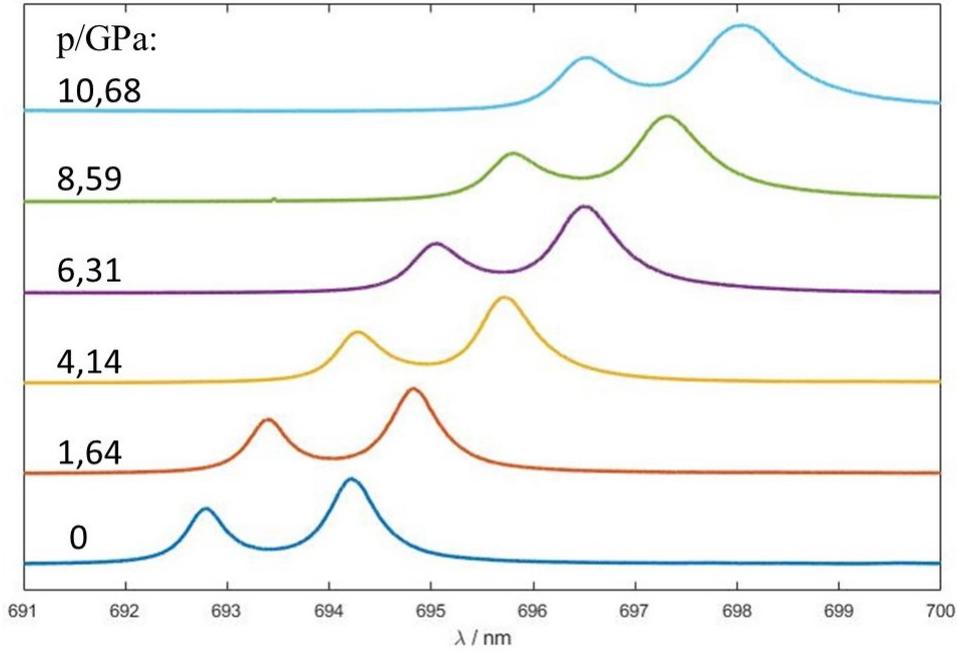


Figura 2.4: Espectro de emisión obtenido de una muestra de rubí para distintas presiones.

2.5. Espectroscopía Raman

Cuando un fotón de energía $h\nu_o$ incide sobre una molécula, este puede ser dispersado elásticamente con la misma energía, lo que se conoce como dispersión Rayleigh. También puede producirse una dispersión inelástica en la cual hay un intercambio de energía vibracional con la molécula, emitiendo un fotón con energía $h\nu_o \pm h\nu_v$ distinta a la inicial. Se conoce a este tipo de dispersión como dispersión Raman. Las transiciones en las que la energía del fotón final es inferior a la del incidente se denominan Stokes y se producen cuando la molécula inicialmente está en el estado fundamental vibracional y, tras ser excitada, se desexcita a un estado vibracional de energía $h\nu_v$ mayor que el fundamental, emitiendo por lo tanto un fotón de energía $h\nu_o - h\nu_v$. El otro tipo de transiciones se denomina anti-Stokes y aparecen cuando la molécula está inicialmente en un estado excitado y, tras absorber el fotón, decae al fundamental emitiendo un fotón de energía $h\nu_o + h\nu_v$. A temperatura ambiente, debido a la distribución de Boltzmann, las transiciones Stokes son más probables que las anti-Stokes.

La frecuencia de vibración Ω de un modo vibracional de un sistema diatómico depende de la constante de fuerza k , que depende del enlace involucrado, y de la masa reducida en reposo del sistema en vibración μ de la siguiente forma:

$$\Omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (2.2)$$

En el caso de sistemas que involucran más átomos, no es posible describir los modos de vibración a partir únicamente de las interacciones entre pares de átomos.

Las constantes de fuerzas y las masas reducidas de los modos normales tal y como aparecerían en una ecuación análoga a 2.2 están relacionadas con conjuntos de átomos.

La espectroscopía Raman es una técnica de gran utilidad para la caracterización de materiales. Los picos del espectro Raman de un cierto material aportan información sobre la energía de las vibraciones y su simetría. En altas presiones permite observar los cambios que se producen en las energías vibracionales al variar las distancias interatómicas a través de la presión. Con ello es posible interpretar el comportamiento de los materiales sometidos a presión a través de los cambios en las características de los enlaces entre átomos.

El sistema empleado para la medida del espectro Raman fue el *T64000 Advanced Research Raman System* que se muestra en la imagen 2.5 junto al resto del dispositivo experimental. Consiste en un triple monocromador Jobin-Yvon/Horiba T6400 con una CCD Symphony, también Horiba. Este espectrómetro permite medir con resolución espacial el Raman de una pequeña área de la muestra de manera que es posible obtener el espectro en puntos específicos de la cavidad. Para ello, se emplea una platina motorizada que permite desplazar la celda con precisión de μm . De esta forma, se han determinado las energías Raman en puntos distintos de la cavidad. Además, el mismo dispositivo ha sido empleado para medir la fluorescencia de los rubíes, siendo capaces de seleccionar un rubí en concreto para conocer la presión a la que está siendo sometido. Para ello se incide con un haz láser muy fino sobre el punto a estudiar. Se seleccionó una longitud de onda del láser de 514 nm para todas las medidas, tanto Raman como emisión de los rubíes.



Figura 2.5: Dispositivo experimental utilizado para las medidas del espectro Raman de la sílica a altas presiones. Se muestra el sistema que genera el láser utilizado y la celda sobre la platina, lista para las medidas.

Capítulo 3

Silicona 300000 cSt

Se llevaron a cabo cuatro series de medidas. Las tres primeras fueron realizadas empleando un aceite de silicona de muy alta viscosidad, variando el tamaño del agujero del gasket entre una medida y otra. El objetivo de esto fue, por un lado, obtener más datos para disminuir el error muestral y, por el otro, comparar las tres series de medidas para observar si el tamaño del agujero tiene influencia sobre los resultados. Para la cuarta medición se empleó un aceite de silicona de menor viscosidad con el fin de observar si puede existir una variación en el comportamiento de aceites de silicona con distinta viscosidad.

3.1. Resultados

En esta sección se exponen los resultados obtenidos al emplear silicona de viscosidad muy alta, 300000 cSt. Una de las ventajas de la viscosidad alta es que evita que las muestras se desplacen dentro de la celda al variar la presión [16]

3.1.1. Cavidad de 200 μm

Se preindentó el gasket con una presión en la membrana de 22,2 bar lo que redujo el espesor a $51 \pm 5 \mu\text{m}$. Se perforó un agujero de $200 \pm 10 \mu\text{m}$ de diámetro.

Se llevaron a cabo una serie de medidas a diferentes presiones. Cada una de ellas consistía, en primer lugar, en medir el espectro de luminiscencia de los rubíes con el fin de obtener la posición de la línea R1 y estimar con ello la presión. Se midió la luminiscencia de 3 rubíes para cada valor de la presión en la membrana de manera que se tenían valores de la presión en tres puntos distintos de la cavidad. Se ha considerado la presión media como la media de estos valores y el error, su desviación estándar. La figura 3.1 muestra una imagen de la cavidad previa a la realización de las medidas vista a través del microscopio. Aparecen indicados los rubíes que se han estudiado. Los picos de emisión se ajustaron mediante Lorentzianas.

En la figura 3.2 se muestra una gráfica con la presión estimada a partir de la luminiscencia de cada rubí en función de la presión media de los tres. La diferencia de presión medida en cada rubí aumenta al hacerle la presión.

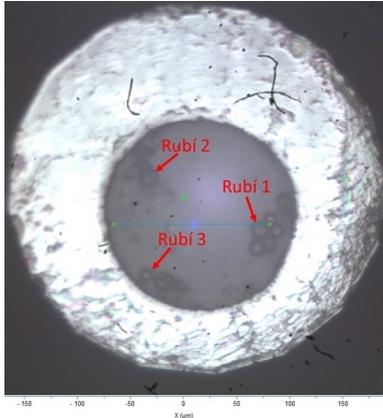


Figura 3.1: Imagen de la muestra preparada previa a la realización de las medidas. La foto fue realizada mediante un microscopio óptico a través de uno de los diamantes. Se aprecian los rubíes colocados en el interior de la cavidad, sumergidos en el aceite de silicona.

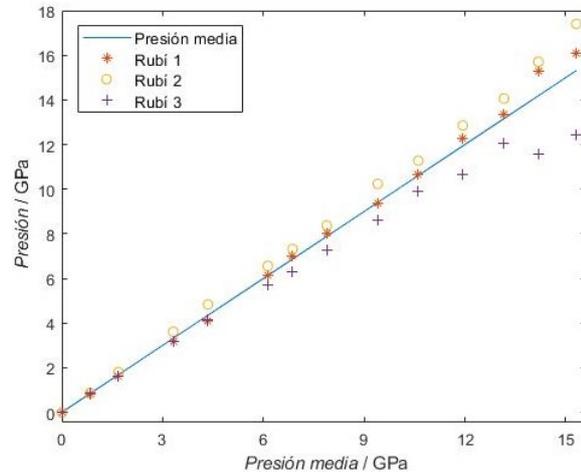


Figura 3.2: Presión a la que se encontraban sometidos los rubíes en función de la presión media (media de los tres valores) obtenida a través de la posición del pico R1 en cada medición.

Para cada presión en la membrana, después de medir la luminiscencia de los rubíes, se obtuvo el espectro Raman de la silicona en 11 puntos a lo largo de la línea mostrada en la figura 3.3 en verde, con una distancia entre puntos de $15 \mu m$.

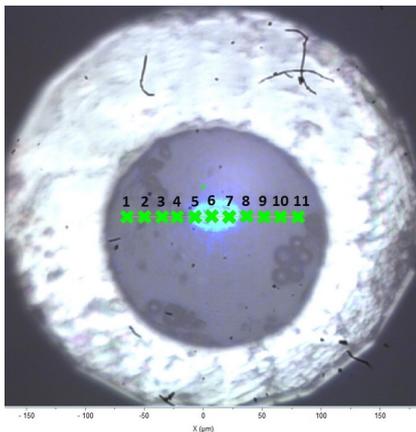


Figura 3.3: Imagen de la cavidad en la que se puede apreciar la línea trazada con los puntos sobre la silicona para obtener su espectro Raman. Aparece el láser utilizado apuntando a uno de ellos.

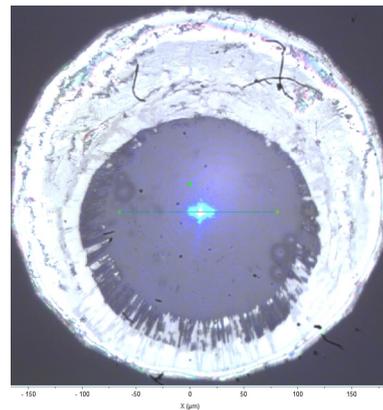


Figura 3.4: Aspecto del agujero durante la última medida realizada sobre la cavidad, a presión máxima. La cavidad se ha deformado debido a la presión alcanzada y el acero ha cedido frente a la silicona.

Para las primeras medidas, el tamaño de la cavidad se reducía al aumentar la presión debido a que el acero, más rígido que la silicona a presiones bajas, era capaz

de desplazar la misma. Sin embargo, a partir de la décima medida, el agujero empezó a abrirse al aumentar la presión. En la figura 3.4 se puede observar cómo ha cambiado el tamaño y la forma de la cavidad para la presión de la última medida realizada. Con el fin de no poner en riesgo los diamantes se decidió detener las mediciones en este punto al haberse abierto la cavidad de forma notable. Es interesante observar cómo los rubíes son menos visibles en esta imagen que en las anteriores. Esto se debe a que el índice de refracción de rubíes y silicona cambia con la presión, aproximándose.

En la figura 3.5 se muestra algunos de los espectros Raman obtenidos (en un mismo punto) para distintas presiones media en la cavidad. Se han seguido las dos regiones que aparecen en la figura. Se indican los picos que se ha decidido seguir debido a su intensidad, de manera que todavía fuesen apreciables a altas presiones cuando, como se observa, se ensanchan y su intensidad máxima desciende. Se utilizaron lorentzianas para realizar el ajuste de los espectros Raman con el fin de encontrar la posición de los máximos.

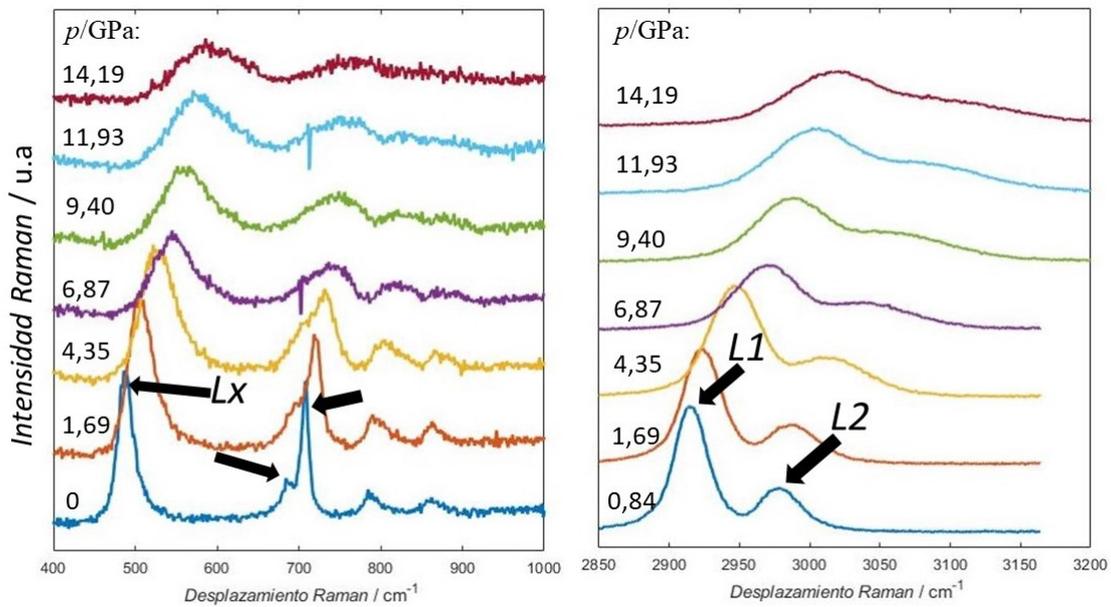


Figura 3.5: Espectro Raman de la silicona obtenido para algunos valores de la presión media. Se indican los picos que se seguirán para realizar el análisis. Coinciden con los más intensos, de forma que son identificables también a presiones altas.

En la figura 3.6 se representa la posición media de los máximos de tres picos de la región de menor desplazamiento frente a la presión media en la celda. Se ha tomado la desviación estándar como error en el desplazamiento medio. Como a partir de cierta presión no era posible distinguir los dos picos entorno a 700cm^{-1} , se pasó a seguir la envolvente de ambos. Se ha realizado el ajuste de los puntos correspondientes al pico entorno a 500cm^{-1} , al que se hará alusión a partir de ahora como *pico Lx*, mediante un polinomio de grado 2 pesando los errores de forma que los puntos con mayor peso en el ajuste fuesen los de menor error en ambos ejes. Cabe mencionar que se decidió prescindir del punto 11, el situado más a la derecha en la imagen de la celda, debido a que aparecía mucho ruido en el espectro correspondiente a este punto enmascarando los resultados. Los distintos parámetros que aparecen en la

ecuación de ajuste no tienen, en principio, un sentido físico como ocurre con los que aparecen en 2.1. Para dotar de sentido físico a esta ecuación habría que conocer la ecuación de estado de la silicón y saber cómo depende la vibración del volumen a partir del Grüneisen.

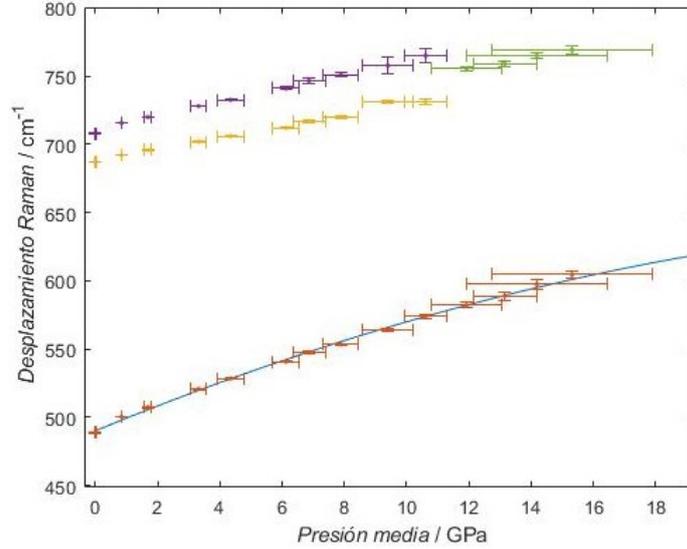


Figura 3.6: Posición del centro de los picos Raman de la parte de menor desplazamiento Raman del espectro estudiado en función de la presión media de la celda. La ecuación de la curva que ajusta los puntos de L_x es: $Y_{L_x} = (-0,14 \pm 0,08)X^2 + (9,4 \pm 0,9)X + 490,2 \pm 1,6$, donde Y es el desplazamiento Raman en cm^{-1} y X es la presión en GPa.

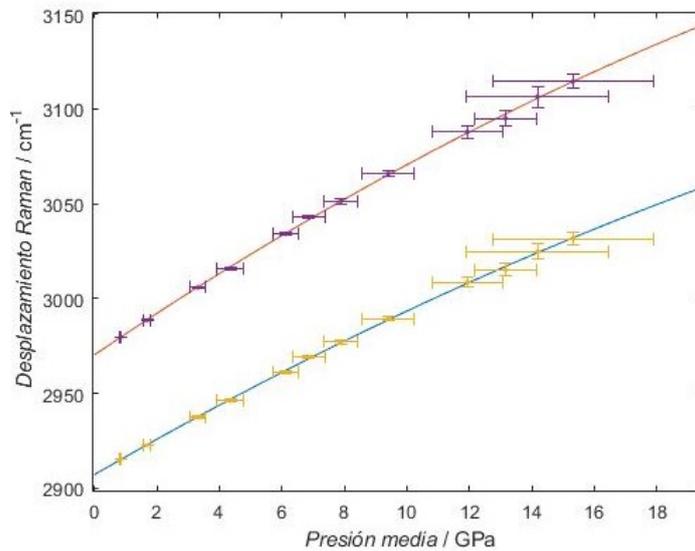


Figura 3.7: Posición del centro de los picos L_1 y L_2 en función de la presión media de la celda. Las ecuaciones de las curvas de ajuste son: $Y_{L_1} = (-0,09 \pm 0,03)X^2 + (9,5 \pm 0,3)X + 2907,0 \pm 1,0$ y $Y_{L_2} = (-0,12 \pm 0,03)X^2 + (11,2 \pm 0,4)X + 2970,0 \pm 1,0$, donde Y es el desplazamiento Raman en cm^{-1} y X es la presión en GPa.

En la figura 3.7 se representan las posiciones medias de los máximos los dos picos de la región de mayor energía frente a la presión media en la celda. El pico que a

presión ambiente se sitúa entorno a 2905 cm^{-1} será denominado *pico L1* y el de 2970 cm^{-1} , *pico L2*. Se han ajustado las dos series de puntos a dos polinomios de segundo grado pesando los errores de forma análoga a cómo se procedió con el pico Lx.

3.1.2. Cavity of $150\ \mu\text{m}$

Se preindentó el gasket con una presión en la membrana de 22,5 bar lo que redujo el espesor a $50 \pm 5\ \mu\text{m}$. Se perforó un agujero de $150 \pm 10\ \mu\text{m}$ de diámetro.

En la figura 3.8 se muestra una imagen de la muestra en la que se indican los rubíes que se estudiaron. Aunque se observa algo de suciedad en el interior de la celda, esto no afectó a los resultados.

La presión medida a través de la luminiscencia de cada rubí se ha representado en la figura 3.9 frente a la presión media de la celda, que se ha considerado nuevamente como la presión media de los tres rubíes.

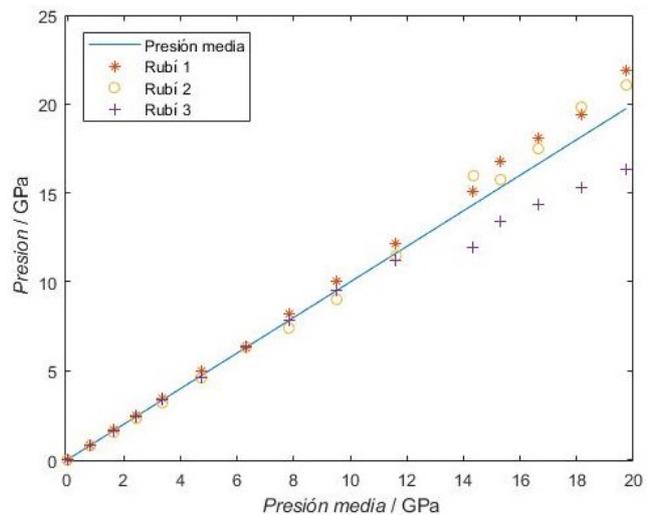
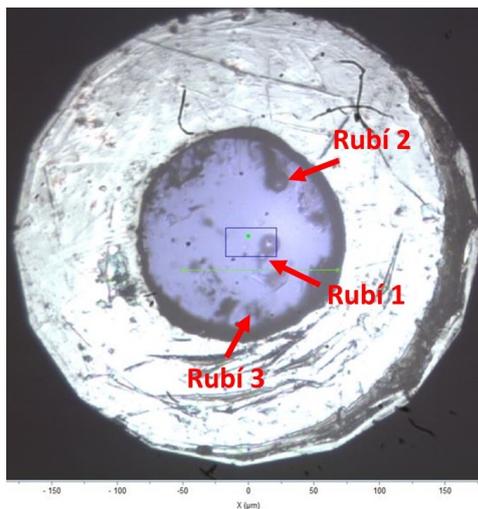


Figura 3.8: Imagen de la cavidad previa a las medidas. Se indican los rubíes utilizados para conocer la presión.

Figura 3.9: Presión obtenida de cada rubí de manera individual en función de la presión media.

Según se iba aumentando la presión, el tamaño de la cavidad variaba de una forma similar a cómo lo hizo en el caso del agujero de $200\ \mu\text{m}$: disminuía hasta el noveno punto, es decir, hasta unos 8-9 GPa, y para presiones mayores, aumentaba. La figura 3.10 muestra el aspecto de la celda para la última presión alcanzada. Ha sido posible alcanzar presiones cercanas a los 20 GPa sin poner en riesgo el dispositivo. En la imagen puede observarse a su vez la línea con los puntos en los que ha recogido el espectro Raman de la silicón.

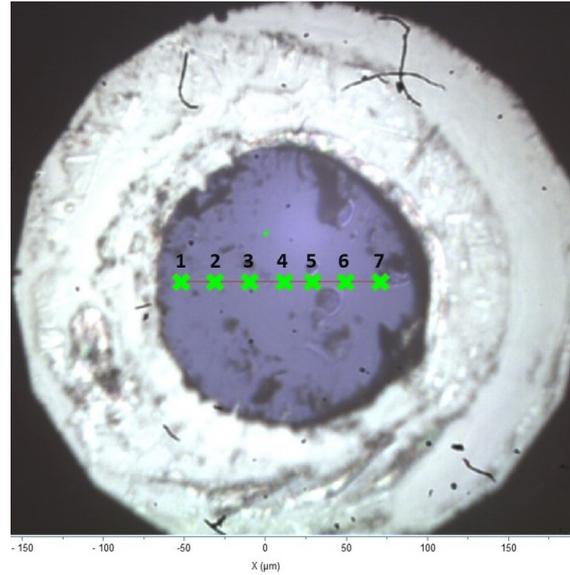


Figura 3.10: Aspecto final de la muestra tras las medidas a la presión máxima alcanzada. Se representa la línea con los puntos que se han utilizado para obtener el espectro Raman de la silicón.

Se han seguido y ajustado los mismos picos del espectro Raman de la silicón que en caso previo. No obstante, como la cavidad tiene un tamaño menor, se realizaron las medidas sobre 7 puntos con una separación de $20\mu m$ entre puntos en lugar de 11. La posición media de los picos en función de la presión media de los rubíes se representa en las figuras 3.11 y 3.12.

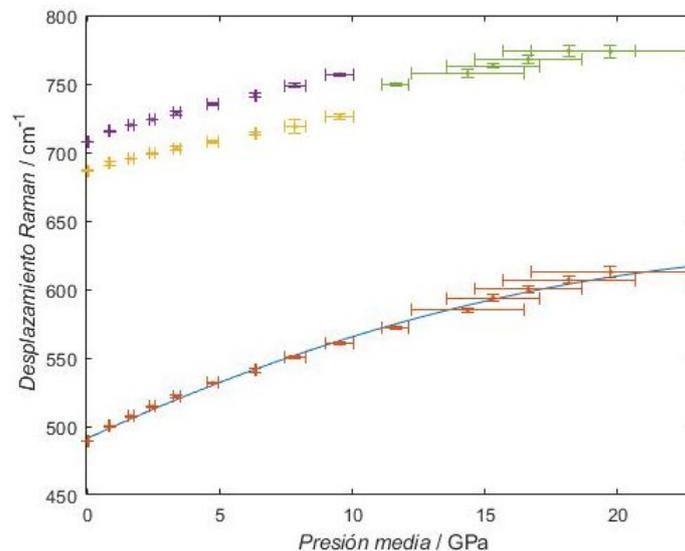


Figura 3.11: Desplazamiento Raman de los centros de los picos de la zona del espectro Raman de menor desplazamiento estudiada en función de la presión media de la celda. $Y_{Lx} = (-0,15 \pm 0,05)X^2 + (8,9 \pm 0,8)X + 491,5 \pm 1,8$, donde Y es el desplazamiento Raman en cm^{-1} y X es la presión en GPa.

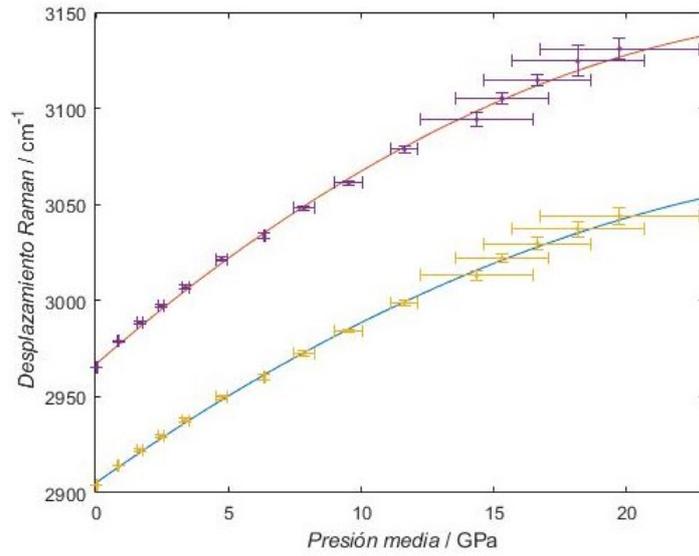


Figura 3.12: Desplazamiento Raman de los centros de los picos de la zona del espectro Raman de mayor desplazamiento estudiada en función de la presión media de la celda. $Y_{L1} = (-0,14 \pm 0,04)X^2 + (9,7 \pm 0,5)X + 2905 \pm 2$ y $Y_{L2} = (-0,20 \pm 0,06)X^2 + (12,0 \pm 0,8)X + 2967 \pm 2$, donde Y es el desplazamiento Raman en cm^{-1} y X es la presión en GPa.

3.1.3. Cavity de 100 μm

Se preindentó el gasket empleando una presión en la membrana de 23 bar obteniendo un espesor de $60 \pm 5 \mu\text{m}$. Una vez preindentado, se perforó un agujero de $100 \pm 10 \mu\text{m}$. En la figura 3.13 se muestra una imagen de la muestra preparada previa a las medidas. Se ha decidido medir la presión a partir de 4 rubíes distintos, los indicados en la imagen. La presión medida en cada rubí se representa en la figura 3.14.

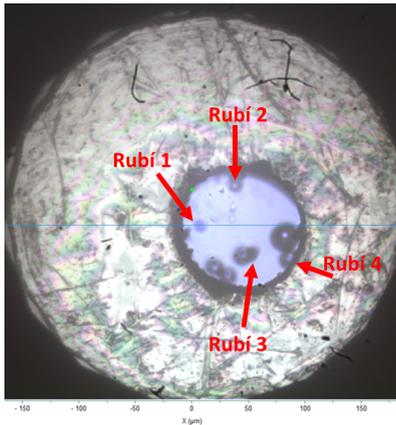


Figura 3.13: Imagen de la cavidad previa a las medidas. Se indican los cuatro rubíes seleccionados para medir la presión en la celda.

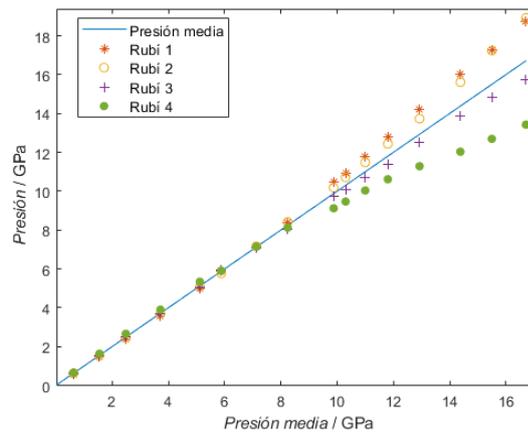


Figura 3.14: Presión medida a partir de la luminiscencia de cada rubí en función de la presión media.

Se obtuvo el espectro Raman de la silicena en 5 puntos dispuestos en línea y

separados $20\mu\text{m}$. La posición de estos puntos se puede observar en la figura 3.15. Esta foto de la muestra fue realizada durante la séptima medida, con una presión media de $5,88 \pm 0,07$ GPa. Se puede apreciar que, si bien la cavidad se ha cerrado algo en su parte superior, como ocurría con los agujeros de mayor tamaño a estas presiones, se ha abierto en su parte inferior derecha. La oquedad se fue abriendo en esta dirección al aumentar la presión hasta llegar al estado mostrado en la figura 3.16 para la presión máxima alcanzada, $16,7 \pm 2,6$ GPa.

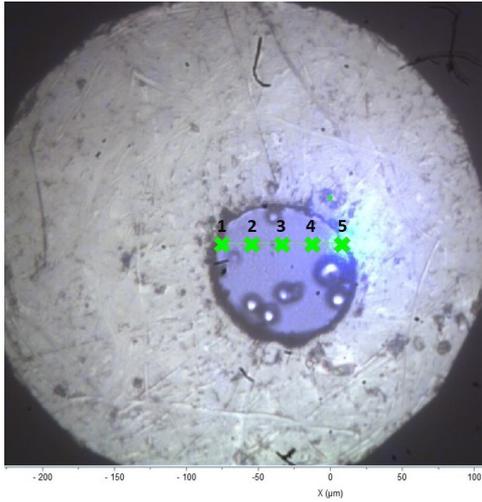


Figura 3.15: Línea verde sobre la silicón con los puntos sobre los que se ha recogido los espectros Raman.

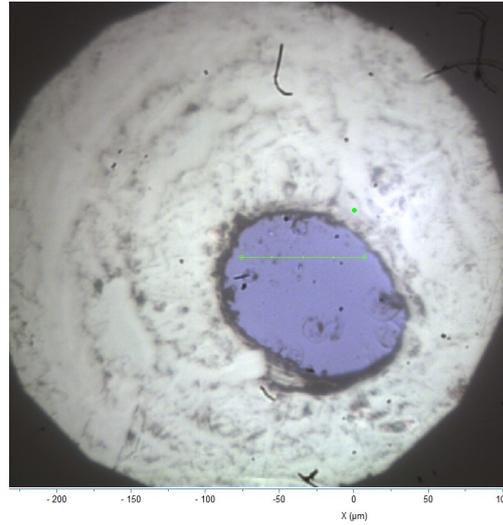


Figura 3.16: Aspecto de la cavidad durante la última medida. Se observa cómo se ha abierto notablemente hacia afuera.

Después de alcanzar la presión máxima, se debe reducir de nuevo la presión en la celda para poder desmontar el dispositivo de forma segura. Se realizó un par de medidas adicionales durante la bajada de presión con el fin de identificar si se produce algún tipo de histéresis.

En las figuras 3.17 y 3.18 se representa el desplazamiento medio de los picos medidos en función de la presión media en la celda. Se representan en un color distinto los puntos medidos en bajada, que se tuvieron en cuenta para realizar los ajustes.

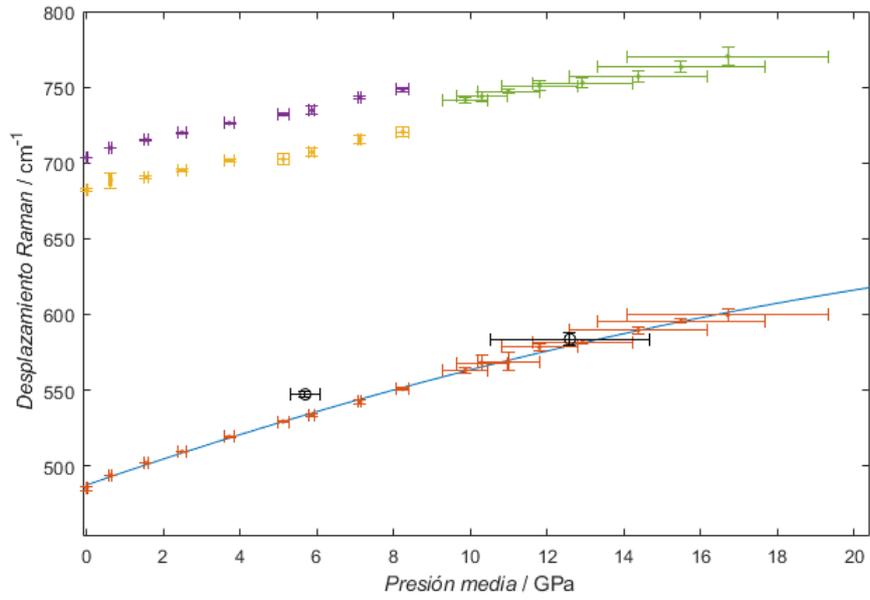


Figura 3.17: Desplazamiento Raman de los picos de la parte del espectro Raman de menor desplazamiento en función de la presión media. La ecuación de la curva de ajuste de Lx es $Y_{Lx} = (-0,12 \pm 0,04)X^2 + (8,8 \pm 0,6)X + 487,5 \pm 1,3$ donde Y es el desplazamiento en cm^{-1} y X , la presión media en GPa. En negro y con una marca circular, r se han representado los dos puntos del pico Lx medidos en bajada.

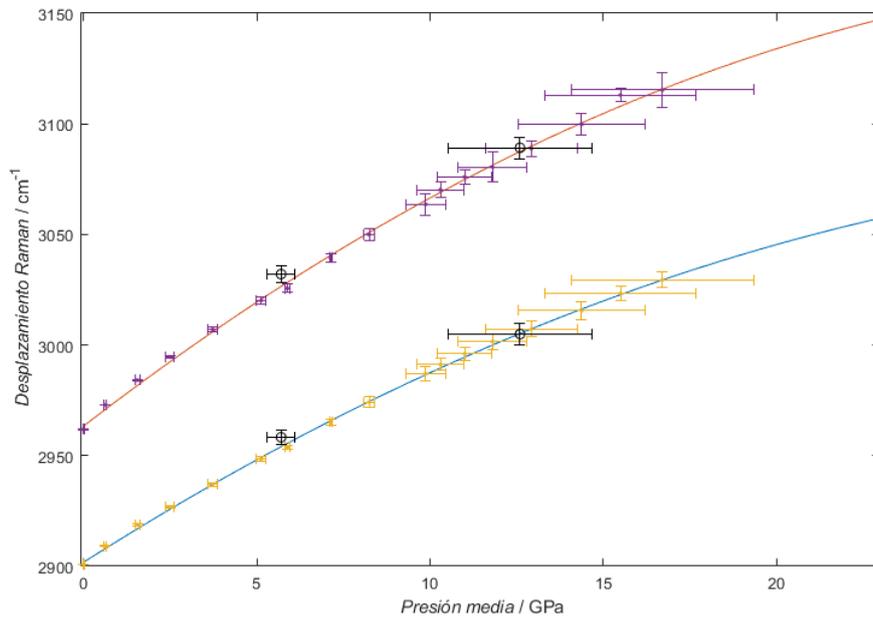


Figura 3.18: Desplazamiento Raman de los picos de la parte del espectro de mayor desplazamiento Raman en función de la presión media. Las ecuaciones de ajuste de $L1$ y $L2$ son $Y_{L1} = (-0,14 \pm 0,04)X^2 + (10,0 \pm 0,5)X + 2902,0 \pm 1,0$, y $Y_{L2} = (-0,18 \pm 0,07)X^2 + (12,1 \pm 0,8)X + 2963 \pm 2$ donde Y es el desplazamiento en cm^{-1} y X , la presión media en GPa. En negro y con una marca circular, se han representado los puntos medidos en bajada.

3.2. Discusión

3.2.1. Caracterización de los picos Raman estudiados

Antes de comenzar con la discusión de los resultados obtenidos es interesante detenerse a tratar de identificar los modos vibracionales de la silicona de los cuales provienen dichos picos. La silicona presenta enlaces silicio-oxígeno y silicio-carbono además de los grupos CH_3 .

Aunque hay que tener en cuenta las constantes de fuerza, por la ecuación 2.2 la frecuencia de un modo que involucre átomos pesados tenderá a ser inferior a la de otro en el que participen átomos más ligeros. De los picos estudiados, L1 y L2 son aquellos con mayor desplazamiento Raman y, por lo tanto, asociadas a modos vibracionales de mayor frecuencia. En consecuencia, es factible pensar que estas vibraciones estarán relacionadas con los grupos CH_3 pues involucran a los átomos más ligeros de la molécula. Siguiendo el mismo razonamiento, el pico Lx estará relacionado con un modo de vibración de baja frecuencia que involucre a los átomos pesados de la molécula, Si y O o Si y C.

En [18] estudian los distintos modos vibracionales de la silicona, asignando a cada pico un modo de vibración: se tiene que el modo asignado al pico L1 es el alargamiento simétrico de los CH_3 ; el asignado al L2, el alargamiento asimétrico de los CH_3 ; y el correspondiente al pico Lx, el alargamiento del sistema Si-O.

Por último, cabe destacar que se ha observado en los resultados un aumento del desplazamiento Raman de los picos al incrementar la presión. La constante de fuerza ha aumentado debido a los cambios de densidad electrónica al reducir la distancia entre átomos. En el caso del pico Lx, por involucrar un sistema diatómico, sería posible estimar a partir de 2.2 el aumento en la constante de fuerza empleando los datos obtenidos.

3.2.2. El aceite de silicona como indicador de presión

Las ecuaciones parabólicas obtenidas al ajustar el desplazamiento Raman promedio de los picos de la silicona en función de la presión media en la celda permiten estimar la presión a la que estaría sometida la silicona midiendo el desplazamiento Raman de estos picos. Esto puede servir, por lo tanto, como indicador *in situ* de la presión.

La utilidad y precisión de este indicador depende de varios factores. Uno de ellos, intrínseco al material, es la sensibilidad de los modos de vibración moleculares de la silicona a los cambios de presión. Una sensibilidad mayor supondrá una incertidumbre menor en la estimación ya que el desplazamiento Raman variará más con la presión, lo que permitiría diferenciar mejor unas presiones de otras. A partir de las ecuaciones de ajuste se tiene una medida de la sensibilidad de los tres picos Raman estudiados, su derivada.

En la tabla 3.1 se recogen los parámetros de las ecuaciones de ajuste obtenidas de los picos Lx, L1 y L2 para las cavidades de 200, 150 y 100 μm empleadas.

		200 μm	150 μm	100 μm
Lx	a / ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$)	$-0,14 \pm 0,08$	$-0,15 \pm 0,05$	$-0,12 \pm 0,04$
	b / ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$9,4 \pm 0,9$	$8,9 \pm 0,8$	$8,8 \pm 0,6$
	c / (cm^{-1})	$490,2 \pm 1,6$	$491,5 \pm 1,8$	$487,5 \pm 1,3$
L1	a / ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$)	$-0,09 \pm 0,03$	$-0,14 \pm 0,04$	$-0,14 \pm 0,04$
	b / ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$9,5 \pm 0,3$	$9,7 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$
	c / (cm^{-1})	$2,907,0 \pm 1,0$	2905 ± 2	$2902,0 \pm 1,0$
L2	a / ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$)	$-0,12 \pm 0,03$	$-0,20 \pm 0,06$	$-0,18 \pm 0,07$
	b / ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$11,2 \pm 0,4$	$12,0 \pm 0,8$	$12,1 \pm 0,8$
	c / (cm^{-1})	$2970,0 \pm 1,0$	2967 ± 2	2963 ± 2

Tabla 3.1: Parámetros de las ecuaciones de ajuste calculadas. Los ajustes son cuadráticos y siguen la ecuación $Y = aX^2 + bX + c$ donde Y es el desplazamiento Raman en cm^{-1} y X es la presión en GPa.

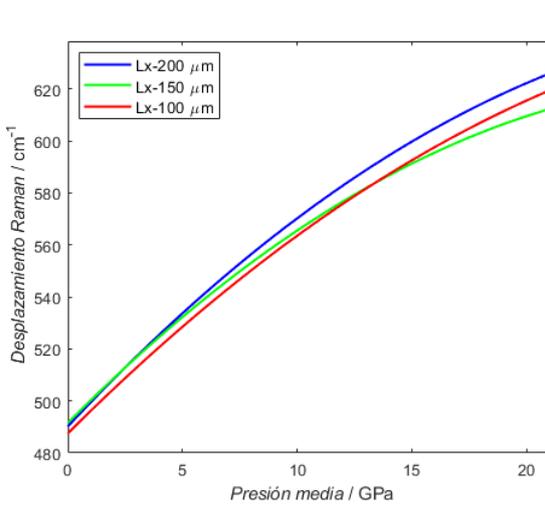


Figura 3.19: Comparación de los distintos ajustes obtenidos para Lx. Se observa que hasta los 10 GPa, las tres líneas son próximas y divergen a partir de esta presión.

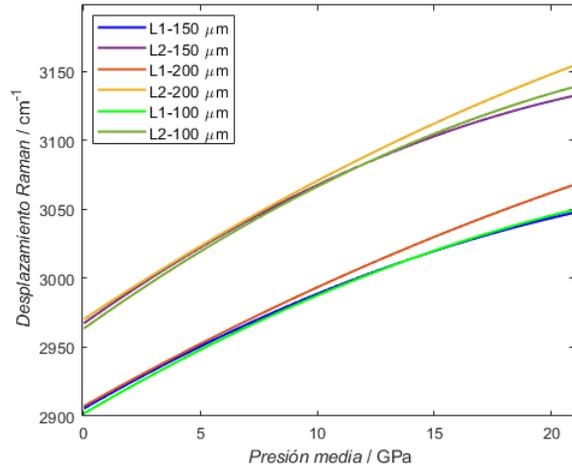


Figura 3.20: Comparación de los distintos ajustes obtenidos para L1 y L2. Nuevamente, las tres líneas correspondientes a un mismo pico son próximas para presiones relativamente bajas, pero se separan a partir de 10 GPa.

Los distintos ajustes obtenidos se pueden comparar visualmente a partir de las figuras 3.19 y 3.20. En estas gráficas, se observa de manera cualitativa que, para cada uno de los picos, las tres curvas de ajuste se asemejan a presiones bajas y que se van distanciando a partir de unos 10 GPa, coincidiendo con la reducción en la hidrostaticidad de la silicón. Es interesante observar cómo las curvas obtenidas con la cavidad de 200 μm se sitúan por encima de las otras dos en cada caso. Este hecho puede atribuirse a la manera en la que se realizaron los ajustes. La forma en la que se estima la presión media depende realmente de la posición de los rubíes

medidos. Si los rubíes se encuentran en zonas con mayor presión, la presión media así calculada resultará mayor a la media real, mientras que si ocurre lo contrario, los rubíes están situados en las zonas de la cavidad con presiones más bajas, la presión media calculada será inferior a la real. Una situación similar ocurre con los puntos medidos en la silicón. Para presiones bajas, como la presión se distribuye de manera más o menos homogénea en la silicón, la posición de los rubíes tiene una influencia mucho menor sobre la presión medida que a presiones mayores y es por ello que se empieza a apreciar realmente la diferencia a partir de los 10 GPa.

En todas las ecuaciones de ajuste, el término lineal es del orden de $10 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ mientras que el cuadrático es del orden de $0.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}^2$. Esto implica que a los 10 GPa la contribución lineal es unas $10 \cdot 10/(10^2 \cdot 0,01) = 10$ veces más importante que la cuadrática, dominando por lo tanto para presiones inferiores y aumentando la contribución cuadrática con la presión.

Las calibraciones obtenidas son más precisas cuando domina el término lineal y la sensibilidad a estas presiones puede estimarse a partir del mismo, despreciando órdenes superiores.

Con el fin de obtener una única calibración para cada línea, se va a calcular la media de los parámetros de la ecuación, dejando el término independiente libre de manera similar que en la ecuación 2.1 con el parámetro λ_0 , con el fin de tener en cuenta la presión inicial que se aplica al cerrar la celda:

$$\Delta w_{Lx}(\text{cm}^{-1}) = \Delta w_{Lx}(0 \text{ GPa}) + (9,0 \pm 0,8)P + (-0,14 \pm 0,06)P^2. \quad (3.1)$$

$$\Delta w_{L1}(\text{cm}^{-1}) = \Delta w_{L1}(0 \text{ GPa}) + (9,7 \pm 0,4)P + (-0,12 \pm 0,04)P^2. \quad (3.2)$$

$$\Delta w_{L2}(\text{cm}^{-1}) = \Delta w_{L2}(0 \text{ GPa}) + (11,8 \pm 0,7)P + (-0,17 \pm 0,05)P^2. \quad (3.3)$$

Con la presión P expresada en GPa.

Se va a comparar la sensibilidad con la de la línea R1 del rubí. A partir de 2.1 se tiene que la longitud de onda de la línea R1 cambia a razón de $0,37 \text{ nm}/\text{GPa}$ en el rango de presiones aquí estudiado. Se va a estimar cuánto varía la longitud de onda de la luz emitida tras la dispersión Stokes asociada a los picos Raman cuando se aumenta la presión 1 GPa. Teniendo en cuenta que a presiones bajas domina el término lineal en las calibraciones obtenidas y que la longitud de onda del láser empleado es 514 nm , se obtienen las siguientes aproximaciones:

$$\text{Tomando } \Delta w_{Lx} = 490 \text{ cm}^{-1}, \frac{\Delta \lambda}{\Delta P}(\text{Lx}) \approx 0,25 \text{ nm}/\text{GPa}.$$

$$\text{Tomando } \Delta w_{L1} = 2905 \text{ cm}^{-1}, \frac{\Delta \lambda}{\Delta P}(\text{L1}) \approx 0,36 \text{ nm}/\text{GPa}.$$

$$\text{Tomando } \Delta w_{L2} = 2967 \text{ cm}^{-1}, \frac{\Delta \lambda}{\Delta P}(\text{L2}) \approx 0,43 \text{ nm}/\text{GPa}.$$

De estos resultados se extrae que la sensibilidad de los picos Raman al cambio de la presión resulta ser del mismo orden a la de la línea R1 de los rubíes en el rango de

presiones estudiado. Incluso, la de las líneas L1 y L2 es algo superior. Por lo tanto, serían indicadores de la presión lo suficientemente sensibles.

No obstante, esta sensibilidad dependerá de la longitud de onda del láser utilizado. Si en lugar de un láser de 514 nm se emplease otro de 450 nm la sensibilidad de los picos Raman al cambio de la presión sería:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(\text{Lx}) &\approx 0,19 \text{ nm/GPa}, \\ \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(\text{L1}) &\approx 0,26 \text{ nm/GPa}, \\ \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(\text{L2}) &\approx 0,32 \text{ nm/GPa}.\end{aligned}$$

En el caso de utilizar un láser de 600 nm, las sensibilidades esperadas serían:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(\text{Lx}) &\approx 0,34 \text{ nm/GPa}, \\ \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(\text{L1}) &\approx 0,51 \text{ nm/GPa}, \\ , \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(\text{L2}) &\approx 0,63 \text{ nm/GPa}.\end{aligned}$$

Por lo tanto, se conseguirá una mejor sensibilidad si se utilizan láseres con longitud de onda mayor. No obstante, hay que tener en cuenta que la intensidad de los picos Raman también depende de la longitud de onda de la luz incidente.

3.2.3. Análisis de la hidrostática

Perfiles de presión

Mediante las calibraciones de las energías de los picos Raman se puede estimar la presión en los puntos en los que se midió el espectro Raman. De esta forma se obtiene un perfil de presiones a lo largo de las rectas que contenían los puntos en la silicona. Esto permite conocer la distribución de la presión en cada celda en función de la presión media aplicada. Se ha obtenido el perfil de presiones a partir de la calibración de L1 para los tres agujeros. Estos se muestran en las figuras 3.21, 3.22 y 3.23 que se corresponden respectivamente a los agujeros de tamaño 200, 150 y 100 μm respectivamente. Junto a ellos se muestra representada la máxima diferencia de presión estimada entre dos puntos en función de la presión media, 2σ . También se representa la diferencia entre la presión estimada en cada punto y la presión media estimada, ΔP , para tres presiones conjuntos de puntos seleccionados. Esto permite apreciar mejor la forma del perfil y su escala.

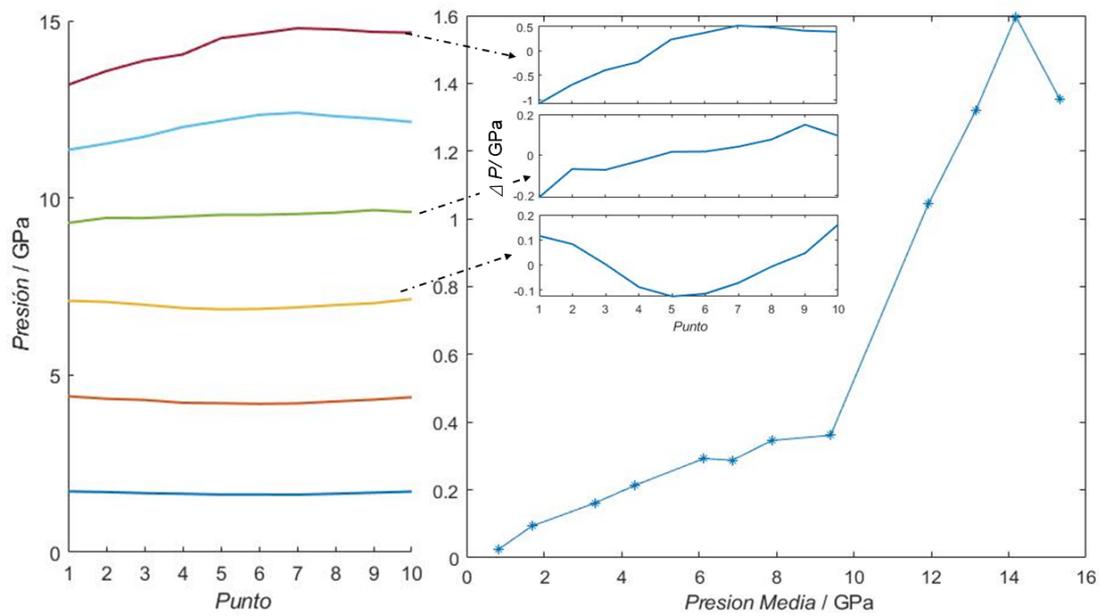


Figura 3.21: En la imagen de la izquierda, perfil de presiones confeccionado a partir de la estimación en cada punto medido de la silicona para el agujero de 200 μm . En la de la derecha, diferencia máxima entre presiones estimadas en función de la presión media. En esta última aparece insertado el perfil para tres presiones distintas. De esta forma se aprecia mejor cómo varía la distribución de presiones.

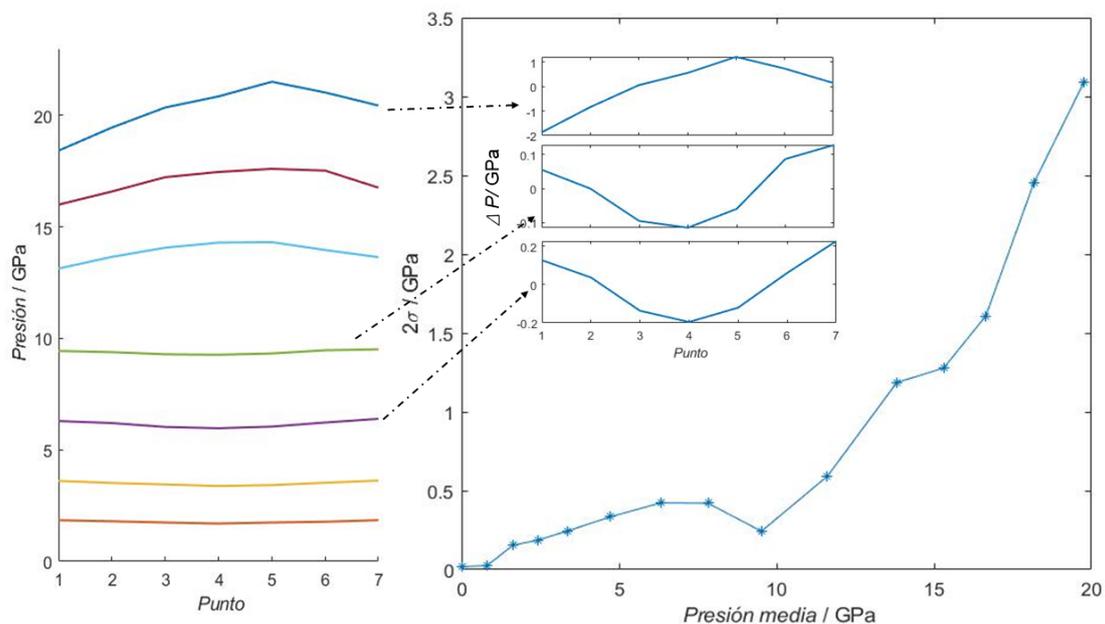


Figura 3.22: Perfil de presiones obtenido para la cavidad de 150 μm y diferencia máxima de presiones estimadas en función de la presión media. Se observa que, a bajas presiones, el mínimo de presión se sitúa en el centro, y a partir de los 10 GPa, se sitúa en los extremos.

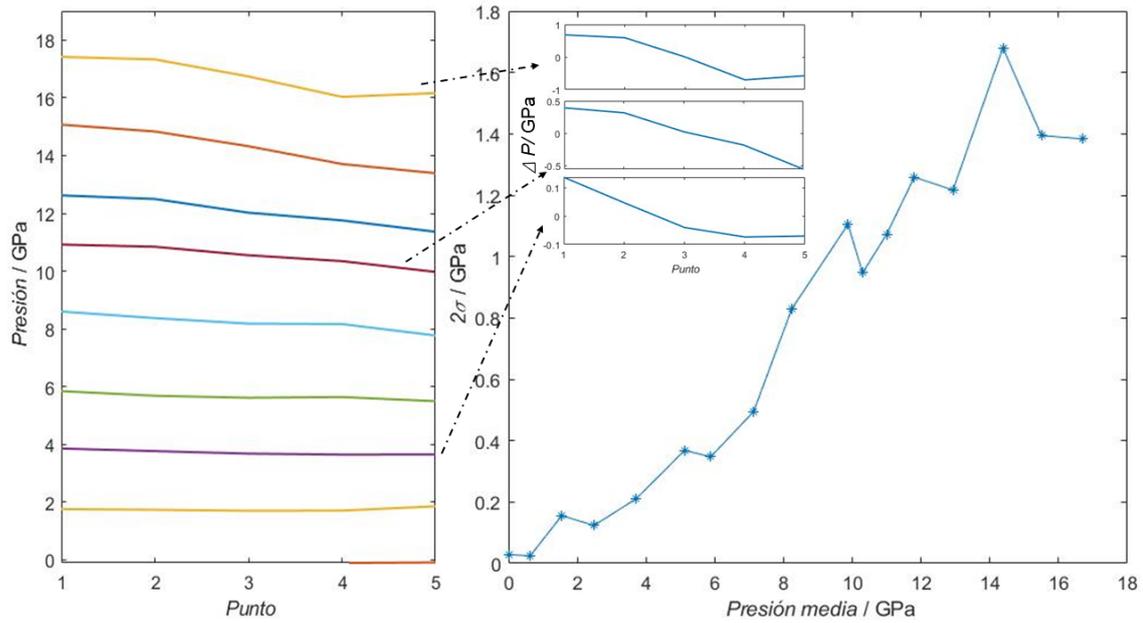


Figura 3.23: Perfil de presiones obtenido para la cavidad de $100 \mu\text{m}$ y diferencia máxima de presiones estimadas en función de la presión media.

La estimación de la presión en los distintos puntos de la cavidad ofrece una medida de la hidrostática en la celda. Claramente, si se estiman presiones diferentes en distintos puntos de la cavidad la silicona no está en el régimen hidrostático. La diferencia máxima de presión, 2σ , resulta una manera de cuantificar la no hidrostática. En este sentido, se observa que cuando la presión a la que se somete la silicona es mayor, menor es la hidrostática que presenta ya 2σ es mayor.

En las gráficas que representan 2σ frente a la presión media, se puede apreciar un cambio de régimen a partir de los 10 GPa. Si bien para presiones menores se han medido diferencias de presión de hasta 0.5 GPa lo que indica que la silicona no se comporta como un medio completamente hidrostático a estas presiones, la no hidrostática aumenta notablemente a partir de los 10 GPa. Alcanza una diferencia de presiones en la misma celda de 3 GPa a una presión media de 20 GPa. No obstante, existen dos diferencias entre gráficas que conviene señalar. Por un lado, la silicona encerrada en la cavidad de $100 \mu\text{m}$ muestra un comportamiento distinto al de las otras en el entre 8 y 10 GPa ya que 2σ en este rango es de entorno a 1 GPa, prácticamente el doble que en los otros dos casos. La deformación que sufre esta celda al aumentar la presión puede explicar este fenómeno como se va a discutir más adelante. Por otro lado, en el caso del agujero de $150 \mu\text{m}$, aparece un aumento de la hidrostática puntual a ~ 10 GPa. Este comportamiento se corresponde con reportado por [17] y se relaciona con el aumento de la hidrostática puntual cercano a un cambio de fase.

Los resultados presentados concuerdan por tanto con las características de la silicona descritas en la sección de técnicas experimentales que fueron reportados en [6]. La silicona solidifica a presiones de ~ 1 GPa. Pero entorno a los 10 GPa, se

produciría una transición de fase estructural que volvería a la silicona más dura y rígida, aumentando los gradientes de presión encontrados.

A pesar de la transición de fase, no se observa un cambio en la dependencia con la presión de los picos Raman seguidos entorno a 10 GPa. La variación del desplazamiento Raman de estos picos con la presión se presenta de manera continua y se ajusta razonablemente bien a una ecuación de segundo grado. Esto indica que la transición no afecta significativamente a los modos de vibración estudiados y no es posible identificarla a partir de cambios en su frecuencia de resonancia. Por lo tanto, la espectroscopía Raman no permite reconocer los cambios que se producen a nivel molecular en este caso.

Gracias a los perfiles de presiones, no solo se observa efectivamente un cambio en 2σ si no que, además, aparece un cambio en la distribución de presiones. En los perfiles 3.21 y 3.22, cuya forma es similar, si la presión en la celda es inferior a los 8 GPa, esto es, no se ha producido aún la transición de fase, las mayores presiones se encuentran en los extremos de la silicona, en las zonas más cercanas al acero del gasket. Para presiones superiores a la de transición el máximo pasa a situarse entorno al centro de la silicona. Una posible explicación de esta observación se basa en la rigidez relativa entre el acero y la silicona. En la primera fase sólida, la silicona es menos rígida que el acero y, por ello, las zonas de la silicona más cercanas al metal sufren un mayor estrés. En este caso el centro está rodeado de silicona de menor rigidez. Durante esta fase, como predice la teoría de Dunstan, el acero consigue comprimir a la silicona cerrando la cavidad al aumentar la presión. Sin embargo, a partir de la presión entorno a la cuál se produce la transición de fase, la cavidad pasa a abrirse al aumentar la presión siendo capaz de desplazar así al acero. Esto señala a una mayor rigidez de la silicona. De esta forma, los puntos que soportan un mayor estrés, rodeados de material más rígido, son los del centro de la silicona, donde la presión encontrada es mayor. Por otro lado, cerca del acero de menor rigidez se encuentran las presiones más bajas. Por lo tanto, la presión de la cavidad se invierte al pasar de régimen fino a grueso.

Sin embargo, en el perfil 3.23 aparece un comportamiento diferente al de los anteriores. En este caso, el punto con presión máxima está en un extremo, y la presión desciende hasta alcanzar el mínimo en el otro extremo de la línea. Esto indica que la presión se distribuye por la celda de manera distinta. Por otro lado, observando la figura 3.16, la cavidad ha sufrido una deformación importante en una dirección de manera asimétrica, cosa que no ocurría en esta medida en las cavidades de 200 y 150 μm .

Al aplicar presión sobre el gasket, la zona entre culatas se comprime a la vez genera fuerza contra el resto de material en la junta, empujándolo hacia afuera de las culatas. El acero entre culatas, al estar sometido a presión, es más rígido que el resto del gasket y es capaz de hacer retroceder a la zona más ancha del gasket, no indentado [8]. Ocurre un fenómeno similar al observado cuando el agujero con la silicona se empieza a abrir desplazando al acero. En este caso el máximo de presión se situaba en el centro. De igual forma, la presión en el centro del gasket será mayor que en los extremos. Como, en general, una presión mayor implica una mayor rigidez

del material, al reducirse la distancia entre átomos, cabe esperar que, en el centro del gasket, el acero sea más rígido que en los extremos.

Una imprecisión a la hora de perforar el gasket provocó que el agujero de $100\ \mu\text{m}$ no se situase en el centro de las culatas de los diamantes como sí se logró al perforar los otros dos agujeros. Al no estar en el centro, la rigidez del acero no es homogénea a su alrededor y el agujero tenderá a abrirse en la dirección en la cual es menor, es decir, hacia el exterior de la cavidad como ilustra la figura 3.24. Esto fue lo observado durante las medidas y explicaría el aspecto final de la cavidad.

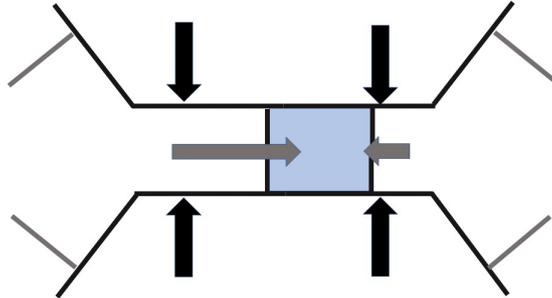


Figura 3.24: Extrusión del acero cuando el agujero no está centrado. La parte del gasket con más material empuja a la silicona, la cual, a partir de cierta presión, se expande empujando al resto del acero.

La línea de puntos empleada para medir el Raman en la silicona está trazada de manera que el punto 1 se sitúa prácticamente en el centro del gasket y es donde se encontró el máximo de presión. Por otro lado, la presión de los rubíes permite ampliar el conocimiento acerca de la distribución de presiones en esta celda. Así, a partir de la figura 3.14 se tiene que los rubíes sometido a menor presión son los situados en la parte más externa de la cavidad, en la dirección en la que se abre. La distribución de presiones en la silicona se debe corresponder con la distribución de presiones en el gasket ya que en el equilibrio las fuerzas entre acero y silicona se compensan.

Análisis de las medidas en bajada

En la tabla 3.2 se recoge la presión media en la celda en las dos medidas realizadas durante la bajada. Se compara con la presión media estimada a partir de la medida de los espectros Raman de la silicona, aplicando las ecuaciones de ajuste obtenidas para el agujero de $100\ \mu\text{m}$. Comparando los valores obtenidos, se tiene que la presión media estimada y la medida son compatibles dentro del intervalo de error. Por lo tanto, no se observa histéresis en los modos de vibración Raman de la silicona al bajar la presión. No obstante, tanto 2σ como la desviación estándar de la presión media de los rubíes son mayores a las obtenidas para presiones similares durante las medidas en subida. La silicona presenta por lo tanto una menor hidrostaticidad. Esto puede deberse a la fuerte deformación que se produjo en el gasket.

	$P_{\text{media}} / \text{GPa}$	Línea	$P_{\text{estimada}} / \text{GPa}$	$2\sigma / \text{GPa}$
Presión 1	$12,6 \pm 2,0$	Lx	12,8	1,7
		L1	12,6	1,9
		L2	12,8	1,7
Presión 2	$5,7 \pm 0,4$	Lx	6,4	0,6
		L1	6,2	1,0
		L2	6,3	0,8

Tabla 3.2: Valores obtenidos a partir de las dos medidas en bajada: presión media calculada a partir de los rubíes, su incertidumbre es la desviación estándar de las medidas; presión media estimada a partir del espectro Raman de la silicón; y 2σ obtenido a partir de las presiones estimadas.

Verificación teoría de Dunstan

A partir de los resultados y la última afirmación, la presión, y por tanto la rigidez del material, se sitúa en el centro del gasket, y desciende al alejarse de este hacia el exterior de las culatas de los diamantes. Esto es precisamente lo que predecía la teoría del gasket, que por tanto es consistente con los resultados obtenidos.

En la figura 3.25 se ha representado la presión media en la celda en función de la presión que ha sido necesario aplicar en la membrana para conseguirla. La línea discontinua está dibujada a 21 bar. Se observa que, entorno a esta línea, se produce un cambio en la dependencia entre las dos medidas de presión como el descrito por Dunstan. Esto es, cada vez es necesario aumentar más la fuerza ejercida para poder aumentar la presión. El cambio de régimen se produce cuando la presión en la membrana es cercana a la presión alcanzada durante la preindentación, tal y como predice la teoría.

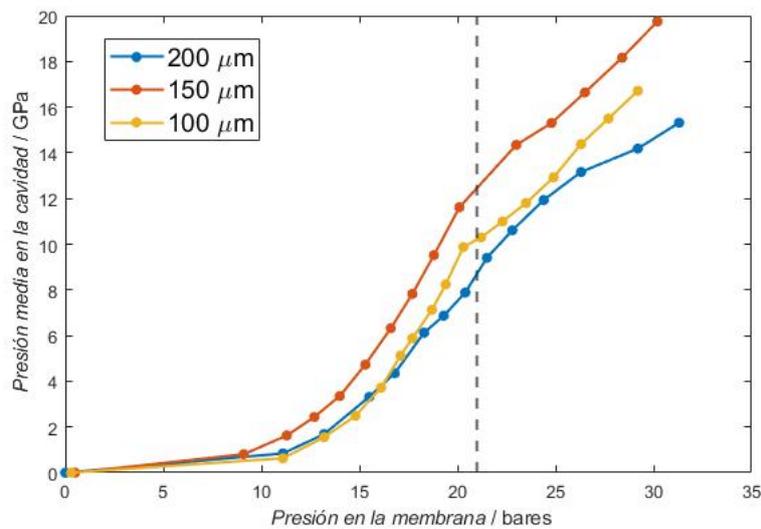


Figura 3.25: Presión media en las tres cavidades frente a la presión aplicada en la membrana.

En la figura 3.26 se representa la presión en la membrana frente a la presión media en la cavidad de $100 \mu\text{m}$ de tamaño, añadiendo los dos puntos medidos durante la bajada. Se observa una fuerte histéresis debida a la deformación provocada en el gasket.

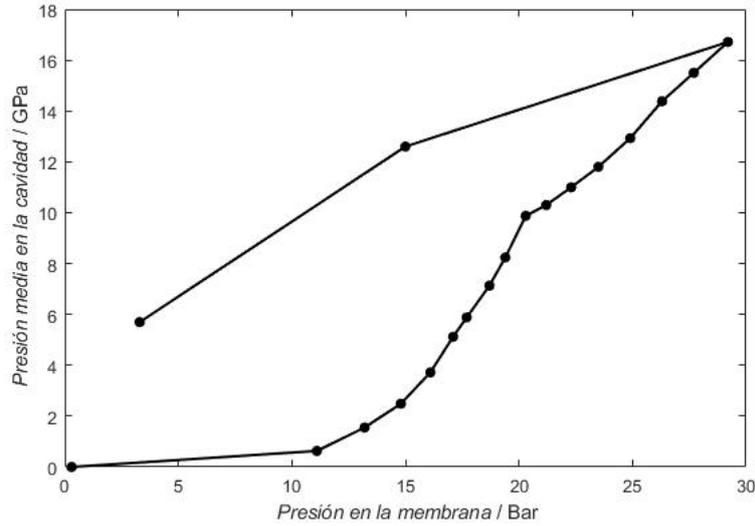


Figura 3.26: Presión media en la cavidad frente a la presión aplicada en la membrana para el agujero de $100 \mu\text{m}$ de diámetro. Se han añadido los dos puntos medidos durante la bajada, a partir de los cuales se observa la histéresis que predice la teoría de Dunstan.

Gradiente de presiones

Que la diferencia de presiones observadas dentro de una cavidad a cierta presión sea semejante en los tres casos estudiados indica que ésta no depende del tamaño del agujero, al menos en la medida y precisión empleadas. Esto implicaría que el gradiente de presiones, $\delta P/\delta x$, es mayor si la cavidad es pequeña ya que la distancia x entre P_{max} y P_{min} será menor que en el caso de una cavidad más grande. Sin embargo, hay que tener también en cuenta que en las líneas correspondientes a los agujeros de 150 y $200 \mu\text{m}$ presentan el máximo en el centro y mínimos en los extremos, mientras que en el caso de $100 \mu\text{m}$, el máximo de presión se ha encontrado en un extremo y, el mínimo, en el otro, de manera que la distancia entre uno y otro es toda la línea en lugar de la mitad. Esto podría compensar de alguna manera la diferencia de tamaños. Con el fin de esclarecer esta discusión con datos cuantitativos se puede dar una estimación del valor medio del gradiente de presiones en valor absoluto a lo largo de la línea.

$$\begin{aligned} \overline{\frac{\delta P}{\delta x}} &= \frac{1}{\Delta x} \int_{x_0}^{x_n} \left| \frac{\delta P}{\delta x} \right| dx \approx \frac{1}{\Delta x} \sum_{i=1}^{n-1} \left| \frac{P(x_i) - P(x_{i+1})}{x_{i+1} - x_i} \right| (x_{i+1} - x_i) = \\ &= \frac{\sum_{i=1}^{n-1} |P(x_i) - P(x_{i+1})|}{\Delta x} = \gamma. \end{aligned}$$

donde Δx es la longitud de la línea, n es el número de puntos y $P(x_i) - P(x_{i+1})$ es la diferencia de presiones entre dos puntos consecutivos. Se ha denominado a la última expresión γ por simplicidad a la hora de nombrarla en adelante. Se ha obtenido el valor de γ en función de la presión a partir de la presión estimada en los puntos de la línea realizada en cada uno de los tres agujeros mediante el desplazamiento de L1. Se representan los valores obtenidos en la figura 3.27.

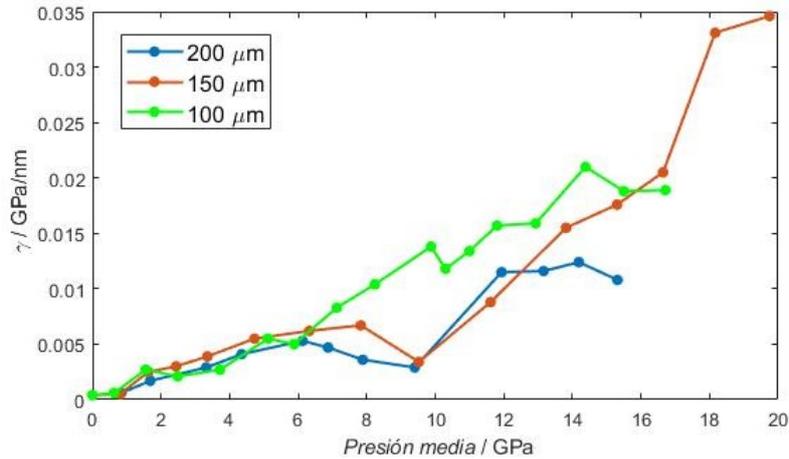


Figura 3.27: Estimación del gradiente medio de presiones γ en función de la presión media en la cavidad para los tres tamaños utilizados.

Se aprecia un aumento importante en el valor medio del gradiente a partir de 10 GPa. Se observa que la mayor diferencia entre los valores de los tres agujeros aparece entorno a 10 GPa ya que a dicha presión el gradiente medio estimado para los dos agujeros de mayor tamaño desciende puntualmente mientras que el tercero sigue aumentando. Este hecho se puede explicar a partir de los perfiles de presión. En el caso de las dos cavidades de mayor tamaño, el máximo de presiones pasa de situarse en los extremos al centro. Como el cambio se debe producir de forma continua, existirá cierta presión para la cual el perfil se aplane. A partir de las medidas, se observa que este punto se sitúa cerca de 10 GPa tanto para la cavidad de 150 μm como para la de 200 μm . A presiones inferiores a 6 GPa, γ es muy similar en los tres casos y, tras superar los 10 GPa, los tres valores de γ tienden a acercarse de nuevo. Se puede explicar la evolución de los gradientes de presión a partir de la geometría del experimento y de las características (transiciones de fase y cambios en la dureza) de la silicona. Por lo tanto, no se encuentra una dependencia de la hidrostaticidad con el tamaño del agujero del gasket.

Con esto se tiene que, en una situación ideal en la que el agujero esté perfectamente centrado, los diamantes alineados y el acero del gasket a su alrededor sea homogéneo, existirá un punto en el que los gradientes de presiones paralelos a las culatas de los diamantes sean nulos. Por lo tanto, la presión será homogénea en los planos paralelos a la culata de los diamantes.

Cuatro métodos para identificar el régimen no hidrostático

La separación de las líneas R1 y R2 del Cr^{3+} aumenta con la tensión aplicada sobre el cristal. La dependencia es distinta en función de la dirección de la fuerza aplicada, no obstante es un buen indicador cualitativo de la hidrostaticidad ya que el aumento de la separación apunta a la existencia de tensiones y, por lo tanto, a una distribución no homogénea de la presión [19].

Si sobre un mismo rubí existe un gradiente de presiones de manera que la presión aplicada varía en distintos puntos, la línea R1 se ensanchará ya que cada punto de la esfera emitirá luz con una distribución lorentziana con una posición diferente del máximo. De esta manera, la anchura de los picos de los rubíes es otro indicador de la hidrostaticidad [20].

Por otro lado, está claro que si la presión medida a partir de los distintos rubíes es distinta, entonces existe una distribución no homogénea de presiones. En consecuencia, sumados a la diferencia en la estimación de la presión en puntos distintos de la silicón, se tiene 4 formas de identificar cuándo se está trabajando en un régimen no hidrostático. En la figura 3.28 se representa estos cuatro indicadores obtenidos para la cavidad de $150 \mu\text{m}$ de diámetro, siendo 2σ la correspondiente a la línea L1. El comportamiento es similar como cabría esperar ya que los cuatro indican un aumento importante de la no hidrostaticidad a partir de 10 GPa.

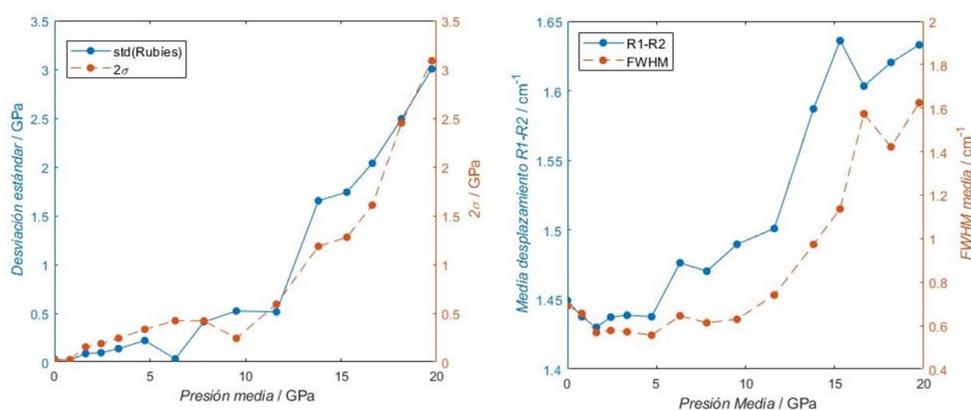


Figura 3.28: En la izquierda, desviación estándar y diferencia entre presión máxima y mínima en función de la presión media. A la derecha, distancia R1-R2 y FWHM de los rubíes frente a la presión media..

Capítulo 4

Silicona 60000 cSt

Con el fin de determinar si existe alguna diferencia en las características como medios transmisores de la presión entre ambas sustancias, se llevó a cabo una serie de medidas empleando un aceite de silicona de menor viscosidad, 60000 cSt.

4.1. Resultados

La preparación de la muestra y la realización de las medidas fueron análogas a las anteriores. El diámetro del agujero perforado resultó ser $150 \pm 10 \mu\text{m}$.

En la figura 4,1 se muestra la evolución con la presión de uno de los espectros Raman obtenidos para esta silicona. El aspecto es muy similar al del espectro correspondiente a la silicona de mayor viscosidad. Esto es lógico ya que las moléculas que componen ambas sustancias son muy parecidas, solo cambia su longitud, por lo que los enlaces y fuerzas interatómicas, que son lo que determinan el espectro Raman de un material, deberían de ser semejantes. Una de las diferencias apreciables cualitativamente sin más que observar los espectros es la aparición de dos picos con desplazamiento algo inferior a 800 cm^{-1} cuando en el espectro de la anterior silicona sólo se apreciaba uno. Además, el desplazamiento de ambos picos varía de forma diferente con la presión aumentando la separación entre ambos. Por otro lado, la intensidad relativa del pico Lx con respecto al conjunto de picos que aparece entorno a 700 cm^{-1} es menor. Esto puede deberse a que esta serie de picos está relacionada con el modo vibracional *rocking* del CH_3 mientras que el pico Lx se corresponde con un modo asociado al sistema Si-O. Como la cadena es menor, la fracción entre el número de sistemas Si-O y de grupos CH_3 [18] también es más pequeña y así, la intensidad relativa de los picos Raman varía.

En la figura 4.2 se muestra una foto de la celda preparada previa a las medidas, indicando los rubíes en su interior que se han utilizado para estimar la presión en la cavidad. En la figura 4.3 se representa la presión medida en cada rubí en función de la presión media en la cavidad, que se ha tomado, nuevamente, como la media de la presión medida en los rubíes.

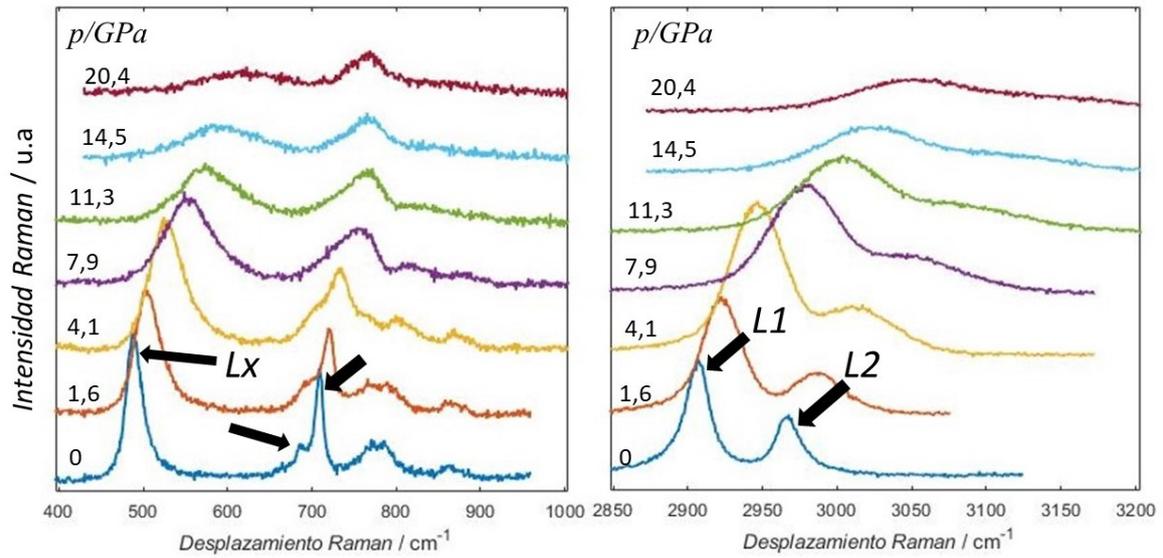


Figura 4.1: Evolución con la presión del espectro Raman obtenido para la silicona de 60000 cSt. Se indican los picos Lx, L1 y L2 seguidos.

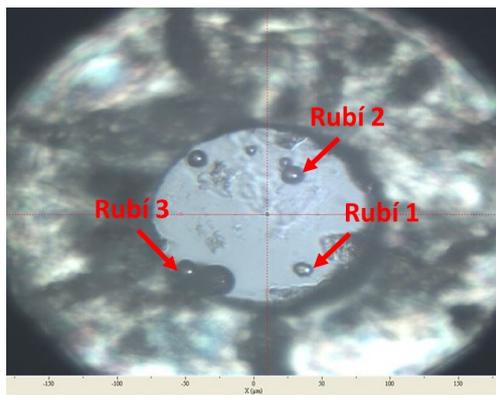


Figura 4.2: Imagen de la cavidad previa a las medidas. Se indican los tres rubíes seleccionados para medir la presión en la celda.

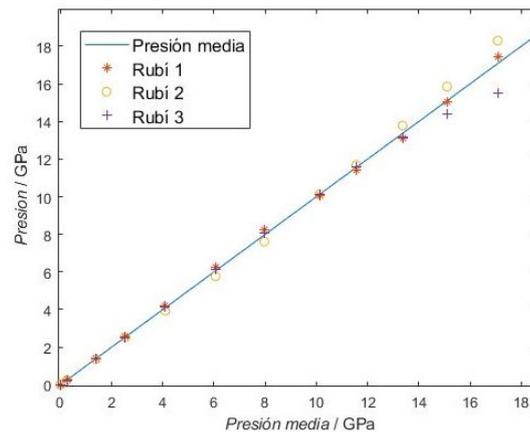


Figura 4.3: Presión medida a partir de la luminiscencia de cada rubí en función de la presión media.

La figura 4.4 permite observar el aspecto de la cavidad al ser sometida a la presión máxima alcanzada. Se indican a su vez los puntos sobre la silicona empleados para medir el espectro Raman.

El valor medio del desplazamiento Raman de los picos de la parte del espectro de menores desplazamientos Raman obtenido en los puntos sobre la silicona se representa frente a la presión media en la figura 4.5, realizando un ajuste cuadrático sobre los puntos correspondientes al pico Lx. Se observa un comportamiento distinto a presiones altas de la envoltente al observado en el caso de la silicona de mayor viscosidad que puede deberse a la aparición de nuevos picos y los cambios en la intensidad relativa.

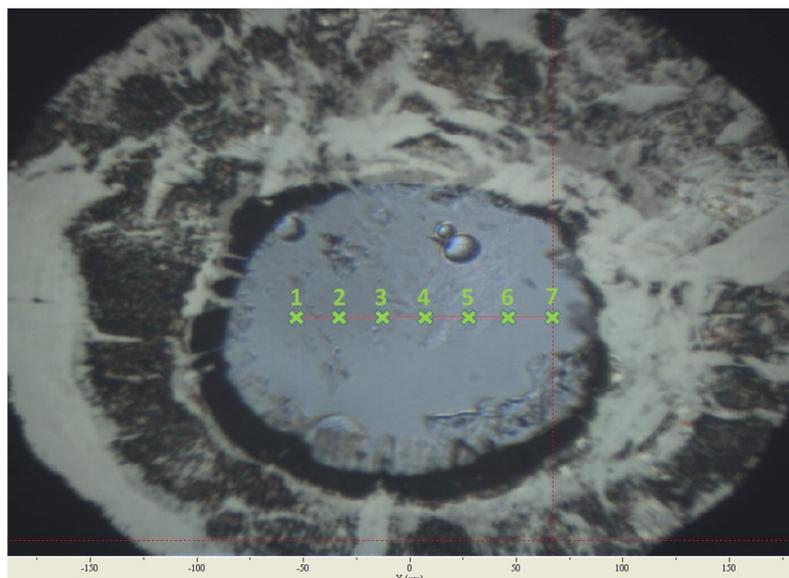


Figura 4.4: Aspecto final de la celda con la silicona de 60000 cSt. Se muestra la línea con los puntos en los se obtuvo el espectro Raman de la silicona.

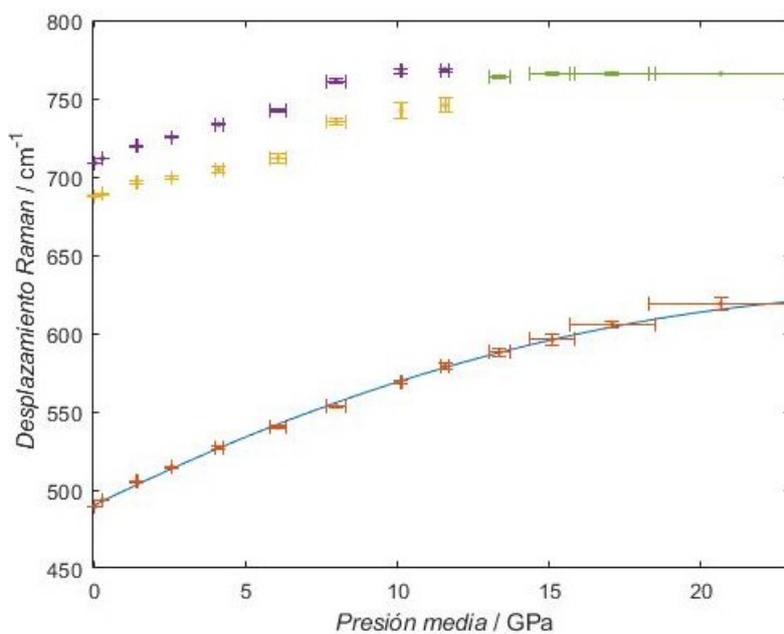


Figura 4.5: Desplazamiento Raman de los picos de la parte del espectro de menor desplazamiento en función de la presión media. La ecuación de la curva de ajuste de Lx es $Y_{Lx} = (-0,17 \pm 0,05)X^2 + (9,6 \pm 0,6)X + 490,4 \pm 1,0$ donde Y es el desplazamiento en cm^{-1} y X , la presión media en GPa.

En la figura 4.6 se muestran representado el valor medio obtenido para los picos L1 y L2 de la silicona en función de la presión.

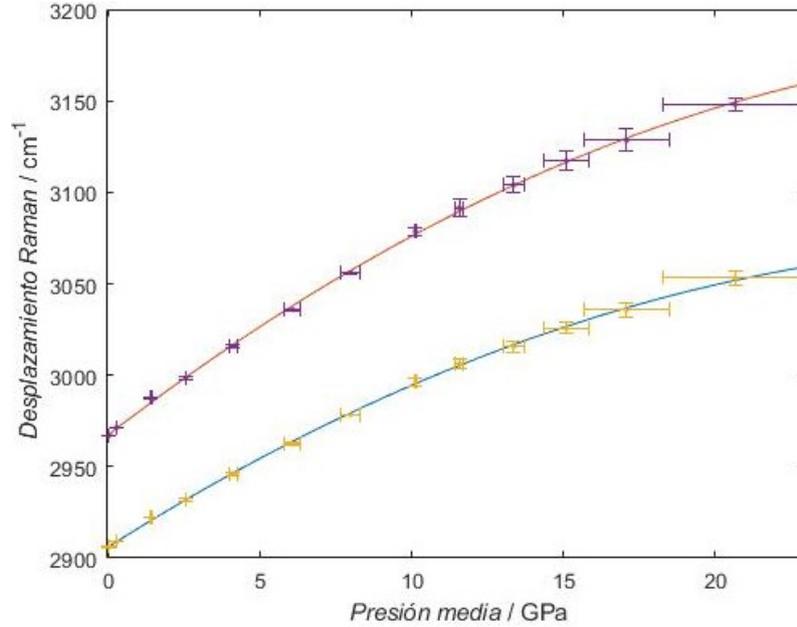


Figura 4.6: Desplazamiento Raman de los picos de la parte del espectro de mayor desplazamiento en función de la presión media. Las ecuaciones de los ajustes de L1 y L2 son $Y_{L1} = (-0,17 \pm 0,03)X^2 + (10,48 \pm 0,3)X + 2906,0 \pm 1,0$ y $Y_{L2} = (-0,19 \pm 0,04)X^2 + (12,8 \pm 0,5)X + 2968,0 \pm 1,0$ donde Y es el desplazamiento en cm^{-1} y X , la presión media en GPa.

4.2. Comparación con los resultados anteriores

El espectro Raman de la nueva silicona ha resultado ser similar al que se obtuvo para la silicona de mayor intensidad. De esta manera ha sido posible poder identificar y seguir los picos Lx, L1 y L2 así como realizar su calibración mediante ajustes cuadráticos. Los parámetros de las ecuaciones de ajuste son del mismo orden de magnitud que los obtenidos en las anteriores medidas. Se debe comparar con especial interés el término lineal de las distintas ecuaciones ya que tiene una menor dependencia con el método empleado para la estimación de la presión al ser el que domina en la región de mayor hidrostática. Se tiene que para los tres picos el valor de este parámetro es mayor que los valores obtenidos a partir de la silicona de mayor viscosidad, con diferencias relativas de entorno al 10%. En consecuencia, la silicona de 60000 cSt resulta ser un indicador más sensible de la presión que la silicona de 300000 cSt.

A partir de la figura 4.7 se observó que el comportamiento del perfil de presiones es similar al que se había observado en las figuras 3.21 y 3.22. Esto concuerda con lo discutido en la sección 3 ya que el agujero está centrado en el gasket y no se expande en una dirección preferente.

A partir de la gráfica en la que aparece representado 2σ frente a la presión media se observa el cambio de régimen: para presiones inferiores a 8 GPa la diferencia

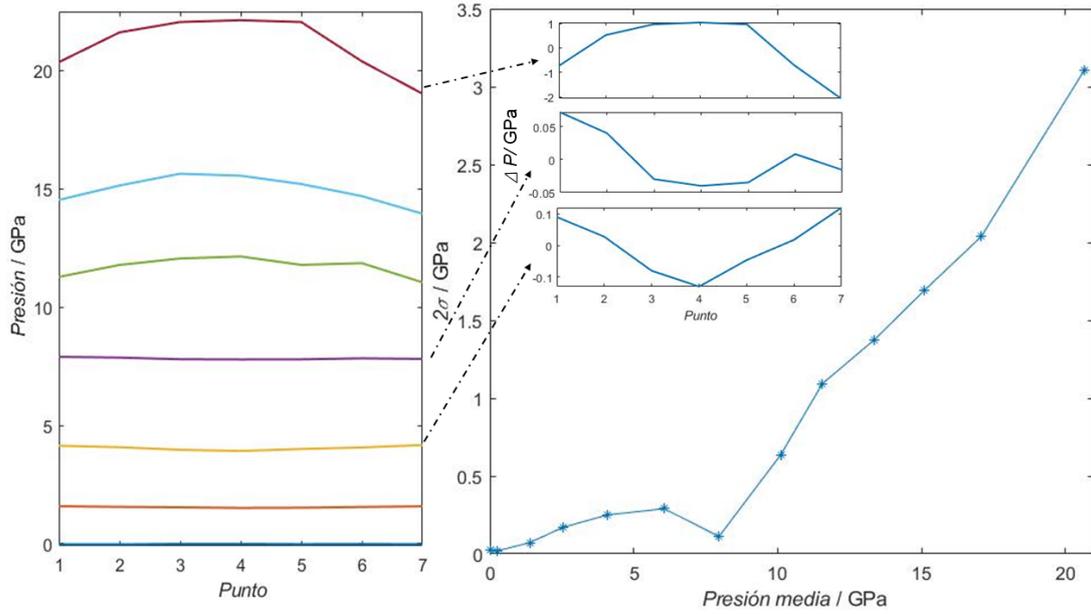


Figura 4.7: Perfil de presiones obtenido a partir de la presión estimada en los puntos de la silicona y diferencia entre presión máxima y mínima en función de la presión media.

máxima no supera 0.5 GPa; a 8 GPa se observa un aumento de la hidrostaticidad que se corresponde con el cambio en la forma del perfil de presiones; y para presiones mayores, la hidrostaticidad se reduce notablemente aumentando las diferencia de presiones dentro de la cavidad con la presión media en la misma. A una presión media de 20 GPa, 2σ alcanza los 3 GPa. Este comportamiento es similar tanto cualitativa como cuantitativamente al reportado para la silicona de 300000 cSt. No obstante, la transición de fase parece producirse a 8 GPa en lugar de 10 GPa, pero hay que tener en cuenta que entre un punto medido y otro se tomaron pasos de 2GPa. Para poder determinar cuál es el punto exacto, habría que realizar más medidas en la región entre 8 y 10 GPa de las dos siliconas. Así, además de definir mejor la presión a la que se produce la transición, sería posible comparar si realmente dicha presión cambia de una silicona a otra.

Capítulo 5

Conclusiones y trabajo futuro

Ha sido posible obtener y calibrar 6 nuevos indicadores de la presión a partir de las medidas sobre el espectro Raman de la silicona. Tres de ellos se corresponden con los picos Lx, L1 y L2 del espectro de la silicona de 300000 cSt, y los otros tres, con los correspondientes a estos del espectro de la silicona de 60000 cSt. La sensibilidad de estos indicadores es comparable, incluso superior en el caso de L1 y L2, a la de la luminiscencia del rubí. En este sentido, la silicona de menor viscosidad proporciona un indicador más sensible ya que la variación de las energías de sus picos Raman con la presión ha resultado ser mayor que la de la silicona con mayor viscosidad.

Estos indicadores se han calibrado en el rango de presiones de 0 a 20 GPa mediante una expresión polinomial de segundo grado. No obstante, la calibración es más precisa entre 0 y 10 GPa ya que en este rango de presiones el término lineal domina y la diferencia de presiones entre los rubíes empleados para la calibración es pequeña. Para presiones mayores, el valor de la presión media de la celda a partir de la cual se calibraba, obtenido a partir de los rubíes colocados en la cavidad, dependía de la posición de estos, lo que aumentaba la incertidumbre en la medida. Esto se traduce en una menor precisión de los indicadores obtenidos.

En cada cavidad, ha sido posible obtener el perfil de presiones sobre una línea empleando las calibraciones obtenidas. Esto ha permitido obtener información adicional a la que aportan los rubíes sobre la hidrostaticidad de la silicona en función de la presión y la distribución de presiones dentro de la cavidad. A partir de los resultados obtenidos se concluye que la distribución de presiones depende de la geometría del experimento, en concreto de la posición del agujero en el interior del gasket, pero no así del tamaño de dicho agujero ya que se han hallado gradientes de presión similares para los tres tamaños de agujero obtenidos. Los dos aceites de silicona estudiados han presentado hidrostaticidades similares.

Gracias a la calibración de la silicona se pierde la dependencia de los rubíes, de manera que es posible estimar la presión en cualquier punto de la cavidad y no únicamente donde estén situados los chips. Además, al no ser luminiscente, no interfiere en medidas espectroscópicas realizadas con luz visible. Esto abre un gran número de posibilidades.

En primer lugar, al estudiar una cierta muestra sometida a alta presión, es posible estimar la presión de manera local cerca de la misma. Esto permite conocer los gradientes de presión a la que se ve sometida y su dirección. Las propiedades de ciertos materiales cambian en función de la orientación del estrés aplicado al material. Ya se ha mencionado un ejemplo de esto, la separación entre las líneas R1 y R2 del rubí. Así, trabajando con monocristales no isótropos se tendría la capacidad de relacionar las propiedades observadas con la orientación y magnitud del estrés al que estén sometidos.

Otra de las opciones abiertas es continuar con el experimento realizado y no limitarse a medir la presión en una línea, si no en todo un plano. El sistema empleado permite también medir a lo largo del eje perpendicular a las culatas de los rubís. Con esto se recrearía todo el mapa de distribuciones dentro de la celda. Se podrían generar mapas variando grosor de la indentación, tamaño y posición del agujero o incluso ver cómo afecta un mal alineamiento de los diamantes. Ello permitiría ampliar el conocimiento actual sobre la influencia del gasket en la distribución de las presiones y en la presión máxima que es posible alcanzar.

El mismo procedimiento experimental expuesto en esta memoria para el caso de la silicona se podría realizar con otros medios transmisores. Tener así distintos indicadores permitiría escoger el mejor o más indicado para el experimento en concreto que se pretenda llevar a cabo.

Bibliografía

- [1] William A. Bassett (2009) *Diamond anvil cell, 50th birthday*, High Pressure Research, 29:2, 163-186, DOI: 10.1080/08957950802597239
- [2] D J Dunstan and I L Spain 1989. *Technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction*. Journal of Physics E: Scientific Instruments. 22. 913, DOI: 10.1088/0022-3735/22/11/004.
- [3] I. V. Aleksandrov, A. F. Goncharov, A. N. Zisman, and S. M. Stishov (1987) *Diamond at high pressures: Raman scattering of light, equation of state, and high-pressure scale*. Sov. Phys. JETP 66 (2).
- [4] I L Spain and D J Dunstan 1989 *The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use* Journal of Physics. E: Scientific Instruments. 22 923, DOI: 10.1088/0022-3735/22/11/005
- [5] M. S. Torikachvili, S. K. Kim, E. Colombier, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield , *Solidification and loss of hydrostaticity in liquid media used for pressure measurements*, Review of Scientific Instruments 86, 123904 (2015) <https://doi.org/10.1063/1.4937478>
- [6] Xiehang Chen, Hongbo Lou, Zhidan Zeng, Benyuan Cheng, Xin Zhang, Ye Liu, Dazhe Xu, Ke Yang, Qiaoshi Zeng, et al. *Structural transitions of 4:1 methanol-ethanol mixture and silicone oil under high pressure* Matter Radiat. Extremes 6, 038402 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0044893>
- [7] Venczel, Márk & Bognár, Gabriella & Veress, Árpád. (2021). *Temperature-Dependent Viscosity Model for Silicone Oil and Its Application in Viscous Dampers*. Processes. 9. 331. 10.3390/pr9020331.
- [8] D. J. Dunstan (1989) *Theory of the gasket in diamond anvil high-pressure cells* Review of Scientific Instruments 60, 3789; <https://doi.org/10.1063/1.1140442>
- [9] E.H. Amagat (1893), *Memoires sur l'élasticité et la dilabilité des fluides jusqu'aux très hautes pressions*. Ann. Chem. Phys., 6 (29).
- [10] P.W. Bridgman (1931) *The Physics of high pressure* p.60-76 G.Bell and Sons, LTD. Londres.

- [11] Zha, Chang-Sheng & Hemley, Russell. (2000). *Elasticity of MgO and a primary pressure to 55 GPa*. Proceedings of The National Academy of Sciences - PNAS. 97. 13494-13499. 10.1073/pnas.240466697.
- [12] H H Kusuma et al. *Absorption and emission properties of ruby (Cr:Al₂O₃) single crystal*. 2019 J. Phys.: Conf. Ser. 1170 012054
- [13] Forman, Richard A., Piermarini, Gasper J., Barnett, J. Dean, Block, Stanley (1972-04-21). *Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence*. Science. 176 (4032): 284–285. doi:10.1126/science.176.4032.284. ISSN 0036-8075.
- [14] Guoyin Shen , Yanbin Wang , Agnes Dewaele , Christine Wu , Dayne E. Fratanduono , Jon Eggert , Stefan Klotz , Kamil F. Dziubek , Paul Loubeyre , Oleg V. Fat'yanov , Paul D. Asimow , Tsutomu Mashimo , Renata M. M. Wentzcovitch & other members of the IPPS task group (2020): *Toward an international practical pressure scale: A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020)*, High Pressure Research, DOI: 10.1080/08957959.2020.1791107
- [15] J. C. Chervin, B. Canny & M. Mancinelli (2001) *Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells*, High Pressure Research, 21:6, 305-314, DOI: 10.1080/08957950108202589
- [16] Deirdre D. Ragan, David R. Clarke, and David Schiferl. *Silicone fluid as a highpressure medium in diamond anvil cells*. Review of Scientific Instruments 67, 494 (1996); doi: 10.1063/1.1146627
- [17] S Klotz, J-C Chervin, P Munsch, and G Le Marchand. *Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media*. J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 075413. doi:10.1088/0022-3727/42/7/075413.
- [18] WANG Xiaoxia, LI Zhihui, CHEN Chen, WANG Kai, HAN Bo, ZHOU Qiang, LI Fangfei. *High Pressure Raman Spectra of Silicone Oil*. CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES. Vol 34, 2384–2389 (2014).
- [19] Elsa Feher and M. D. Sturge (1968) *Effect of Stress on the Trigonal Splittings of d³ Ions in Sapphire (α -Al₂O₃)* Phys. Rev. 172, 244. 10.1103/PhysRev.172.244
- [20] Shen, Yongrong & Kumar, Ravhi & Pravica, Michael & Nicol, Malcolm. (2004). *Characteristics of silicone fluid as a pressure transmitting medium in diamond anvil cells*. Review of Scientific Instruments. 75. 4450-4454. 10.1063/1.1786355.