



Universidad de **Cantabria**

***Facultad
de
Ciencias***

Hidrostaticidad de alcoholes etílico y metílico bajo altas presiones

(Hydrostaticity of ethyl and methyl alcohols under high pressures)

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Javier Cobo Rodríguez

Director: Ignacio Hernández Campo

Julio 2023

Agradecimientos

Para empezar, me gustaría agradecerle de todo corazón a mi director, Ignacio Hernández Campo, por todo el tiempo y toda la ayuda que me ha proporcionado durante el desarrollo de este trabajo. Su paciencia, jovialidad y lo mucho que le gusta su profesión han hecho que el tiempo que hemos pasado juntos haya sido muy agradable y gracias a él he podido aprender una gran variedad de aspectos interesantes sobre la ciencia de las altas presiones. Además, me gustaría agradecerles a Jesús Antonio González Gómez y Jose Antonio Barreda Argüeso por su paciencia y ayuda en el desarrollo de la parte experimental de este trabajo.

También quiero darles las gracias a mis compañeros del Doble Grado, del Grado en Física y del Grado en Matemáticas, por toda su ayuda y por haberme acompañado durante estos cinco años. Me alegro mucho de haber podido compartir ese tiempo con ellos y espero poder compartir más.

Por último, quiero agradecerle a mi familia por todo el cariño y apoyo que me han dado. Todo su trabajo y esfuerzo han hecho posible que llegue hasta aquí, y por ello les estaré eternamente agradecido.

Resumen

palabras clave: hidrostaticidad, alcoholes, altas presiones

En experimentos de altas presiones donde se usan celdas de yunque de diamante es habitual utilizar chips de rubí cuya luminiscencia permite la determinación de la presión en la celda. Sin embargo, el uso de rubíes tiene algunos inconvenientes.

En este trabajo se han analizado los espectros Raman del metanol-etanol 4:1 y del etanol puro a distintas presiones para poder obtener unas funciones que permitan determinar la presión en cualquier punto de la cavidad presionada en experimentos de altas presiones a partir del centro de algunos de los picos Raman de estos medios en dicho punto.

Esto ha llevado a obtener curvas de calibrado que permiten determinar la presión en función de la dispersión Raman de los alcoholes considerados, que se han empleado para estudiar localmente la distribución de presiones en la cavidad, y por consiguiente, la hidrostaticidad y errores asociados a las medidas de la presión.

(Hydrostaticity of ethyl and methyl alcohols under high pressures)

Abstract

keywords: hydrostaticity, alcohols, high pressures

In high pressure experiments in which diamond anvil cells are used is usual to use ruby chips whose luminescence allows the determination of the cell's pressure. However, the use of rubys has some disadvantages.

In this work Raman spectres of methanol-ethanol 4:1 and pure ethanol have been analyzed at different pressures to obtain funtions that make it able to determine the pressure at any point in the pressured cavity in high pressure experiments by knowing some of the Raman peaks' centers of this liquids in said point.

This has led to obtain calibration curves that allow to determine the pressure as a function of the Raman scattering for the considered alcohols, which have been used to locally study the pressure distribution in the cavity, and therefore, the hydrostaticity and errors associated to the pressure measurements.

Índice

1. Introducción	1
2. Método	3
2.1. Celda de yunque de diamante	3
2.2. Gasket	4
2.3. Medios hidrostáticos	5
2.4. Medida de la presión	5
2.5. Espectrómetro Raman	6
3. Resultados y análisis	9
3.1. Rubíes	9
3.2. Metanol-Etanol 4:1	10
3.2.1. Preindentación de 60 micras	10
3.2.2. Preindentación de 45 micras	12
3.2.3. Juntando los resultados de ambas partes	15
3.3. Etanol puro	17
4. Discusión	21
4.1. Rubíes	21
4.2. Metanol-Etanol 4:1	21
4.3. Etanol puro	24
5. Conclusiones	27
A. Apéndice	29
Referencias	31

1 Introducción

Es bien conocido que los distintos materiales poseen diferentes tipos de comportamientos. Dichos comportamientos varían en función de la estructura interna del material: su red cristalina, las moléculas que lo componen, las interacciones entre sus átomos...

Es por ello que esos materiales se comportan de forma diferente al estar sometidos a distintas presiones. Cuando un material es presionado las distancias entre sus átomos se ven modificadas, cambiando sus características estructurales y dando lugar a distintos comportamientos y propiedades ([Chen et al. \[2021\]](#)).

Esto abre las puertas a una amplia rama de la ciencia que estudia los comportamientos de los diversos materiales al estar sometidos a altas presiones.

Un sistema habitual utilizado para realizar experimentos con altas presiones son las celdas de yunque de diamante, usadas para presionar un material situado en una pequeña cavidad de un disco metálico o gasket. Ahora bien, para tratar de mantener una presión homogénea en todo punto del material se suele llenar la cavidad con un líquido de forma que el material quede en su interior. De esta forma la presión será hidrostática, de modo que los resultados obtenidos para la muestra no dependerán de tensiones y fuerzas en distintas direcciones que no se controlan. Sin embargo, existe un umbral de presión a partir del cual se pierde la hidrostaticidad para el líquido utilizado debido a la solidificación.

Una de las formas más populares de medir la presión en la cavidad en diferentes puntos ha sido el uso de rubíes. Esto es así porque la longitud de onda de la fluorescencia del rubí depende de la presión a la que está sometido, de forma que en base a calibraciones ya realizadas se puede conocer la presión en el rubí a partir de la longitud de onda de su fluorescencia.

A pesar de ello, el uso de rubíes a veces presenta dificultades e inconvenientes: inclusión de elementos distintos a la muestra a analizar en la cavidad, medida de la presión limitada a zonas puntuales donde haya rubíes, complicaciones en el posicionamiento de los rubíes, variaciones en la composición o tensión de los rubíes (ya que generalmente no se controlan los rubíes introducidos en la cavidad), la luminiscencia o absorción de los rubíes puede interferir en el rango de interés, provocan que haya menos espacio para la muestra, no son buenos en medidas en temperatura... Es por eso que en este trabajo se ha estudiado la posibilidad de utilizar el propio líquido como indicador de la presión en todo punto de su extensión.

Cabe mencionar que los mejores medios transmisores de presión son gases, sin embargo, se requiere de equipo y preparación especial para cargarlos en la celda en condiciones óptimas. Por ello, se suelen usár líquidos como medios transmisores de presión por ser de uso más fácil y tener hidrostaticidad comparable a bajas presiones ([Chen et al. \[2021\]](#)).

Además, puesto que se analizan líquidos sometidos a un gran rango de presiones, se ha aprovechado la ocasión para estudiar los límites de hidrostaticidad y su relación con los cambios de fase experimentados.

[Rodríguez et al. \[2022\]](#) hizo un estudio semejante sobre el aceite de silicona, que es otro medio transmisor de presión típico, en el que se calibró el aceite de silicona y se miró el régimen de hidros-

taticidad. En cambio, este trabajo se ha centrado en los alcoholes, mezcla de metanol-etanol, por ser el medio hidrostático más utilizado ([Chen et al. \[2021\]](#)), y el etanol puro. Además de calibrar estos alcoholes y comprobar su rango de hidrostaticidad, el hecho de que sus estructuras sean conocidas y que en el etanol puro sea cristalina permiten discutir el comportamiento bajo presión en términos de los enlaces de hidrógeno dominantes. Este estudio de imagen bidimensional Raman proporciona información sobre la influencia de la textura o morfología cristalina en la transmisión de la presión.

2 Método

La realización del experimento que se ha llevado a cabo está sujeta a muchas fuentes posibles de error. Por ello se ha tenido especial cuidado en la preparación de las muestras e instrumentos que se han usado durante las sesiones de laboratorio.

2.1. Celda de yunque de diamante

Existen diferentes modelos de celda de yunque de diamante que se distinguen, entre otras cosas, por su tamaño y mecanismos de alineamiento y de aplicación de fuerza (Dunstan y Spain [1989]).

Para estos experimentos se ha utilizado una celda de membrana de yunque de diamante para la medida de la luminiscencia y espectroscopía Raman. Dicha celda se puede observar en la Figura 1.

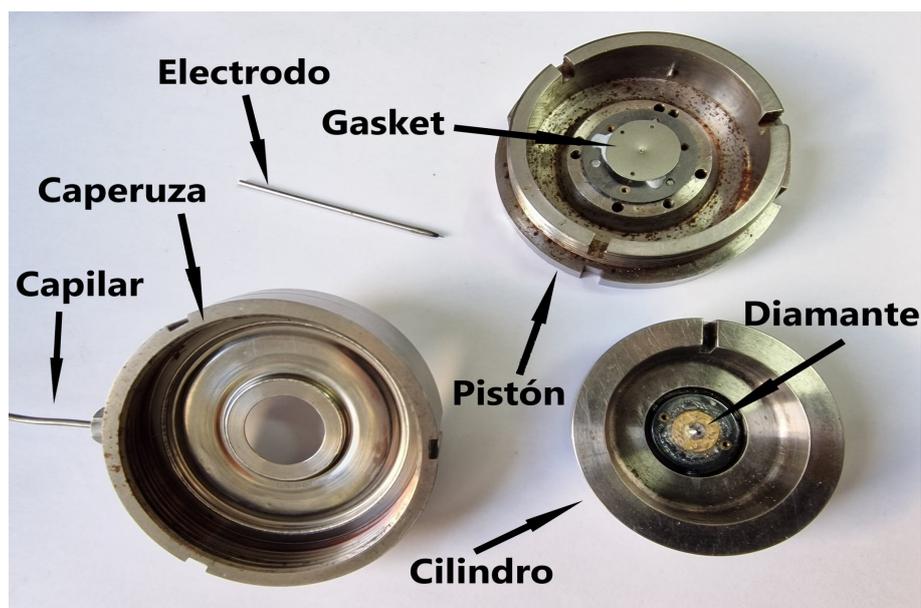


Figura 1: Celda de membrana de yunque de diamante desmontada. Se indica con flechas el nombre de cada una de las partes. El segundo diamante no se indica puesto que está debajo del gasket.

El principio en que se basa la celda es simple, una fuerza aplicada sobre un área muy pequeña da lugar a altas presiones. Así, para generar altas presiones, los yunques de diamante son muy convenientes, puesto que el diamante es el material más duro conocido (dureza de 10 en la escala de Moss) y además es transparente a los fotones en un gran rango de energías (infrarrojo, visible, ultravioleta cercano ($E < 5$ eV) y rayos X con $E > 10$ keV). Sin embargo, cabe mencionar que la calidad óptica del diamante depende de si son diamantes tipo I (amarillentos) o diamantes tipo II (blancos) que no absorben tanto en la región infrarroja. Por otro lado, cuantos más lados tiene el diamante, mayor presión puede soportar (Dunstan y Spain [1989]).

En estos experimentos se han usado diamantes tipo II con 16 lados y 450 micras de culata.

Respecto al alineamiento de los diamantes, existen dos indicadores visuales imprescindibles para conocer si están bien enfrentados y si sus culatas están paralelas, la existencia de zonas sombreadas con forma de media luna (un diamante hace sombra al otro) y la existencia de anillos de Newton (existencia de una cuña de aire entre los diamantes), respectivamente. Para comprobar los indicadores se han observado desde arriba los diamantes con una lupa binocular Motic modelo SMZ168, pudiendo verificar la inexistencia de zonas sombreadas y la existencia de unos pocos anillos de Newton. Esto permite concluir que los alineamientos obtenidos han sido adecuados para continuar con el experimento.

En lo que respecta al funcionamiento de la celda de membrana, esta permite aplicar presión en la cavidad mediante un aumento del volumen de la membrana que hace que las piezas de la celda en las que se encuentran los diamantes se acerquen.

2.2. Gasket

Los gasket son pletinas circulares delgadas hechas de metal. En este experimento se han usado gaskets de grosor $200\ \mu\text{m}$ de acero inonel.

Dado que las presiones que se alcanzan son muy altas y los gasket pueden deformarse, previamente a la realización del experimento se realiza una preindentación del gasket. La preindentación consiste en someter al gasket a presiones cada vez mayores aumentando poco a poco la presión hasta alcanzar presiones del orden de las que se quiere alcanzar en el experimento. Este proceso crea una forma de cráter en cada una de las caras del gasket, haciendo que su grosor disminuya en la zona presionada. En este trabajo los gasket utilizados se han preindentado reduciendo el grosor de la zona presionada a $90\ \mu\text{m}$, $60\ \mu\text{m}$, $45\ \mu\text{m}$ y $70\ \mu\text{m}$ para el experimento inicial con rubíes, la primera parte del experimento con metanol-etanol 4:1, la segunda parte del experimento con metanol-etanol 4:1 y el experimento con etanol puro, respectivamente.

Una vez se preindenta el gasket se procede a la creación de la cavidad donde se depositará el material y el medio hidrostático. Dicha cavidad debe estar en la zona preindentada y para crearla se ha usado un taladro de electroerosión Betsa modelo MH20M, el cuál crea voltajes del orden de los kilovoltios y utiliza electrodos con una punta de wolframio para hacer cavidades en determinados materiales usando la diferencia de potencial creada entre la punta y el metal del gasket. Cabe mencionar que el taladro debe calibrarse para que la punta que perfora el gasket realice la cavidad en el sitio señalado por la retícula del microscopio que llevaba incorporado. También se usó un aceite mineral con constante dieléctrica alta, lo cual permite aumentar el arco eléctrico producido durante la electroerosión, facilitando así el trabajo del taladro. Además, dicho aceite evita que se quemé el electrodo.

Una vez hecha la cavidad se comprobó el tamaño de esta utilizando la lupa y se evaluó si estaba lo suficientemente centrada como para considerarse válida para realizar las mediciones. El centrado de la cavidad resulta muy importante. Por un lado, si la cavidad está en una posición en la zona preindentada de un lado del gasket pero está en otra aparentemente diferente en el otro lado, significa que los diamantes no están bien enfrentados, por lo que conviene reconsiderar el uso de dicho gasket. Por otro lado, si ambas cavidades están en la misma posición pero están lejos del centro, las presiones que se podrán alcanzar en dicho gasket antes de deformarse la cavidad serán menores, ya que las tensiones que soportará la cavidad serán desiguales en un punto que en otro, favoreciéndose la deformación ([Dunstan y Spain \[1989\]](#)).

En este experimento se han utilizado puntas que permiten crear cavidades en el gasket de 200 micras (usado en el experimento inicial con rubíes) y 150 micras (usado en medidas con el Raman)

de diámetro. Una vez creadas las cavidades se pusieron los gasket en las celdas que correspondía en la misma posición en la que fueron preindentados, estando la cavidad en el centro de la culata de los diamantes.

Tras haber situado los gasket en su celda se usó un alfiler para coger algunos chips de rubí y dispersarlos por la cavidad del gasket. Estos rubíes serán la herramienta que permitirá medir la presión en distintos puntos del medio hidrostático al realizar el experimento.

2.3. Medios hidrostáticos

En el interior de la cavidad creada en el gasket se introduce el material que quiere ser analizado. Para que la presión ejercida en el material sea igual en todo punto de esta, se rellena la cavidad con un líquido de forma que la presión sea hidrostática. La elección del líquido a utilizar depende sobre todo del rango de presiones durante el que sería deseable conservar la hidrostaticidad y de si se planean realizar medidas espectroscópicas. Esto es así porque los líquidos usados poseen distintas propiedades y por ello pueden ser más convenientes unos líquidos que otros dependiendo del experimento. Si se planea realizar alguna medida espectroscópica el líquido usado debe ser transparente para evitar que influya en el espectro que se quiere estudiar. Si se planea llegar a presiones muy altas hay que tener en cuenta que los líquidos pueden cambiar de fase y volverse sólidos debido al aumento de presión, lo que llevaría a una pérdida de la hidrostaticidad.

En este experimento se han usado como medios hidrostáticos el metanol-etanol 4:1 y el etanol puro. Puesto que el metanol puede evaporizarse rápidamente en condiciones normales de presión y temperatura, una vez introducido el líquido en la cavidad se procedió a cerrar la celda y aumentar un poco la presión. Cabe mencionar que en este trabajo el material que se quiere analizar es el propio medio hidrostático.

2.4. Medida de la presión

Para aumentar la presión en la celda de membrana se usó un hinchador de gas. Sin embargo, la presión que marca el manómetro del hinchador no es la presión que hay en la cavidad, sino la presión en la membrana. Aún así, la presión en la cavidad (cuyo promedio se denominará presión total, P_{tot}) aumenta al aumentar la presión en la membrana, como se esperaría.

En lo que respecta a la medida de la presión el método ha sido el mismo para todas las celdas. La idea fue analizar el espectro resultante de la luminiscencia del rubí al ser iluminado con un láser, preferiblemente de luz roja ya que así se disminuyen las emisiones del diamante. En condiciones normales de presión y temperatura el espectro de luminiscencia del rubí posee dos picos en las longitudes de onda 694,2 nm y 692,8 nm que suelen denominarse R1 y R2, respectivamente ([Chinchilla et al. \[2010\]](#)). A medida que aumenta la presión dichos picos se van desplazando hacia longitudes de onda mayores. Esto ha hecho que diversos científicos hayan estudiado las posiciones de dichos picos al someter los rubíes a distintas presiones, encontrando expresiones que permiten obtener la presión a la que está sometida el rubí a partir de la posición de cada pico. Una de esas expresiones es la siguiente:

$$P(GPa) = \frac{[\lambda - \lambda_0](nm)}{0,365(nm/GPa)} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda para el pico considerado en la presión actual y λ_0 es la longitud de onda para el pico considerado en condiciones normales ([Chinchilla et al. \[2010\]](#)). La ecuación 1 se ha deducido para el pico R2, pero el pico R1 también la sigue ([Piermarini et al. \[1975\]](#)).

Según [Shen et al. \[2020\]](#), esta expresión lineal se considera como una buena aproximación para el rango de presiones en que se trabaja en este experimento (0 - 20 GPa). Sin embargo, para presiones mayores la expresión se vuelve no lineal, en cuyo caso debería usarse la expresión propuesta en su artículo.

Cabe mencionar que los espectros de luminiscencia y los espectros Raman han sido analizados utilizando Fityk (Wojdyr y Cryst. [2010]). Para ello se han localizado los centros de los picos y ajustado cada uno de ellos utilizando un ajuste pseudovoigt.

2.5. Espectrómetro Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que se basa en la dispersión inelástica de la luz por una molécula o un sólido. Cuando los fotones se dispersan con la misma energía (elásticamente) se habla de dispersión Rayleigh. Sin embargo, unos pocos fotones pueden dispersarse cambiando de energía a costa del movimiento de los núcleos, lo que se conoce como dispersión Raman.

Dentro de la dispersión Raman existen dos dispersiones posibles, la dispersión Stokes y la dispersión Anti-Stokes. La dispersión Stokes se produce cuando el fotón se dispersa perdiendo energía en el proceso, al excitarse la molécula desde un estado vibracional a un estado de mayor energía y posteriormente desexcitándose a un estado vibracional de mayor energía al de partida. Por el contrario, la dispersión Anti-Stokes se produce cuando el fotón se dispersa aumentando su energía en el proceso, pasando la molécula desde un estado inicial excitado hasta un estado vibracional de menor energía. Ahora bien, considerando la distribución de Boltzmann para el número de moléculas en los posibles estados vibracionales, a bajas temperaturas (incluida la ambiente) el espectro Stokes tiene más intensidad que el Anti-Stokes, por lo que para el análisis de materiales se estudia la parte Stokes del espectro.

Para el análisis de los espectros Stokes se debe tener muy claro la notación y las unidades que se usan. En las Figuras de este trabajo se denota como $\Delta\omega$ el desplazamiento Raman en número de ondas con unidades de cm^{-1} y como λ a la longitud de onda con unidades de nm . Esto da lugar a que la conversión entre número de ondas y longitud de onda se pueda llevar a cabo considerando la expresión:

$$\Delta\omega(cm^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_0(nm)} - \frac{1}{\lambda(nm)} \right) \cdot 10^7 \left(\frac{nm}{cm} \right) \quad (2)$$

donde λ_0 es la longitud de onda del láser usado y λ la longitud de onda del espectro Raman.

La frecuencia de vibración de un modo vibracional depende de la masa de los átomos involucrados y del enlace de las moléculas, y dado que la presión altera la posición de los átomos y moléculas al modificarse las distancias interatómicas, el espectro Raman de un material depende de la presión a la que esté sometido. Eso quiere decir que los picos Raman observados en el espectro estarán en posiciones diferentes dependiendo de la presión ejercida en el material, por lo que calibrando la posición de los picos del espectro en función de la presión sería posible obtener la presión en la celda en cualquier punto a partir del espectro Raman del medio hidrostático. Además, dado que todo material tiene un espectro Raman característico, la calibración obtenida será válida para el líquido considerado, evitándose cualquier tipo de confusión con otros materiales.

Para la obtención de los espectros Raman y de algunos espectros de luminiscencia del rubí se ha utilizado el espectrómetro Raman *T64000 Advanced Research Raman System* en configuración de doble monocromador con un filtro Notch para quitar el pico de Rayleigh a la longitud de onda del láser. Cuenta con un microscopio Olympus con objetivo Mitutoyo 20x, distancia de trabajo de 2 cm y una platina motorizada xyz con precisión de micras. En este experimento se empleó un láser Ar-Kr Coherent Innova 500 con longitud de onda 514 nm. Dicho espectrómetro puede verse en la Figura 2.

En cambio, para la obtención de los espectros de luminiscencia del rubí en el experimento inicial con rubíes se ha utilizado un espectrómetro portátil BWTEK BAC102 con sistema de detección CCD y un láser de diodo de 532 nm MICROBEAM. La potencia del láser fue regulada a unos 10 mW a través de la regulación del voltaje. Dicho espectrómetro puede verse en la Figura 3.

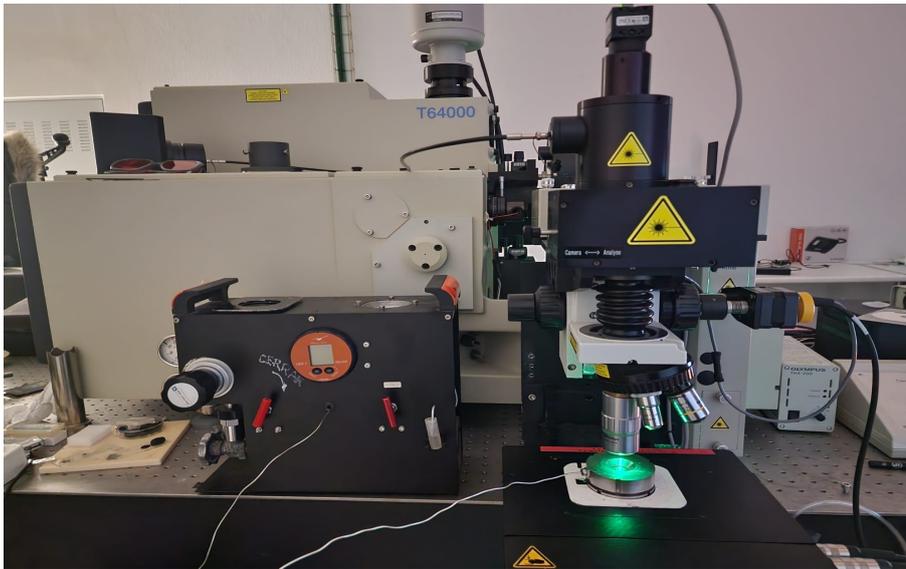


Figura 2: Espectrómetro Raman usado para la obtención de los espectros Raman y de luminiscencia a diferentes presiones. También se pueden ver la celda de membrana utilizada y el hinchador de gas que permite aumentar la presión en la celda.



Figura 3: Espectrómetro portátil usado para la obtención de los espectros de luminiscencia del rubí en el experimento inicial.

3 Resultados y análisis

3.1. Rubíes

El experimento inicial consistió en determinar la presión en tres rubíes distribuidos en la cavidad de 200 ± 10 micras de diámetro del gasket con preindentación de $90 \mu m$. El líquido introducido en la cavidad fue metanol-etanol 4:1, pero en este caso su único propósito fue servir como medio hidrostático. Con este experimento se pretendió comprobar la validez del uso de la anchura a media altura, FWHM, de los picos de luminiscencia del rubí como indicador de hidrostaticidad.

El proceso de medida en este experimento consistió en obtener los espectros de luminiscencia de los tres rubíes para diferentes presiones de la membrana. Con ello se pudo conseguir información del valor de la presión en cada rubí para cada una de las presiones de la membrana y de otro tipo de variables como la FWHM de los picos de luminiscencia de los rubíes. Esto, junto con la determinación de la presión promedio en la cavidad (promedio de la presión en los tres rubíes), que se denominará a partir de ahora como presión total, P_{tot} , para cada presión de la membrana es un método que se usa habitualmente para determinar la hidrostaticidad. En este trabajo se empleará esa información para evaluar la validez del uso de la FWHM de los picos de luminiscencia del rubí como indicador de hidrostaticidad y compararla con otros métodos.

Con el fin de mostrar gráficamente la hidrostaticidad y la validez del uso de la FWHM como indicador de hidrostaticidad se han representado los centros y la presión en cada rubí en función de la presión total en la Figura 4 y la FWHM en función de la presión total en la Figura 5.

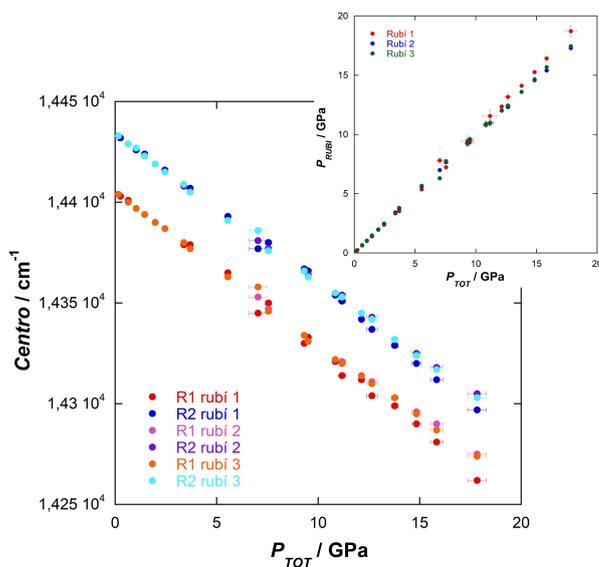


Figura 4: Centros de los picos R1 y R2 para cada rubí en función de la presión total en la cavidad. También incluye una gráfica de la presión en cada rubí en función de la presión total. Se aprecian pérdidas de hidrostaticidad sobre todo a partir de unos 5 GPa.

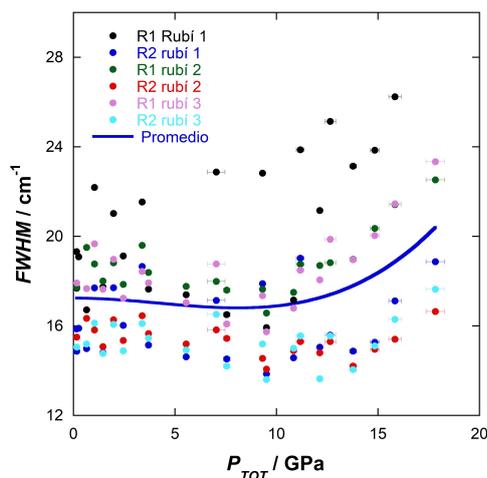


Figura 5: FWHM de los picos R1 y R2 para cada rubí en función de la presión total en la cavidad. La línea azul representa el promedio de la FWHM para cada presión. Se aprecia un mínimo en la FWHM alrededor de los 10 GPa.

3.2. Metanol-Etanol 4:1

El primer medio hidrostático analizado mediante espectrometría Raman fue el metanol-etanol 4:1. Para ello se dividió el análisis en dos partes, una primera parte en la que se utilizó un gasket preindentado sólo hasta 60 micras y otra segunda parte en la que se utilizó un gasket preindentado hasta 45 micras. Esto, entre otras cosas, permite discutir cuán importante resulta la preindentación para realizar este tipo de experimentos y analizar distintos tipos de comportamientos que puedan haber ocurrido en la cavidad. Además, como se ha mencionado anteriormente, se espera poder llegar a presiones mayores con el gasket preindentado hasta 45 micras, puesto que es el que se ha adaptado para soportar mayores presiones (Dunstan [1989]). Por ello, en la primera parte del experimento se harán medidas con presiones en la cavidad bajas y medias y en la segunda parte del experimento se harán medidas con presiones en la cavidad medias y altas.

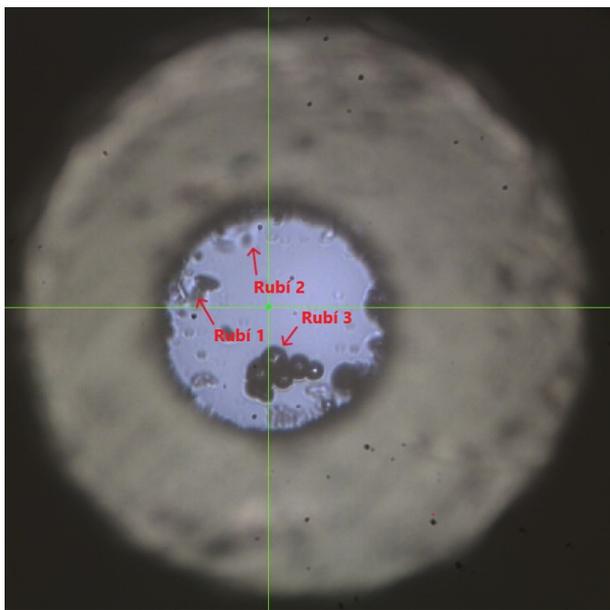
3.2.1. Preindentación de 60 micras

En esta primera parte del experimento con metanol-etanol 4:1 se usó un gasket de 200 ± 10 micras de ancho que fue preindentado hasta tener un grosor de 60 micras. La punta que se utilizó con el taladro de electroerosión creó un agujero de 150 ± 10 micras de diámetro.

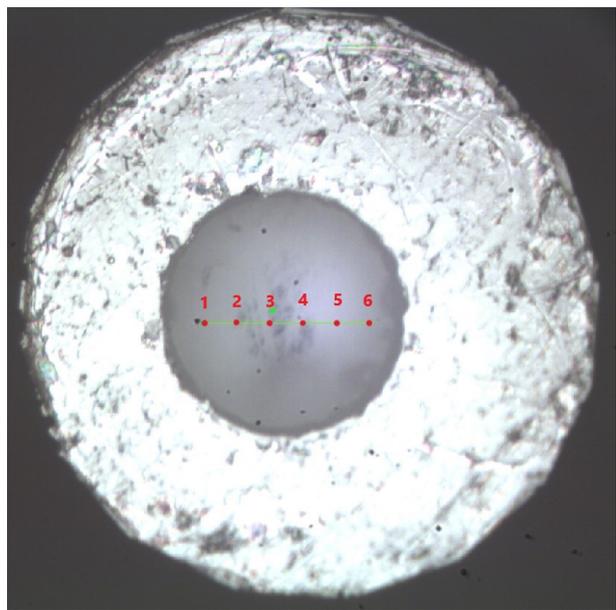
Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de medida se basa en analizar el espectro resultante de la luminiscencia del rubí para estimar presiones y posteriormente analizar el espectro Raman del medio hidrostático para poder asignar una presión a cada centro de los picos Raman. Ahora bien, puesto que la cavidad es bastante más grande que uno de los chips de rubí y el medio hidrostático abarca toda la cavidad, si sólo se estimara la presión en el rubí, dicha presión sólo sería significativa para un entorno pequeño del líquido alrededor de ese rubí. A presiones bajas esto no importa demasiado porque el medio será hidrostático, pero a presiones más altas la hidrostaticidad se pierde y la presión en otro punto de la celda puede ser bastante diferente a la que hay en el rubí medido. Por ello, en la preparación de la celda se colocaron 3 rubíes en distintos puntos de la cavidad, como se puede ver en la Figura 6a, para poder estimar una presión promedio de la cavidad a partir de la presión en cada rubí.

El razonamiento anterior también se aplica al punto donde se mira el espectro Raman del metanol-etanol 4:1, por lo que en esta primera parte se han escogido 6 puntos a lo largo de una línea imaginaria situada en la cavidad, como se puede ver en la Figura 6b. Así, a partir de los centros de los picos Raman obtenidos para cada uno de estos puntos, se pueden obtener centros promedio de los picos Raman a los que se les asignará la presión promedio anterior.

En resumen, se han obtenido los espectros de la luminiscencia de los 3 rubíes y los espectros Raman de los 6 puntos de la línea mencionada para distintas presiones ejercidas sobre la celda mediante el aumento de la presión en la membrana. Posteriormente, se ha promediado la información obtenida para poder estimar la presión en la celda en función de la posición del centro de los picos Raman del líquido.



(a) Foto donde se señalan con flechas los tres rubíes usados para cada una de las medidas de presión en la cavidad.



(b) Foto donde se señalan los 6 puntos usados para la obtención de los espectros Raman. Puntos contiguos están separados 20 micras entre sí.

Figura 6: Fotos de la cavidad del gasket de 60 micras.

Algún ejemplo de los espectros de luminiscencia de los rubíes medidos para distintas presiones ejercidas en la celda se muestran en la Figura 7 y algún ejemplo de los espectros Raman del metanol-etanol 4:1 también medidos a distintas presiones de la celda se muestran en las Figuras 8a y 8b respectivamente.

Como se ha mencionado, los centros de cada pico de los espectros de luminiscencia del rubí permiten obtener la presión en un entorno del rubí, y promediando la presión en todos los rubíes para cada una de las presiones a las que se sometió la celda se pueden obtener las presiones totales, P_{tot} , en la celda.

Representando los centros de cada pico del espectro de luminiscencia del rubí en función de la presión total se obtienen los puntos circulares de la Figura 9 y representando todos los centros de cada pico Raman en función de la presión total se obtienen los puntos circulares de las Figuras 10a y 10b.

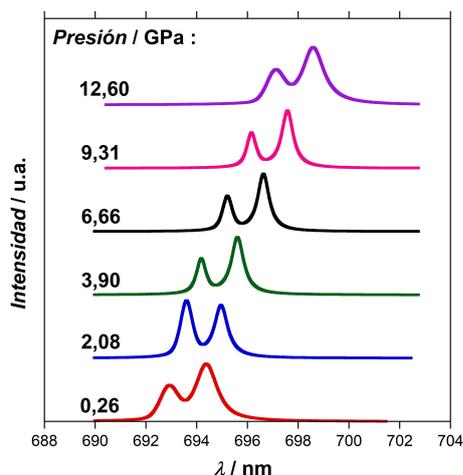
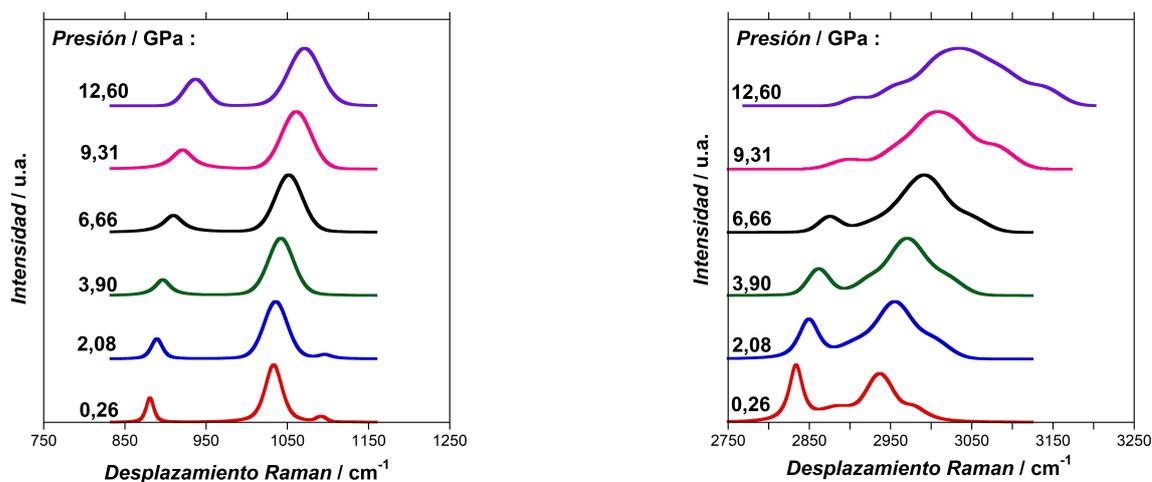


Figura 7: Ejemplos de espectros normalizados de luminiscencia del rubí medidos a distintas presiones de la cavidad. Espectros en distintas presiones se han desplazado en el eje Y para facilitar la visualización. Se puede ver cómo el espectro se "desplaza" hacia la derecha a medida que aumenta la presión.



(a) Espectros Raman para el rango de desplazamientos Raman de alrededor de los 1000 cm^{-1} .

(b) Espectros Raman para el rango de desplazamientos Raman de alrededor de los 3000 cm^{-1} .

Figura 8: Ejemplos de espectros Raman normalizados del metanol-etanol 4:1 medidos a distintas presiones de la cavidad. Espectros en distintas presiones se han desplazado en el eje Y para facilitar la visualización. Se puede ver cómo el espectro se "desplaza" hacia la derecha a medida que aumenta la presión.

3.2.2. Preindentación de 45 micras

En esta segunda parte del experimento con metanol-etanol 4:1 se usó un gasket de 200 ± 10 micras de ancho que fue preindentado hasta tener un grosor de 45 micras. La punta que se utilizó con el taladro de electroerosión creó un agujero de 150 ± 10 micras de diámetro.

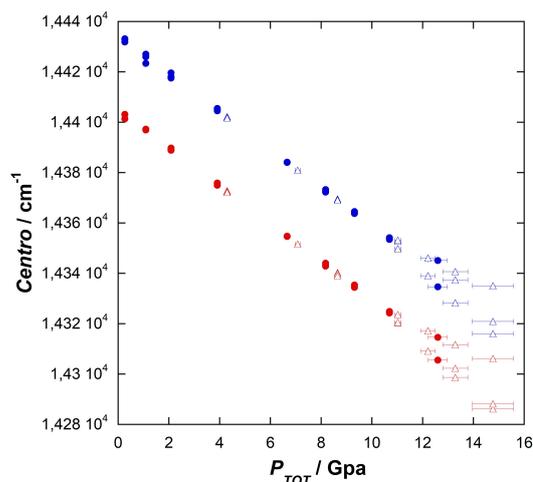
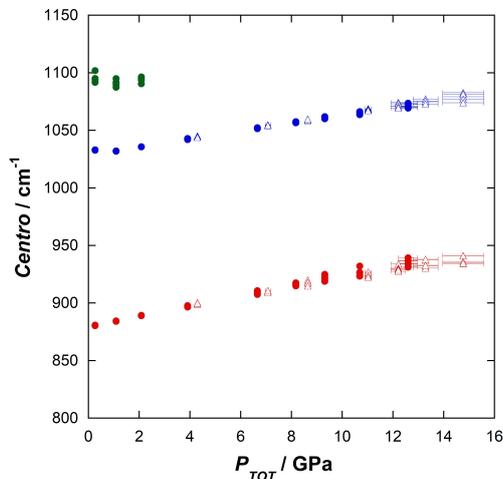
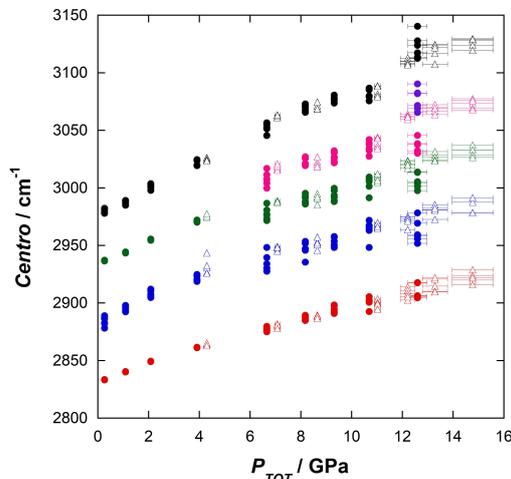


Figura 9: Centros de cada pico del espectro de luminiscencia del rubí en función de la presión total en la cavidad para las dos partes del experimento. Los puntos azules corresponden a medidas de la línea R2 y los rojos a medidas de la línea R1. Los puntos circulares corresponden a medidas del primer experimento y los puntos triangulares a medidas del segundo experimento. Se aprecia cómo a presiones altas rubíes distintos están bajo presiones diferentes (pérdida de hidrostaticidad).



(a) Gráfica con los picos Raman del rango de desplazamientos Raman de alrededor de los 1000 cm^{-1} . Se puede ver cómo un pico desaparece al aumentar la presión.



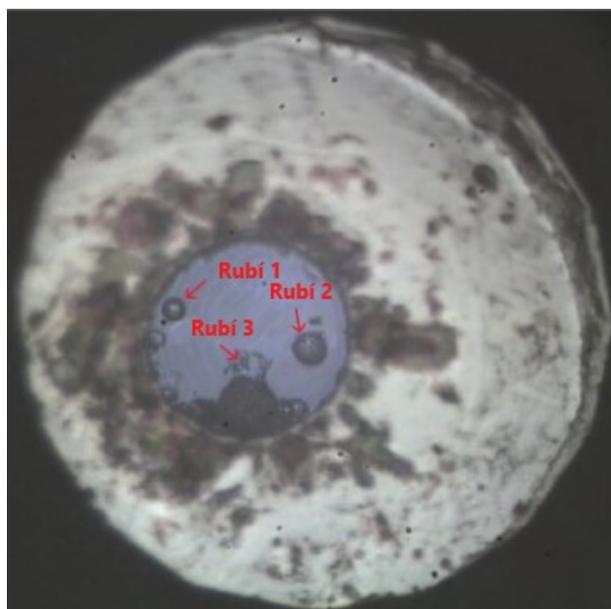
(b) Gráfica con los picos Raman del rango de desplazamientos Raman de alrededor de los 3000 cm^{-1} . Se puede ver cómo hay picos que parecen desdoblarse a presiones de 6 y 12 GPa.

Figura 10: Centros de cada pico del espectro Raman del metanol-etanol 4:1 en función de la presión total en la cavidad para las dos partes del experimento. Los puntos circulares corresponden a medidas del primer experimento y los puntos triangulares a medidas del segundo experimento. Puntos del mismo color están asociados a un mismo pico. Se aprecia cómo a presiones mayores los centros para una misma medida de presión no coinciden (pérdida de hidrostaticidad).

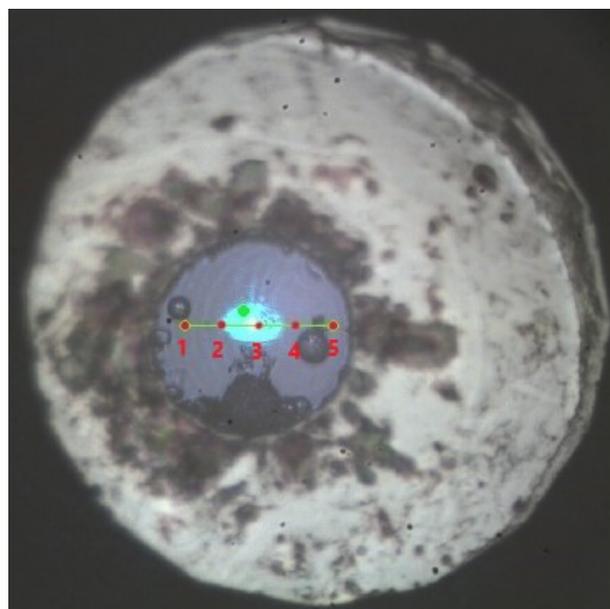
En la preparación de la celda usada en esta parte también se colocaron 3 rubíes en distintos puntos de la cavidad, como se puede ver en la Figura 11a, para poder estimar la presión promedio de la cavidad a partir de la presión en cada rubí.

Respecto a la obtención de los espectros Raman, en esta segunda parte se han escogido 5 puntos a lo largo de la línea imaginaria situada en la cavidad, como se puede ver en la Figura 11b. Así, de la misma forma que en la primera parte, a partir de los centros de los picos Raman en cada uno de estos puntos se pueden obtener los centros promedio de los picos Raman a los que se les asignará la presión promedio anterior.

De la misma forma que en la primera parte, se han obtenido los espectros de la luminiscencia de los 3 rubíes y los espectros Raman de los 5 puntos de la línea mencionada para distintas presiones ejercidas sobre la celda mediante el aumento de la presión en la membrana. Posteriormente, se ha promediado la información obtenida para poder estimar la presión en la celda en función de la posición del centro de los picos Raman del líquido.



(a) Foto donde se señalan con flechas los tres rubíes usados para cada una de las medidas de presión en la cavidad.



(b) Foto donde se señalan los 5 puntos usados para la obtención de los espectros Raman. Puntos contiguos están separados 20 micras entre sí.

Figura 11: Fotos de la cavidad del gasket de 45 micras.

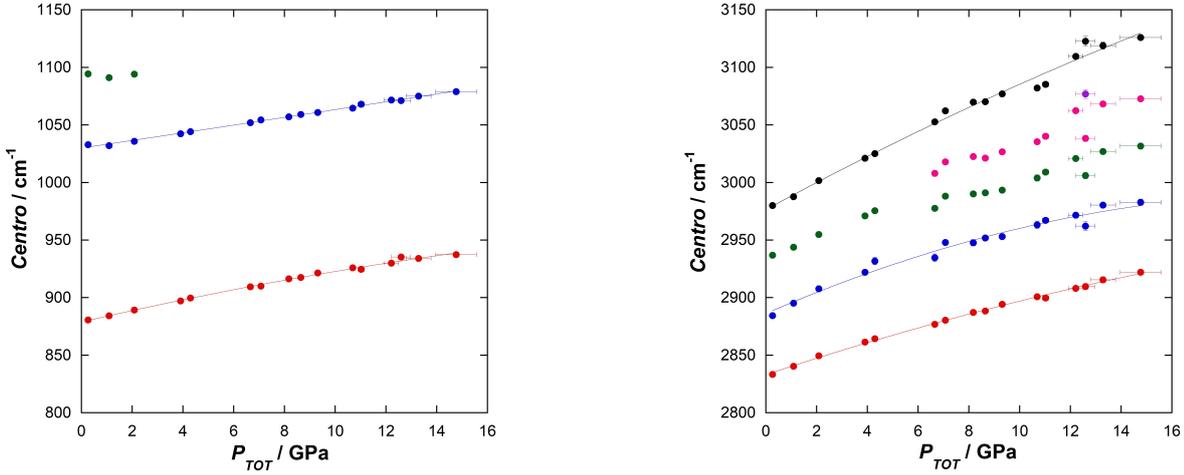
Los espectros de luminiscencia de los rubíes y los espectros Raman medidos para distintas presiones ejercidas en la celda son similares a los obtenidos en las Figuras 7, 8a y 8b (pero desplazados debido al uso de mayores presiones en esta parte), por lo que no se vuelven a incluir ese tipo de gráficas para esta parte.

También se han obtenido las presiones totales para esta parte. Así, representando todos los centros de cada pico del espectro de luminiscencia del rubí en función de la presión total se obtienen los puntos triangulares de la Figura 9 y representando todos los centros de cada pico Raman en función de la presión total se obtienen los puntos triangulares de las Figuras 10a y 10b.

3.2.3. Juntando los resultados de ambas partes

Puesto que los resultados de la primera y segunda parte del experimento con el metanol-etanol 4:1 se han obtenido con el mismo medio hidrostático, en este apartado se procede a juntar los datos obtenidos en cada parte para poder analizarlos de forma conjunta y poder ver su relación.

Para ello, se ha realizado el promedio del centro de los picos Raman para cada una de las presiones de la membrana y se ha representado dicho centro promedio frente a la presión total estimada en la cavidad en las Figuras 12a y 12b.



(a) Gráfica con los centros de los picos Raman del rango de desplazamientos Raman de alrededor de los 1000 cm^{-1} . Puntos del mismo color están asociados a un mismo pico. Se denotan como L_{b1} y L_{b2} a los picos Raman de los puntos rojos y azules respectivamente.

(b) Gráfica con los centros de los picos Raman del rango de desplazamientos Raman de alrededor de los 3000 cm^{-1} . Puntos del mismo color están asociados a un mismo pico. Se denotan como L_{a1} , L_{a2} y L_{a3} a los picos Raman de los puntos rojos, azules y negros respectivamente.

Figura 12: Centros promedio de cada pico del espectro Raman del metanol-etanol 4:1 en función de la presión total en la cavidad. En estas gráficas se muestran los resultados de ambas partes al mismo tiempo. También se proporcionan ajustes de los datos obtenidos para algunos de los picos Raman.

Como se ve en esas Figuras, los datos obtenidos en las distintas partes solapan bien, lo que subraya que la presión promedio tomada de la forma en que se ha hecho resulta representativa. Esto hace posible realizar un ajuste con los datos de ambas partes que permita obtener los centros de los picos Raman del metanol-etanol 4:1 a partir de la presión total en la cavidad. Sin embargo, estos ajustes se han realizado únicamente sobre los desplazamientos Raman de algunos picos debido a la posible existencia de cambios de fase, como se explicará en la discusión.

Los ajustes mostrados en las Figuras 12a y 12b son los siguientes:

$$\text{Para el pico } L_{b1}: \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = (878,9 \pm 0,9) + (5,1 \pm 0,3) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,070 \pm 0,019) \cdot P(\text{GPa})^2.$$

$$\text{Para el pico } L_{b2}: \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = (1029,9 \pm 0,7) + (3,3 \pm 0,2) \cdot P(\text{GPa}) + (0,003 \pm 0,015) \cdot P(\text{GPa})^2.$$

$$\text{Para el pico } L_{a1}: \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = (2833 \pm 1) + (7,3 \pm 0,3) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,09 \pm 0,02) \cdot P(\text{GPa})^2.$$

$$\text{Para el pico } L_{a2}: \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = (2886 \pm 4) + (9,6 \pm 1,1) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,22 \pm 0,07) \cdot P(\text{GPa})^2.$$

$$\text{Para el pico } L_{a3}: \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = (2976 \pm 4) + (11,9 \pm 1,3) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,11 \pm 0,08) \cdot P(\text{GPa})^2.$$

Cabe mencionar que los nombres que tienen asignados los picos que se han denotado como L_{b1} , L_{b2} ,

L_{a1} , L_{a2} y L_{a3} son, respectivamente, $\nu(CC)$ del etanol, $\nu(CO)$ del metanol, $\nu_3 + 2\nu_4$ Fermi coupling del metanol, $\nu(CH_2)$ sym. del etanol y $\nu(CH_3)$ asym. del etanol (X. B. Wang y Kuok [1999]).

Finalmente, invirtiendo las funciones obtenidas en los ajustes de la Figura anterior se pueden obtener nuevas funciones que permiten estimar la presión en la cavidad en función de la posición del centro del pico Raman correspondiente del metanol-etanol 4:1. Dado que las funciones de los ajustes tienen la forma:

$$\Delta\omega(cm^{-1}) = a + b \cdot P(GPa) + c \cdot P(GPa)^2$$

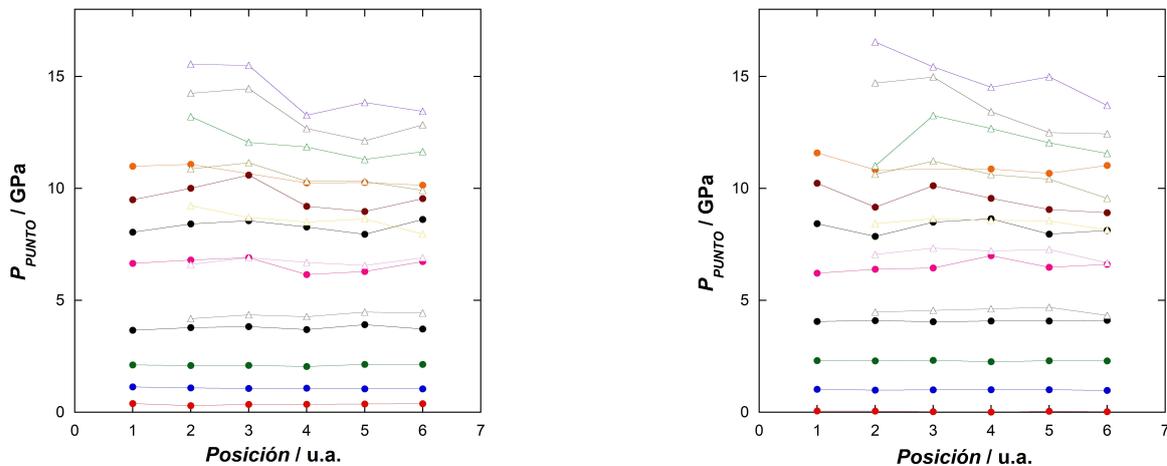
con a , b y c los parámetros del ajuste, las nuevas funciones, es decir, las que se denominarán como funciones inversas de aquí en adelante, tienen la forma:

$$P(GPa) = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 + 4 \cdot c \cdot (\Delta\omega(cm^{-1}) - a)}}{2 \cdot c} \quad (3)$$

con a , b y c los mismos parámetros que antes.

Estas funciones inversas permiten, entre otras cosas, obtener fácilmente perfiles de presión a lo largo de la línea analizada de la cavidad para cada una de las presiones ejercidas por la membrana. Así se puede analizar la distribución de la presión en la cavidad, pudiendo comprobarse si el medio sigue siendo hidrostático para una presión dada de la membrana o existen gradientes de presión.

Por proporcionar un ejemplo, utilizando las funciones inversas de los ajustes de color rojo de las Figuras 12a y 12b (picos L_{b1} y L_{a1}) se han obtenido los perfiles para algunas de las presiones de la membrana y se han representado en las Figuras 13a y 13b respectivamente.



(a) Perfiles de presión obtenidos con la función inversa del pico L_{b1} (ecuación 3).

(b) Perfiles de presión obtenidos con la función inversa del pico L_{a1} (ecuación 3).

Figura 13: Distribución de la presión a lo largo de la línea analizada en la cavidad para distintas presiones de la membrana. Los puntos y líneas del mismo color se corresponden con una presión dada de la membrana. Los perfiles con puntos circulares corresponden a medidas de la primera parte y con puntos triangulares a medidas de la segunda parte. Se aprecia una pérdida de hidrostaticidad a partir de unos 5 GPa que empieza a acentuarse a partir de unos 10 GPa.

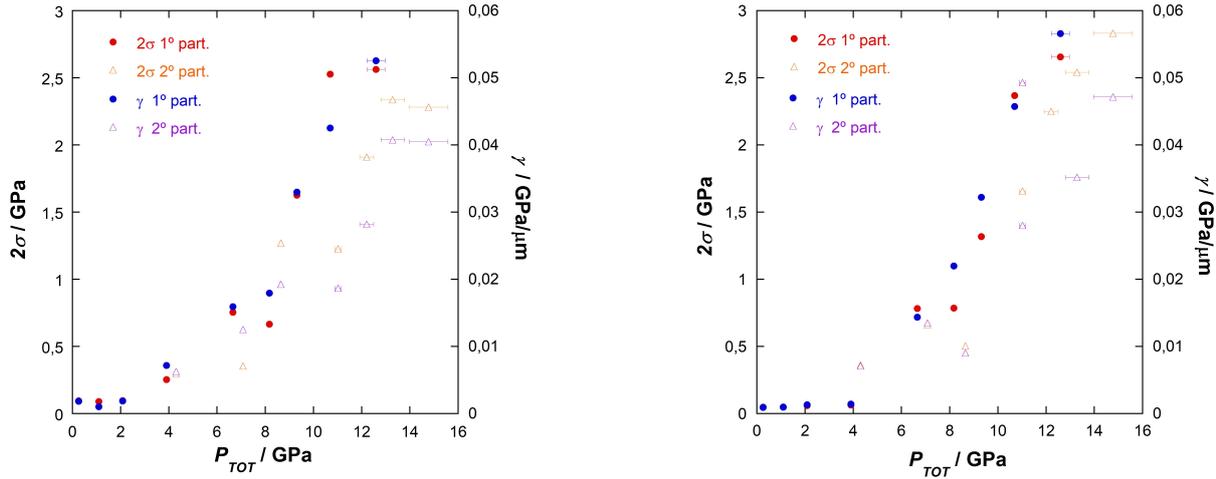
Por último, a partir de cada una de las Figuras anteriores se pueden obtener la máxima diferencia de presiones

$$2\sigma = P_{max} - P_{min} \quad (4)$$

y el valor medio del gradiente de presiones

$$\gamma = \frac{\overline{\delta P}}{\delta x} = \frac{1}{\Delta x} \cdot \int_{x_0}^{x_n} \left| \frac{\delta P}{\delta x} \right| \cdot dx \approx \frac{1}{\Delta x} \cdot \sum_{i=0}^{n-1} \left| \frac{P(x_{i+1}) - P(x_i)}{x_{i+1} - x_i} \right| \cdot (x_{i+1} - x_i) = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} |P(x_{i+1}) - P(x_i)|}{\Delta x} \quad (5)$$

a lo largo de la línea para cada presión de la membrana, donde P_{max} y P_{min} son la máxima y mínima presión en la línea para una presión dada de la membrana, Δx es la longitud de la línea, n es el número de puntos de la línea y $P(x_{i+1}) - P(x_i)$ es la diferencia de presión entre dos puntos consecutivos de la línea. Estas dos magnitudes mencionadas se han obtenido para la Figura 13a y para la Figura 13b y se han representado en función de la presión total en las Figuras 14a y 14b respectivamente.



(a) A partir de los perfiles de presión obtenidos del pico L_{b1} (Figura 13a).

(b) A partir de los perfiles de presión obtenidos del pico L_{a1} (Figura 13b).

Figura 14: Máxima diferencia de presiones (escala izquierda), 2σ (Ecuación 4), y valor medio del gradiente de presiones (escala derecha), γ (Ecuación 5), a lo largo de la línea analizada en cada experimento en función de la presión total. Los puntos circulares corresponden a magnitudes obtenidas para la primera parte del experimento y los triangulares a las magnitudes para la segunda parte.

3.3. Etanol puro

El segundo medio analizado mediante espectrometría Raman ha sido el etanol puro. En este caso se usó un gasket de 200 ± 10 micras de ancho que fue preindentado hasta tener un grosor de 70 micras. La punta que se utilizó con el taladro de electroerosión creó un agujero de 150 ± 10 micras de diámetro.

El objetivo de este experimento era comprobar qué tan diferente es el comportamiento del etanol puro respecto de su comportamiento en el metanol-etanol 4:1. Para ello se han analizado los picos de su espectro Raman que aparecían en el espectro Raman del metanol-etanol 4:1 para el rango de desplazamientos Raman de alrededor de los 1000 cm^{-1} con la finalidad de comparar el desplazamiento de sus picos a diferentes presiones.

En este caso, el único pico para el rango mencionado de desplazamientos Raman que aparece tanto en etanol puro como en metano-etanol 4:1 es el pico que se ha denotado como L_{b1} . Por ello, se analizará el comportamiento de este pico en etanol puro a diferentes presiones y se comparará con el ajuste obtenido en metanol-etanol 4:1 para ese mismo pico, cuya ecuación de ajuste es:

$$\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = (878,9 \pm 0,9) + (5,1 \pm 0,3) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,070 \pm 0,019) \cdot P(\text{GPa})^2.$$

Para la medida de la presión se ha seguido el mismo procedimiento que en el resto de experimentos realizados, aunque esta vez se han utilizado únicamente dos rubíes. La posición en la cavidad de los rubíes usados para este experimento se puede ver en la Figura 15.

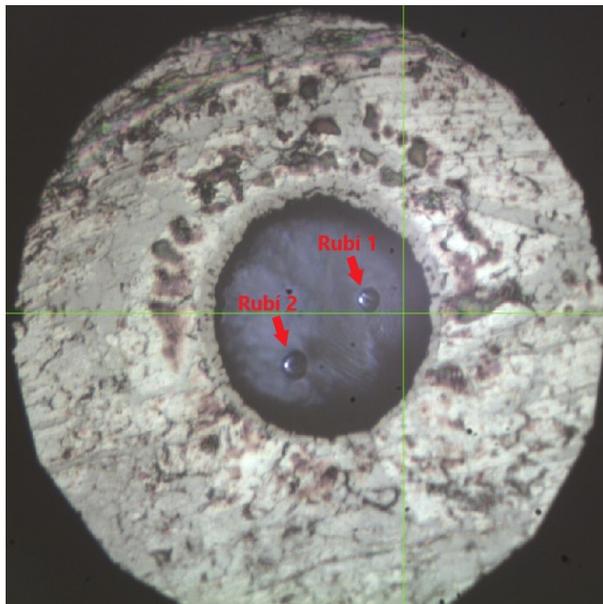


Figura 15: Foto de la cavidad del gasket de 70 micras donde se señalan con flechas los dos rubíes usados para cada una de las medidas de presión en la cavidad.

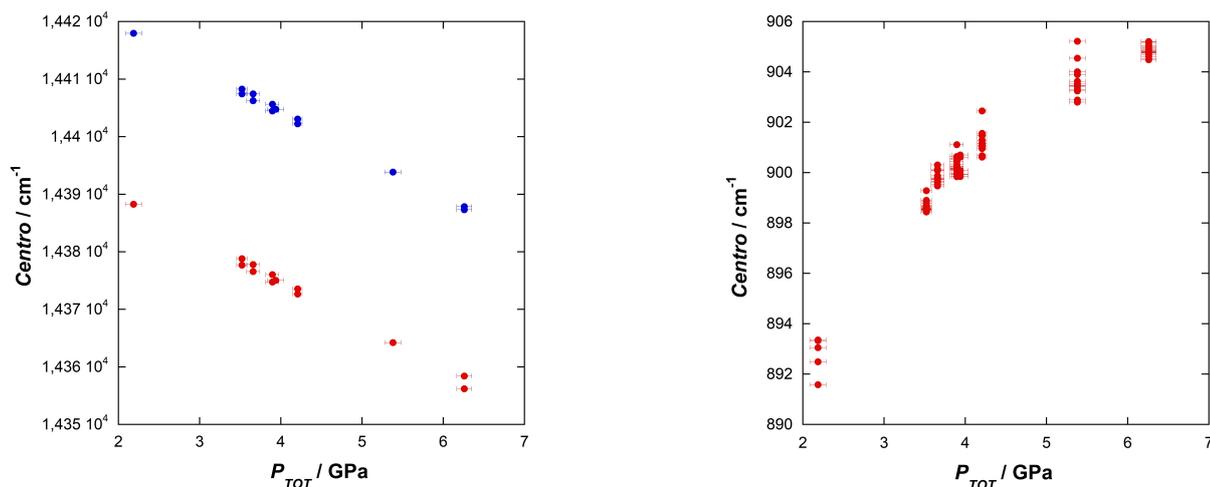
Respecto a la obtención de los espectros Raman, en este caso se ha decidido medir los espectros en una malla de puntos cuya disposición forma un plano. Para las primeras tres presiones de la membrana se ha usado una malla de 4×6 puntos, mientras que para el resto de presiones se ha usado una de 4×5 puntos. Los puntos mencionados se pueden ver para algunas de las presiones en las Figuras 18a, 18b, 18c, 18d, 18e y 18f donde también se incluye un mapeo de la presión en la cavidad, como se explicará más adelante.

Representando todos los centros de cada pico del espectro de luminiscencia del rubí en función de la presión total se obtiene la Figura 16a y representando todos los centros del pico Raman L_{b1} del etanol puro en función de la presión total se obtiene la Figura 16b.

De forma similar a lo que se hizo con el metanol-etanol 4:1, los centros promedio del pico Raman L_{b1} del etanol puro para distintas presiones de la membrana se han representado en función de la presión total en la Figura 17, donde también se incluye el ajuste a dichos datos.

El ajuste obtenido para el pico L_{b1} en etanol puro también permite determinar la función inversa, de forma que se hace posible la estimación de la presión en un punto a partir del centro del pico Raman L_{b1} del etanol puro. Dado que en este experimento los espectros Raman se han obtenido en una malla de puntos que forma un plano, no sólo se pueden obtener perfiles de presión, sino que también se puede realizar un mapeo de la presión en ese plano de la cavidad.

Como se poseen imágenes del estado de la cavidad para las distintas presiones, se ha usado la función inversa del ajuste del pico L_{b1} del etanol puro para estimar la presión en cada uno de los puntos donde se obtuvo el espectro Raman y posteriormente sobreponer sobre la imagen de la cavidad el mapeo de la presión. De esta forma se puede conocer qué partes del plano estudiado de la cavidad poseen más o menos presión para analizar el comportamiento del etanol a diferentes presiones de la



(a) Los puntos azules corresponden a medidas de la línea R2 y los rojos a medidas de la línea R1. Comparando con la Figura 16b, no parece haber buena hidrostática para ninguna presión medida.

(b) Se aprecia una mala hidrostática para todas las presiones medidas.

Figura 16: Centros de cada pico del espectro de luminiscencia del rubí (16a) y centros del pico L_{b1} del espectro Raman del etanol puro (16b) en función de la presión total en la cavidad. Hay tres presiones para las que sólo se disponían datos de un rubí.

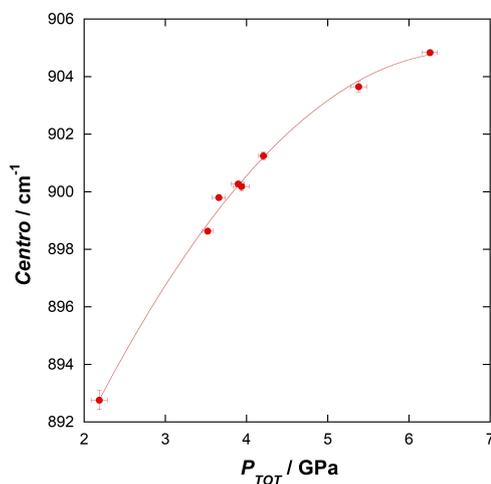


Figura 17: Centros promedio del pico L_{b1} del espectro Raman del etanol puro en función de la presión total en la cavidad. También se proporciona el ajuste de los datos obtenidos para ese pico:

$$\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = (878,1 \pm 0,4) + (8,00 \pm 0,17) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,599 \pm 0,019) \cdot P(\text{GPa})^2.$$

membrana. Los mapeos de la presión en el plano para algunas de las presiones de la membrana se pueden ver en las Figuras 18a, 18b, 18c, 18d, 18e y 18f. Cabe mencionar que las fotos de la cavidad se muestran en el orden en que se han obtenido, es decir, la Figura 18a es la primera imagen tomada y la Figura 18f es la última.

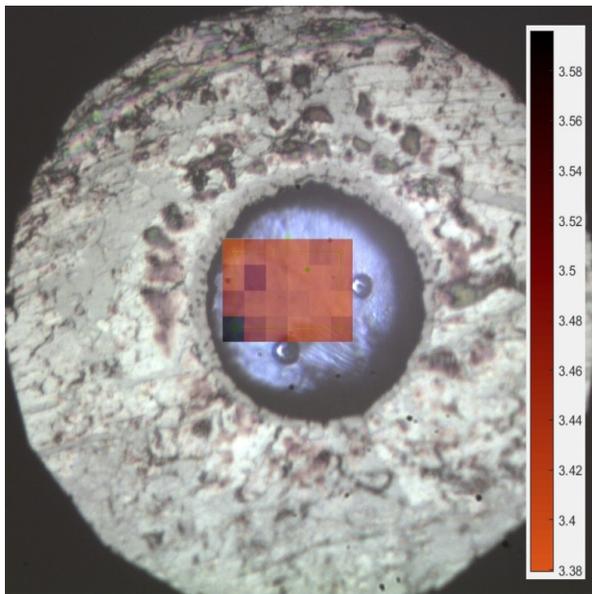
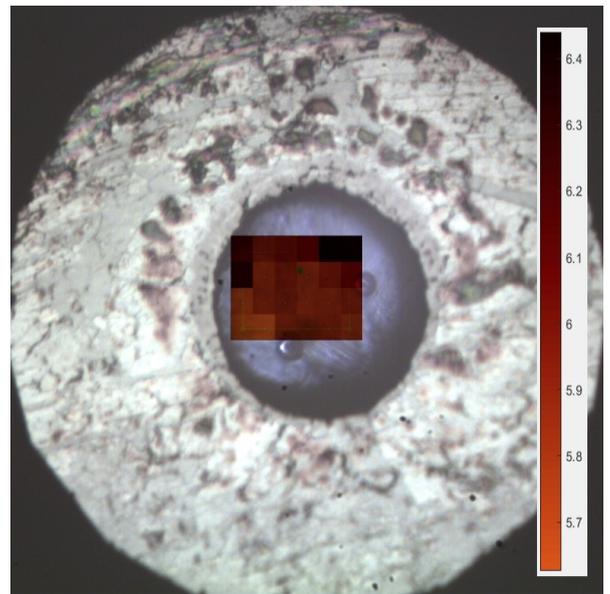
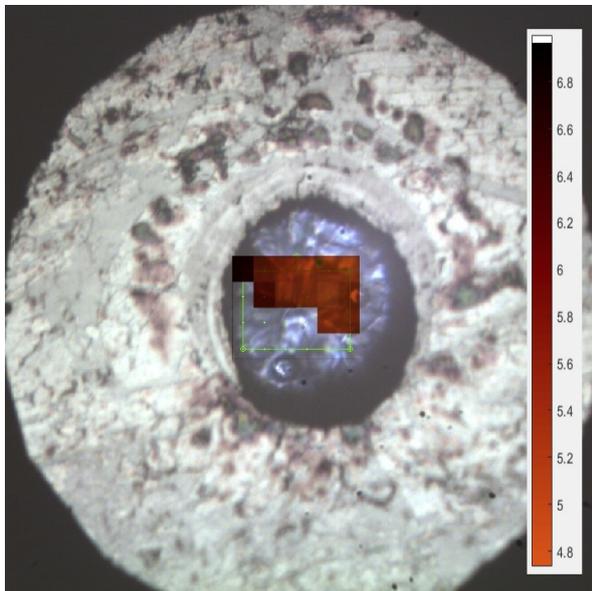
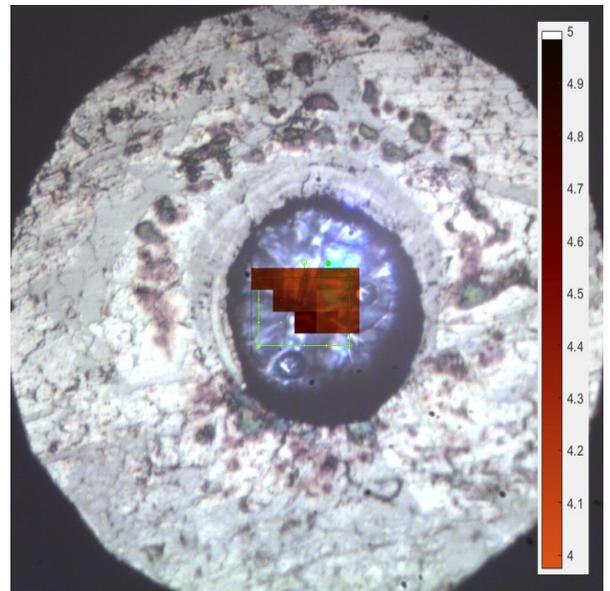
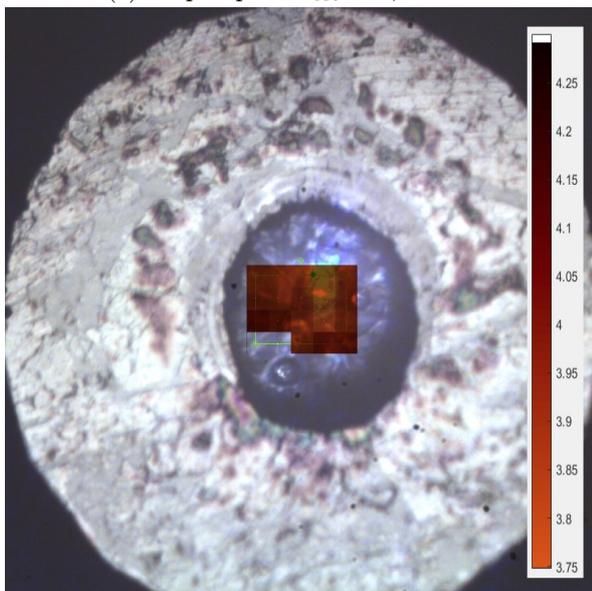
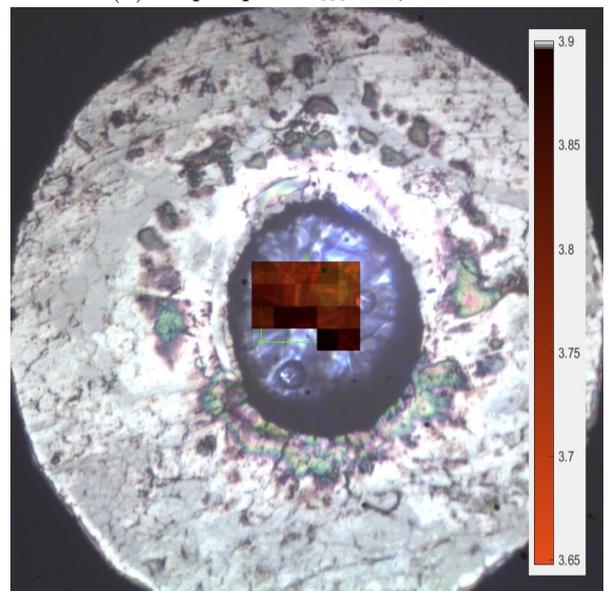
(a) Mapeo para $P_{tot} = 3,52$ GPa.(b) Mapeo para $P_{tot} = 6,26$ GPa.(c) Mapeo para $P_{tot} = 5,38$ GPa.(d) Mapeo para $P_{tot} = 4,21$ GPa.(e) Mapeo para $P_{tot} = 3,89$ GPa.(f) Mapeo para $P_{tot} = 3,65$ GPa.

Figura 18: Mapeos de la presión en el plano analizado para distintas presiones de la membrana. La escala de presiones va de marrón claro (menor presión) a marrón oscuro (mayor presión). En las zonas sin color no se conoce la presión. (Ver Apéndice para fotos sin mapeo.)

4 Discusión

4.1. Rubíes

El límite hidrostático se puede estimar visualmente mirando la presión total a partir de la cual las presiones o los centros de los picos de luminiscencia varían para distintos rubíes. Esto es así porque la presión en los rubíes es directamente proporcional a los centros de sus picos de luminiscencia (ecuación 1). Por tanto, mirando cualquiera de las gráficas de la Figura 4 se puede estimar que el límite hidrostático del metanol-etanol 4:1 está alrededor de los 5 o 6 GPa.

Por otro lado, la Figura 5 muestra que la FWHM de los picos del rubí cambia con la presión. La tendencia general (línea azul) muestra, de acuerdo con la literatura (Klotz et al. [2009]), que a partir de ~ 10 GPa la FWHM comienza a aumentar de forma monótona con la presión, coincidiendo con la transición de fase reportada por Angel et al. [2007]. La FWHM se suele tomar habitualmente como indicador del límite hidrostático, pero esto no se corresponde con nuestras observaciones.

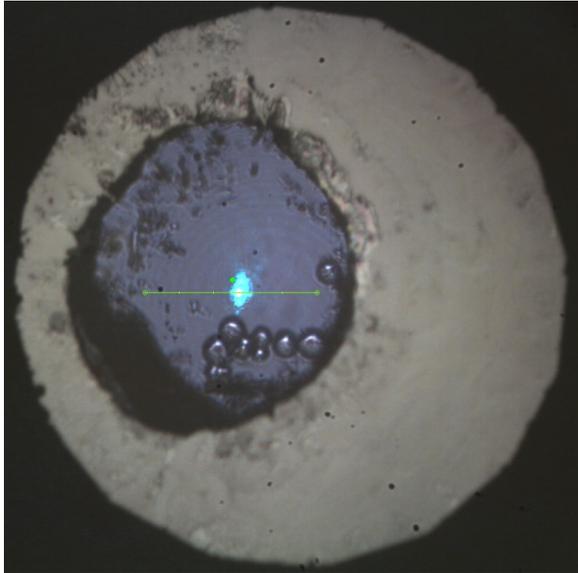
4.2. Metanol-Etanol 4:1

Mirando la Figura 9, se puede ver como la presión máxima a la que se ha podido llegar es menor en la primera parte del experimento que en la segunda, como se esperaba debido a la realización de una preindentación a mayor presión con el gasket de la segunda parte.

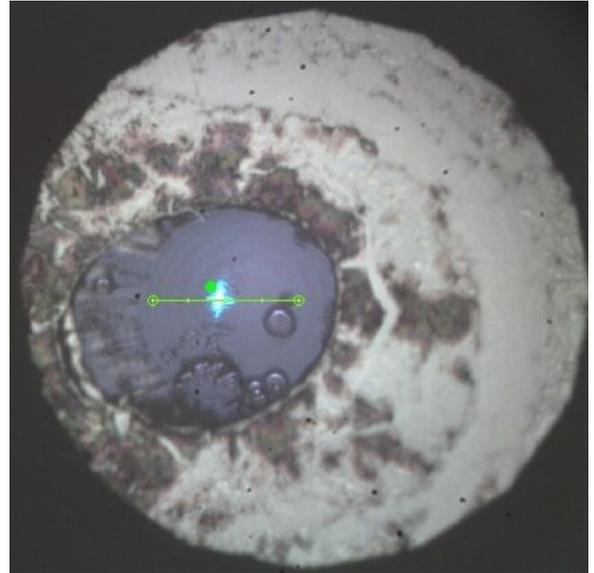
Otro aspecto a comentar relacionado con la presión máxima alcanzada en cada parte, es la apertura y deformación de la cavidad del gasket que tuvo lugar a dicha presión. Como se puede ver en las Figuras 19a y 19b, la cavidad se ha agrandado sobre todo en la dirección opuesta al centro del gasket. Esto, entre otras cosas, tiene que ver con la posición del centro de la cavidad con respecto al centro del gasket. Volviendo a observar las Figuras 6b y 11b se ve claramente que la cavidad no está del todo centrada en el gasket, lo que provoca que al aplicar la presión la cavidad no se vea sujeta de forma homogénea por las fuerzas de rozamiento, lo que la lleva a agrandarse más en una dirección que en otra.

Otro factor a tener en cuenta en el análisis de los resultados son las transiciones de fase. Chen et al. [2021] y Adams et al. [1976] mencionan dos posibles transiciones del metanol-etanol 4:1 a presiones de ~ 5 GPa y ~ 12 GPa. En la Figura 8b, se ve cómo para esos rangos de presiones hay picos Raman cuyas anchuras aumentan bruscamente, lo cual es compatible con un desdoblamiento propio de una transición de fase (como los que se ven en la Figura 10b), coincidiendo con lo mencionado en los artículos.

Según Chen et al. [2021], la primera corresponde a una transición líquido-líquido, pero siendo más precisos, debe ser una transición líquido-gel. Esto es así dado que el medio no es hidrostático para esas presiones, por lo que no puede ser líquido. La segunda corresponderá a una transición gel-vidrio. Estas transiciones están reportadas pero poco se conoce de la estructura del metanol-etanol 4:1 en cada fase. Sí se conoce, en cambio, la estructura del metanol puro y del etanol puro a diferentes presiones (Narten y Habenschuss [1984], Allan et al. [1998], Benmore y Loh [2000], Allan y Clark [1999], Mammone et al. [1980]), de lo que se hablará más adelante.



(a) Foto de la cavidad del gasket de 60 micras sometido a la máxima presión de la primera parte.



(b) Foto de la cavidad del gasket de 45 micras sometido a la máxima presión de la segunda parte.

Figura 19: Fotos de los gasket de ambas partes del experimento con metanol-etanol 4:1 sometidos a la máxima presión alcanzada en cada parte.

Dado que el desdoble de un pico provoca cambios considerables en el desplazamiento de su centro, como se ve en la Figura 10b, aquellos picos en los que pueda estar habiendo un desdoblamiento no han sido considerados para el análisis que se realiza posteriormente. Es por ello que únicamente se han realizado los ajustes que se pueden ver en las Figuras 12a y 12b.

En cuanto al uso del metanol-etanol 4:1 como indicador de presión, resulta importante conocer cuán grande es la dependencia de la posición de los picos Raman del metanol-etanol 4:1 con la presión en el rango de presiones de interés. Esto es así ya que mayores coeficientes de presión permiten una mayor resolución a la hora de estimar la presión a partir de la posición de los picos.

Para la discusión que sigue, se considerará que los términos cuadráticos de los ajustes de las Figuras 12a y 12b son pequeños (el término lineal es del orden de 40 veces mayor que el cuadrático en el peor caso) y que las presiones alcanzadas no son demasiado altas. Por ello, para saber qué tan buen indicador de la presión es el metanol-etanol 4:1 se va a estimar la variación de la longitud de onda de la luz emitida tras la dispersión Stokes asociada a los picos Raman correspondientes cuando se aumenta la presión en 1 GPa teniendo en cuenta que la longitud de onda del láser utilizado es $\lambda_0 = 514$ nm. Esto permitirá comparar los valores obtenidos con el denominador de la ecuación 1, es decir, con la sensibilidad del rubí, pudiendo ver si el metanol-etanol 4:1 es mejor indicador de la presión que el rubí. Así, despreciando el término cuadrático (ajustes aproximadamente lineales) y usando la ecuación 2 para realizar la conversión a longitud de onda se obtienen los siguientes valores:

$$\text{Tomando } \Delta\omega_{L_{b1}} = 878,86\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{b1}) \approx 0,15\text{nm/GPa}.$$

$$\text{Tomando } \Delta\omega_{L_{b2}} = 1029,9\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{b2}) \approx 0,10\text{nm/GPa}.$$

$$\text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a1}} = 2833,1\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a1}) \approx 0,26\text{nm/GPa}.$$

$$\text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a2}} = 2886,2\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a2}) \approx 0,35\text{nm/GPa}.$$

$$\text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a3}} = 2976,5\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a3}) \approx 0,44\text{nm/GPa}.$$

Dado que la longitud de onda de las líneas R1 y R2 del rubí cambia a razón de 0,365 nm/GPa, resulta que la sensibilidad al cambio de presión de los picos Raman ajustados del metanol-etanol 4:1 es del mismo orden de magnitud que la del rubí. De hecho, la sensibilidad de los picos Raman que se han denotado como L_{a2} y L_{a3} es similar o mayor a la sensibilidad de las líneas del rubí. Por tanto, los picos Raman del metanol-etanol 4:1 son lo suficientemente sensibles como para ser usados como indicadores de presión para un láser de 514 nm.

Sin embargo, cabe tener en cuenta que los picos Raman más fáciles de identificar en el espectro obtenido con el espectrómetro Raman han sido aquellos a los que se ha denotado como L_{b1} , L_{b2} y L_{a1} , que resultan ser los picos con menor sensibilidad.

Aún así, hay que tener en cuenta que estas sensibilidades dependen de la longitud de onda del láser usado. Por ejemplo, usando un láser con longitud de onda de 450 nm se obtendrían los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \text{Tomando } \Delta\omega_{L_{b1}} &= 878,86\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{b1}) \approx 0,11\text{nm/GPa}. \\ \text{Tomando } \Delta\omega_{L_{b2}} &= 1029,9\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{b2}) \approx 0,07\text{nm/GPa}. \\ \text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a1}} &= 2833,1\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a1}) \approx 0,19\text{nm/GPa}. \\ \text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a2}} &= 2886,2\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a2}) \approx 0,26\text{nm/GPa}. \\ \text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a3}} &= 2976,5\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a3}) \approx 0,32\text{nm/GPa}. \end{aligned}$$

Pero usando un láser con longitud de onda de 600 nm se obtendrían estos otros:

$$\begin{aligned} \text{Tomando } \Delta\omega_{L_{b1}} &= 878,86\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{b1}) \approx 0,20\text{nm/GPa}. \\ \text{Tomando } \Delta\omega_{L_{b2}} &= 1029,9\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{b2}) \approx 0,14\text{nm/GPa}. \\ \text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a1}} &= 2833,1\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a1}) \approx 0,38\text{nm/GPa}. \\ \text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a2}} &= 2886,2\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a2}) \approx 0,51\text{nm/GPa}. \\ \text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a3}} &= 2976,5\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a3}) \approx 0,64\text{nm/GPa}. \end{aligned}$$

Es decir, se pueden conseguir mejores sensibilidades usando láseres con mayor longitud de onda. Sin embargo, la intensidad de los picos Raman también depende de la longitud de onda del láser utilizado, por lo que habrá casos en los que no sea conveniente utilizar láseres con mayor longitud de onda.

Otro factor a tener en cuenta en los ajustes de las Figuras 12a y 12b es que el centro a presión normal del pico correspondiente a cada ajuste no coincide con el bibliográfico (X. B. Wang y Kuok [1999]). Ajustando de nuevo los datos de las Figuras 12a y 12b y obligando a que el término independiente del ajuste coincida con el centro del pico correspondiente a presión normal se obtienen las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \text{Para el pico } L_{b1}: \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) &= 883 + (4,0 \pm 0,2) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,01 \pm 0,02) \cdot P(\text{GPa})^2. \\ \text{Para el pico } L_{b2}: \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) &= 1033 + (2,53 \pm 0,19) \cdot P(\text{GPa}) + (0,046 \pm 0,016) \cdot P(\text{GPa})^2. \\ \text{Para el pico } L_{a1}: \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) &= 2834 + (7,09 \pm 0,17) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,080 \pm 0,014) \cdot P(\text{GPa})^2. \\ \text{Para el pico } L_{a2}: \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) &= 2879 + (11,4 \pm 0,7) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,32 \pm 0,06) \cdot P(\text{GPa})^2. \\ \text{Para el pico } L_{a3}: \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) &= 2972 + (13,1 \pm 0,7) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,17 \pm 0,06) \cdot P(\text{GPa})^2. \end{aligned}$$

De esta forma, considerando una longitud de onda del láser de 514 nm se obtendrían los siguientes valores:

$$\text{Tomando } \Delta\omega_{L_{b1}} = 883\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{b1}) \approx 0,11\text{nm/GPa}.$$

$$\text{Tomando } \Delta\omega_{L_{b2}} = 1033\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{b2}) \approx 0,07\text{nm/GPa}.$$

$$\text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a1}} = 2834\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a1}) \approx 0,19\text{nm/GPa}.$$

$$\text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a2}} = 2879\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a2}) \approx 0,30\text{nm/GPa}.$$

$$\text{Tomando } \Delta\omega_{L_{a3}} = 2972\text{cm}^{-1}, \frac{\Delta\lambda}{\Delta P}(L_{a3}) \approx 0,35\text{nm/GPa}.$$

que indican una sensibilidad algo menor a lo obtenido anteriormente.

Respecto a los perfiles de presión mostrados en las Figuras 13a y 13b, a primera vista se aprecian dos detalles fundamentales: que a bajas presiones el metanol-etanol 4:1 se comporta como un medio hidrostático (ya que la presión en distintos puntos a lo largo de la línea apenas varía para una misma presión de la membrana) y que a presiones altas se pierde la hidrostaticidad (ya que hay presiones distintas en distintos puntos a lo largo de la línea para una misma presión de la membrana).

Esto también queda reflejado en las Figuras 14a y 14b, donde se observa cómo 2σ y γ adquieren valores pequeños a presiones menores a unos 5 GPa que van aumentando a medida que aumenta la presión total, sobre todo a partir de unos 10 GPa. Esto coincide con lo reportado en Chen et al. [2021], donde se indica que el límite hidrostático está alrededor de los 10,5 GPa (Klotz et al. [2009], Angel et al. [2007]), pero que existen desviaciones de la hidrostaticidad ideal a partir de unos 5 GPa.

Resulta interesante comparar estos resultados con datos obtenidos en experimentos que usan como medio hidrostático el aceite de silicona, dado que este medio también es comúnmente utilizado en experimentos de alta presión (Chen et al. [2021]). De acuerdo con Rodríguez et al. [2022], el valor medio del gradiente de presiones para la presión máxima alcanzada en el experimento con metanol-etanol 4:1 es de alrededor de 0,02 GPa/ μm en el aceite de silicona, mientras que ese mismo valor es de alrededor de 0,05 GPa/ μm en metanol-etanol 4:1. Esto indicaría que hay un menor error en la determinación de la presión si se usara la silicona como medio hidrostático, además de que la silicona sería mejor medio hidrostático que el metanol-etanol 4:1 a bajas presiones. Sin embargo, Chen et al. [2021] muestran que el aceite de silicona da resultados muy variados en hidrostaticidad en diferentes experimentos, llegando a establecerse límites de hidrostaticidad o solidificaciones del aceite de silicona a presiones de 1, 2, 3, 4 y 23 GPa en distintos experimentos. La diferencia en hidrostaticidad o de dichas presiones de transición de solidificación de los distintos experimentos con silicona probablemente se explican por la diferente geometría del experimento (Rodríguez et al. [2022]). Este resultado sugiere investigar la estructura del aceite de silicona para determinar la naturaleza de esta variación en sus propiedades.

También se puede ver la pérdida de la hidrostaticidad en las Figuras 9, 10a y 10b, ya que a medida que aumenta la presión en la membrana los centros obtenidos para cada pico se van distanciando, lo que indica que en cada rubí y en cada punto de la línea analizada del Raman la presión que se está ejerciendo es distinta.

4.3. Etanol puro

Antes de comenzar con la discusión de los resultados obtenidos para el etanol puro, cabe mencionar que este líquido ya había cristalizado para la menor presión medida en subida. Esto provoca que el pico L_{b1} del etanol se desdoble, obteniéndose un espectro como el que se ve en la Figura 20.

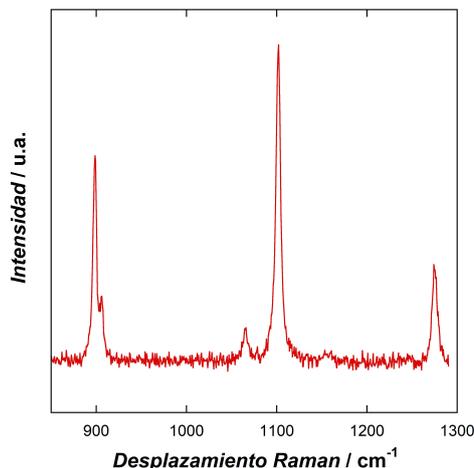


Figura 20: Espectro Raman del etanol puro para $P_{tot} = 3,52$ GPa. El primer pico por la izquierda es el que se ha denominado L_{b1} y pegado a su derecha se observa un pico más pequeño debido al desdoble de la vibración correspondiente en la fase sólida.

Dicho esto, los resultados obtenidos para esta parte se han desarrollado suponiendo que el pico L_{b1} es el más alto de los picos del doblete, es decir, el de más a la izquierda de la Figura 20. Aún así, el otro pico del doblete se desplaza solidariamente con el pico L_{b1} , es decir, el *splitting* no cambia. Por tanto, dado que la distancia entre los picos del doblete es muy pequeña y se mantiene igual de pequeña, los resultados obtenidos son igualmente válidos.

Las Figuras 16a y 16b muestran que el etanol estaba cristalizado para todas las presiones medidas (los espectros en todas las presiones medidas tenían el doblete mencionado de la Figura 20). Esto concuerda con lo indicado por Allan y Clark [1999], ya que en su artículo se menciona que la fase de alta presión del etanol es estable entre 1,9 GPa y 17 GPa. Esto sugiere que el etanol puro no es un buen medio hidrostático para uso en experimentos con presiones moderadas.

El ajuste para la posición del centro del pico L_{b1} en función de la presión es el siguiente:

$$\text{Etanol puro: } \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = 883 + (8,00 \pm 0,17) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,599 \pm 0,019) \cdot P(\text{GPa})^2.$$

Comparado con lo que se obtenía en el metanol-etanol 4:1,

$$\text{Metanol-etanol 4:1 : } \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = (878,9 \pm 0,9) + (5,1 \pm 0,3) \cdot P(\text{GPa}) + (-0,070 \pm 0,019) \cdot P(\text{GPa})^2.$$

se observa una clara diferencia en los coeficientes entre ambos ajustes. Esto es esencialmente debido a la diferencia en la composición de ambos medios, lo que afecta a su estructura y por consiguiente a la estructura local de la molécula del etanol y su dependencia con la presión.

Es bien sabido que la estructura líquida y la estructura sólida (cristalina) del etanol puro son mucho más parecidas entre sí que en el caso del metanol. Mientras que el etanol no forma un vidrio, el metanol tiende a formar un vidrio (Mammone et al. [1980], Allan et al. [1998]).

En el caso del etanol, la estructura líquida está compuesta por una cadena más o menos polimérica de moléculas de alcohol unidas mediante enlaces de hidrógeno $O - H \cdots O$ (Mammone et al. [1980]) y la estructura cristalina está compuesta por cadenas zigzagueantes unidas por enlaces $O - H \cdots O$ (Benmore y Loh [2000], Allan y Clark [1999]).

En el caso del metanol, su estructura líquida es similar a la del etanol, compuesta por cadenas moleculares alternadas y enlazadas por enlaces de hidrógeno (Allan y Clark [1999], Yu et al. [2013]), pero en su estructura cristalina las moléculas están secuenciadas de forma que dos moléculas vecinas son paralelas entre sí, formando un par de enlaces de hidrógeno, y una tercera se alinea de forma antiparalela formando un enlace de hidrógeno entre cada par (Allan y Clark [1999], Allan et al. [1998]).

Todas estas estructuras están gobernadas, no obstante, por grupos de hidroxilos unidos por enlaces de hidrógeno con una distancia $OH \cdots OH$ de 2,8 Å (Narten y Habenschuss [1984]). Estos enlaces de hidrógeno dan lugar a fuerzas intermoleculares muy direccionales y rígidas. (Allan et al. [1998], Mammone et al. [1980]). La estructura cristalina del etanol supone que haya una mayor proporción de enlaces de hidrógeno, por lo que cabe esperar un comportamiento más rígido de las moléculas, de acuerdo con lo observado (coeficientes de presión más grandes para el etanol puro).

Respecto a los mapeos de la presión de las Figuras 18a, 18b, 18c, 18d, 18e y 18f, en los experimentos de subida y bajada de presión en la membrana parecen formarse dominios cristalinos más grandes en lugares donde hay mayor presión en la cavidad, excepto en los bordes. Por ejemplo, en la Figura 18b hay mayor presión en la esquina de arriba a la derecha, y en la Figura 18c se observa un cristal más grande en esa zona. Este comportamiento se debe probablemente a que puntos de la cavidad con mayor presión permanecen cristalizados a menores presiones de la membrana y sirven de semilla para la recristalización que tiene lugar entre las Figuras 18b y 18c. Además, en la fase de cristales más grandes el gradiente de presión es mayor, como se puede ver comparando las Figuras 18a y 18b del resto.

5 Conclusiones

El metanol-etanol 4:1 se puede utilizar como indicador de presión en experimentos de altas presiones con celdas de yunque de diamante. Además, es posible conseguir mejor sensibilidad con el metanol-etanol 4:1 que con los rubíes. También se ha constatado que la presión presenta un error grande debido a la falta de hidrostaticidad. El método propuesto ha permitido cuantificar el error que se tiene de forma natural al determinar la presión y los gradientes asociados.

Ha sido posible obtener cinco nuevos indicadores de presión correspondientes a picos Raman del metanol-etanol 4:1 que se han denominado L_{b1} , L_{b2} , L_{a1} , L_{a2} y L_{a3} . Estos indicadores permiten obtener la presión a partir de la posición del pico Raman, que sigue una dependencia aproximadamente cuadrática con la presión. A partir de dichas variaciones o de los coeficientes obtenidos por el ajuste polinomial para cada línea e invirtiendo la ecuación se deriva la presión. Estos cinco nuevos indicadores de presión se han calibrado para presiones de entre 0 GPa y 15 GPa. Sus curvas de ajuste son monótonas, pero no lineales, aunque hasta presiones de ~ 8 GPa domina el término lineal. Estas curvas siguen una variación suave, no viéndose afectadas por transiciones de fase. Esto es así debido por una parte a la hidrostaticidad del medio hasta presiones de unos 8 GPa y por otra parte a la dominación del término lineal sobre el cuadrático a bajas presiones.

Por otro lado, los nuevos indicadores de presión han permitido obtener perfiles de presión a lo largo de la línea en la que se analizaron los espectros Raman. Estos perfiles han permitido cuantificar la hidrostaticidad del metanol-etanol 4:1 a distintas presiones de la membrana, pudiendo determinar una muy buena hidrostaticidad hasta unos 5 GPa que empieza a fallar hasta unos 10 GPa, presión a partir de la cual se pierde por completo la hidrostaticidad. A partir de los perfiles también se han podido obtener los parámetros 2σ (máxima desviación en la línea analizada) y γ (gradiente de presión), que también sirven para ver la hidrostaticidad y cuantificar el error cometido en la determinación de la presión utilizando los centros de los picos del desplazamiento Raman del medio hidrostático.

También se ha podido obtener un indicador de presión correspondiente al pico Raman L_{b1} del etanol puro, pero este líquido no parece adecuado para su uso como medio hidrostático en experimentos de altas presiones. Esto es así porque el medio deja de ser hidrostático a presiones menores a unos 2 GPa.

La obtención de nuevos indicadores de presión permite sustituir el uso de rubíes en muchos experimentos, evitando desventajas de los rubíes como luminiscencias parásitas, complicaciones en su posicionamiento en la cavidad o variaciones en su composición y tensiones, proporcionando a su vez ventajas como poder medir la presión en cualquier punto de la cavidad y facilitar la visualización de las presiones a partir de las que se pierde la hidrostaticidad.

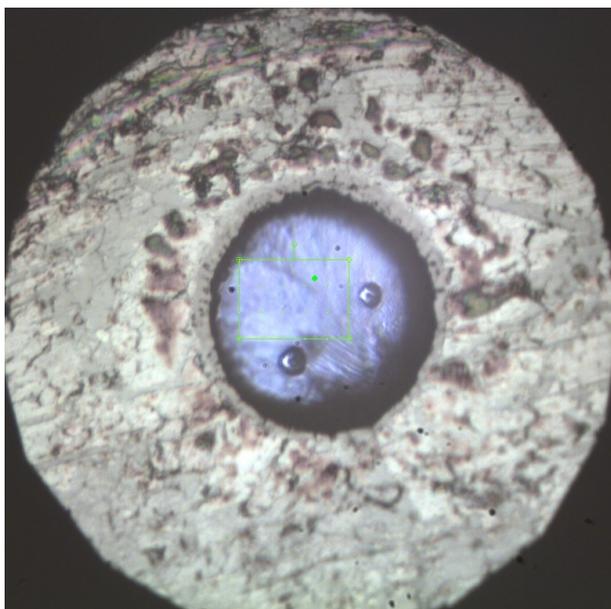
Resultaría ideal continuar con la calibración de líquidos que se utilicen como medio hidrostático en experimentos de altas presiones con celdas de yunque de diamante. De esta forma se pueden aprovechar las propiedades de distintos líquidos o, en caso de poder escoger cualquiera, conocer qué líquido proporciona mejores resultados.

Además, resulta curioso que el etanol puro no sea un medio hidrostático adecuado para uso con presiones mayores a unos 2 GPa, pero mezclado con metanol de lugar a un líquido que funciona bastante bien como medio hidrostático hasta presiones de unos 10 GPa. Podría ser interesante analizar el comportamiento del metanol puro a altas presiones y comparar con los resultados obtenidos en este trabajo. Suponiendo que el metanol puro sea mal medio hidrostático para presiones menores a 10 GPa, quizás se podría estudiar la posibilidad de crear mejores medios hidrostáticos mediante el uso de distintas proporciones de metanol y etanol u otros componentes. Además, se podrían estudiar las causas que dan lugar a coeficientes diferentes en ajustes como los realizados para el pico L_{b1} .

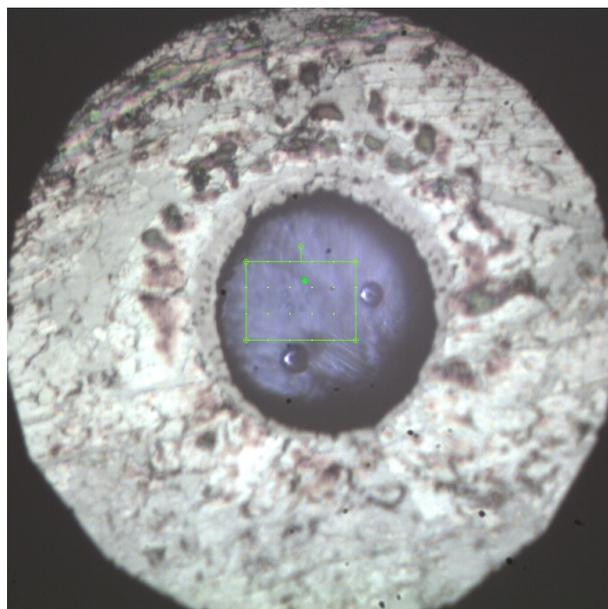
Otra posibilidad sería el estudio de la composición y comportamiento en altas presiones de mezclas de metanol-etanol o metanol-etanol-agua en diferentes proporciones. Se sabe que distintas proporciones de la mezcla metanol-etanol afectan a su espectro Raman de forma que aquellos picos correspondientes al alcohol con mayor proporción tienen más intensidad (Emin et al. [2020]), sin embargo, no hay datos acerca de cómo cambian los centros de cada uno de sus picos en función de la presión. Por otro lado, mezclas metanol-etanol-agua también son comúnmente utilizadas en experimentos de altas presiones, y Mendoza et al. [2014] reportan que distintas proporciones de agua afectan de forma diferente a los enlaces del metanol. Por tanto, estaría bien conocer el efecto que tiene el agua en mezclas metanol-etanol con distintas proporciones de cada elemento y posteriormente ver el comportamiento de sus picos Raman en función de la presión.

También se podría investigar sobre las transiciones de fase del aceite de silicona en altas presiones y su influencia en los límites hidrostáticos tan diferentes para distintos experimentos. Así mismo, persisten imprecisiones sobre la naturaleza de la fase gel intermedia entre 5 GPa y 10 GPa del metanol-etanol 4:1 y el papel de la temperatura, que se podrían investigar mediante algún estudio estructural a altas presiones y/o diferentes temperaturas.

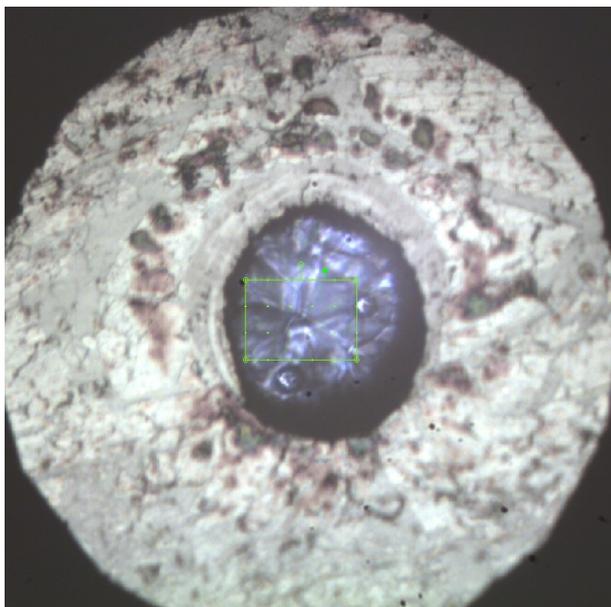
A Apéndice



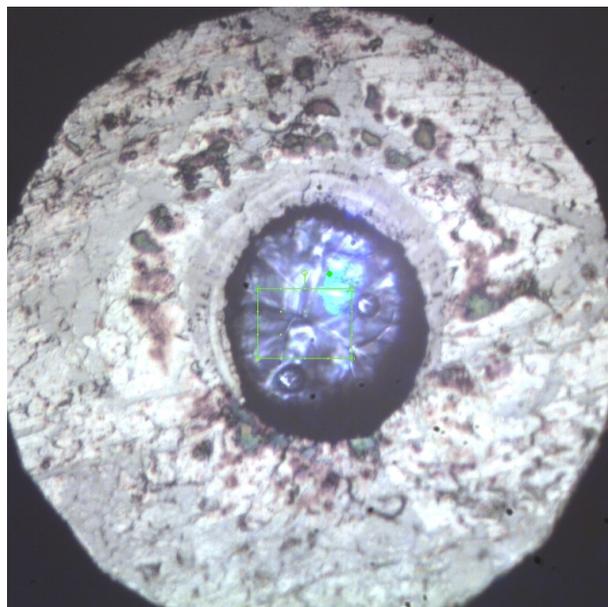
(a) Para $P_{tot} = 3,52$ GPa.



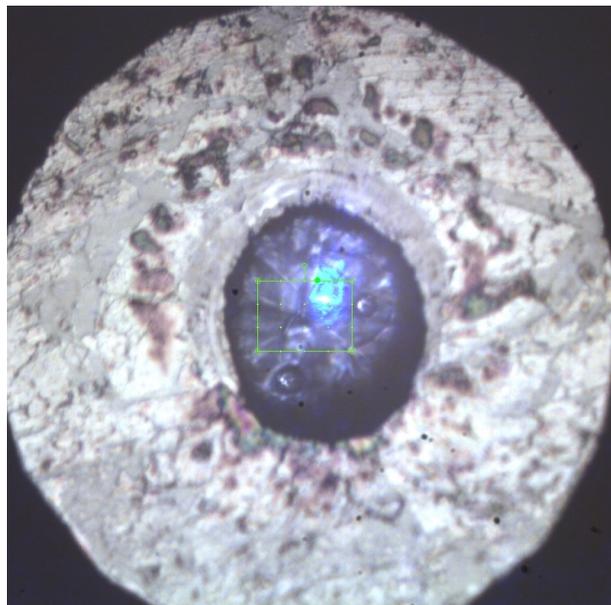
(b) Para $P_{tot} = 6,26$ GPa.



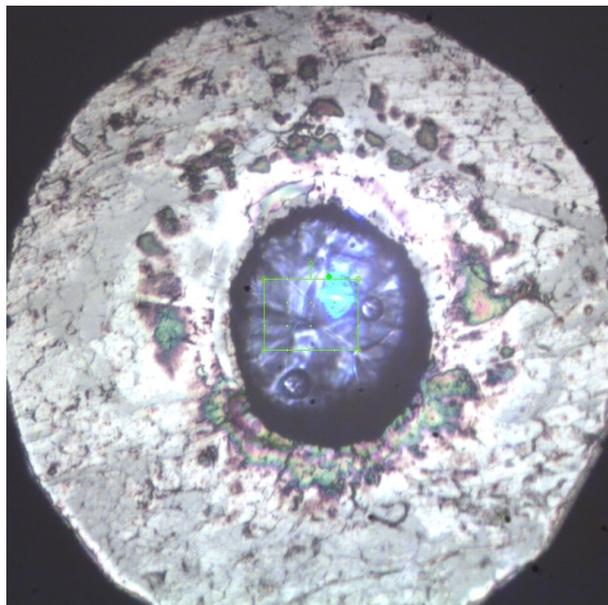
(c) Para $P_{tot} = 5,38$ GPa.



(d) Para $P_{tot} = 4,21$ GPa.



(e) Para $P_{tot} = 3,89$ GPa.



(f) Para $P_{tot} = 3,65$ GPa.

Figura 21: Fotos de la cavidad con etanol puro para distintas presiones de la membrana.

Referencias

- D. M. Adams, R. Appleby y S. K. Sharma. Spectroscopy at very high pressures. x. use of ruby r-lines in the estimation of pressure at ambient and at low temperatures. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 9(12):1140, dec 1976.
<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3735/9/12/034>
- D. R. Allan y S. J. Clark. Comparison of the high-pressure and low-temperature structures of ethanol and acetic acid. *Physical Review B*, 60(9):6328, 1999.
- D. R. Allan, S. J. Clark, M. J. Brugmans, G. J. Ackland, y W. L. Vos. Structure of crystalline methanol at high pressure. *Physical Review B*, 58(18):R11809, 1998.
- R. J. Angel, M. Bujak, J. Zhao, G. D. Gatta, y S. D. Jacobsen. Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies. *Journal of Applied Crystallography*, 40(1):26–32, 2007.
- C. J. Benmore y Y. L. Loh. The structure of liquid ethanol: A neutron diffraction and molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*, 112(13):5877–5883, 2000.
- X. Chen, H. Lou, Z. Zeng, B. Cheng, X. Zhang, Y. Liu, D. Xu, K. Yang, y Q. Zeng. Structural transitions of 4: 1 methanol–ethanol mixture and silicone oil under high pressure. *Matter and Radiation at Extremes*, 6(3):038402, 2021.
- J. C. F. Chinchilla, D. Chandra, A. Covington, y E. Emmons. Mediciones de presión con el método de fluorescencia del rubí. *Tecnología en Marcha*, 23(4):57–65, 2010.
- D. Dunstan. Theory of the gasket in diamond anvil high-pressure cells. *Review of scientific instruments*, 60(12):3789–3795, 1989.
- D. J. Dunstan y I. L. Spain. Technology of diamond anvil high-pressure cells: I. principles, design and construction. *Journal of physics. E, Scientific instruments*, 22(11):913–923, 1989.
- A. Emin, A. Hushur y T. Mamtimin. Raman study of mixed solutions of methanol and ethanol. *AIP Advances*, 10(6):065330, 2020.
- S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, y G. L. Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(7):075413, mar 2009.
<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075413>
- J. F. Mammone, S. K. Sharma y M. Nicol. Raman spectra of methanol and ethanol at pressures up to 100 kbar. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(23):3130–3134, 1980.
<https://doi.org/10.1021/j100460a032>
- N. J. Mendoza, L. J. Bonales, V. G. Baonza, y M. Caceres. Local hydration pressures in methanol aqueous solution: a raman spectroscopy analysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(33):9919–9925, 2014.
- A. Narten y A. Habenschuss. Hydrogen bonding in liquid methanol and ethanol determined by x-ray diffraction. *The Journal of chemical physics*, 80(7):3387–3391, 1984.

- G. J. Piermarini, S. Block, J. Barnett, y R. Forman. Calibration of the pressure dependence of the r_1 ruby fluorescence line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics*, 46(6):2774–2780, 1975.
- A. S. Rodríguez et al. Estudio de la hidrostaticidad de la fase sólida de aceites de silicona bajo presión. 2022.
- G. Shen, Y. Wang, A. Dewaele, C. Wu, D. E. Fratanduono, J. Eggert, S. Klotz, K. F. Dziubek, P. Loubeyre, O. V. Fat'yanov, et al. Toward an international practical pressure scale: A proposal for an ipps ruby gauge (ipps-ruby2020). *High Pressure Research*, 40(3):299–314, 2020.
- M. Wojdyr y J. A. Cryst. 43, 1126. 2010.
- S. H. T. X. B. Wang, Z. X. Shen y M. H. Kuok. Near infrared excited micro-raman spectra of 4:1 methanol–ethanol mixture and ruby fluorescence at high pressure. *Journal of Applied Physics*, 85(12):8011–8017, 1999.
- Y. Yu, Y. Wang, K. Lin, N. Hu, X. Zhou, y S. Liu. Complete raman spectral assignment of methanol in the c–h stretching region. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(21):4377–4384, 2013.