



# Vibraciones localizadas no lineales y velocidad de reacción en la mica moscovita



Juan F. Rodríguez Archilla

Con J. Cuevas, M.D. Alba, M. Naranjo y J.M. Trillo

Grupo de Física No Lineal (GFNL),  
Dep. de Física Aplicada I, ETSI Informática  
Universidad de Sevilla

Dep. de Química Inorgánica  
Instituto de Ciencia de Materiales  
CSIC/Universidad de Sevilla, Spain

<http://www.grupo.us.es/gfnl>



13 de marzo de 2007



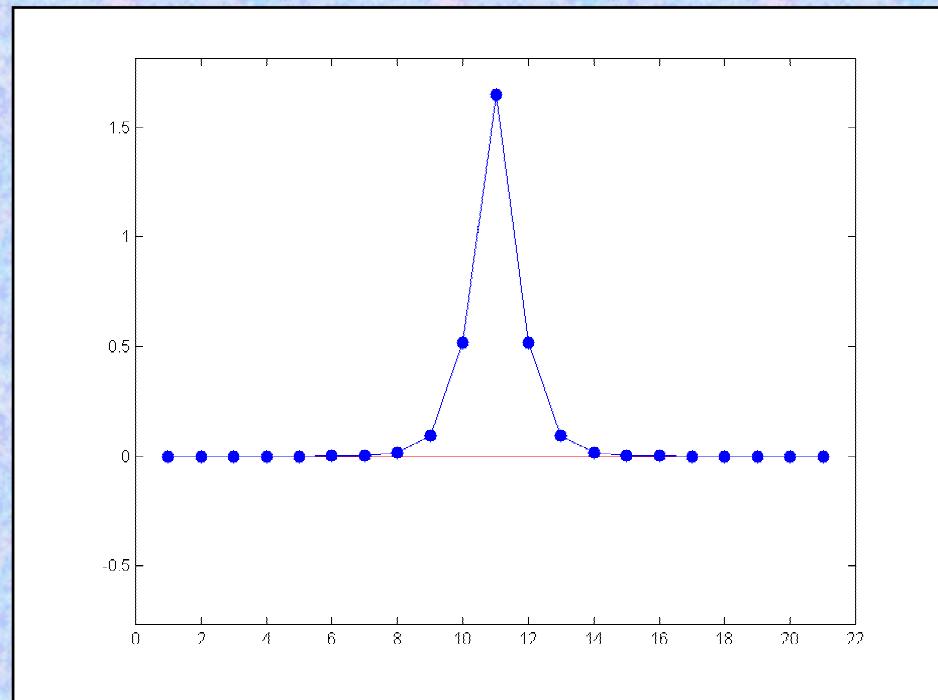
*Real Academia Sevillana de Ciencias*

# Breathers, ¿en qué sistemas aparecen?

- En sistemas de osciladores no lineales acoplados

¿Qué son?

- Vibraciones
- Localizadas
- Exactas





Transformaciones reconstructivas a baja temperatura  
en silicatos laminares

Vibraciones localizadas no lineales: breathers

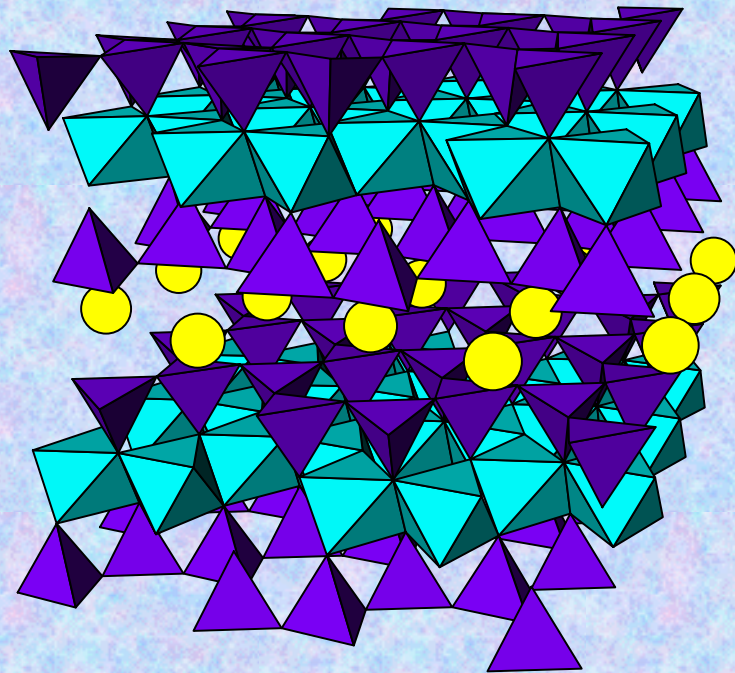
Breathers en la mica moscovita

Breathers y velocidad de reacción

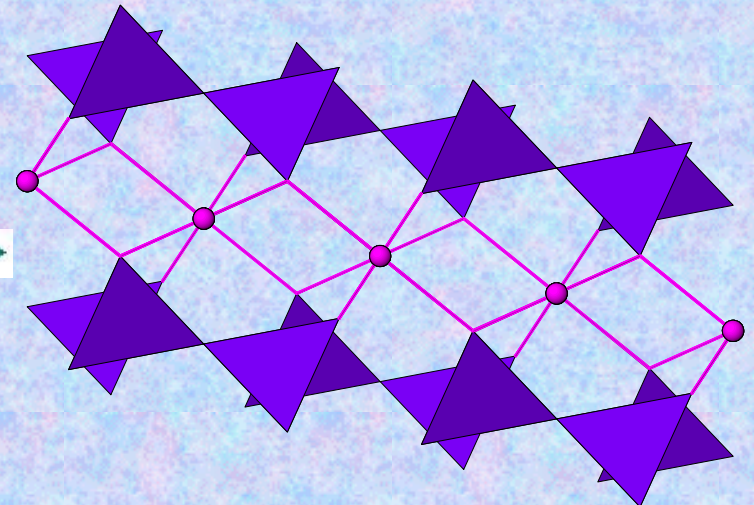
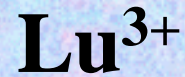
Otras evidencias de la existencia de breathers  
en la mica

# Transformación reconstructiva de la moscovita

moscovita



Disilicato de lutecio



**300° C, 3 días**



El 36% de la moscovita se transforma





# Transformaciones reconstructivas en silicatos laminares

- Las transformaciones reconstructivas sólo se habían observado en silicatos a temperaturas del orden de 1000 C

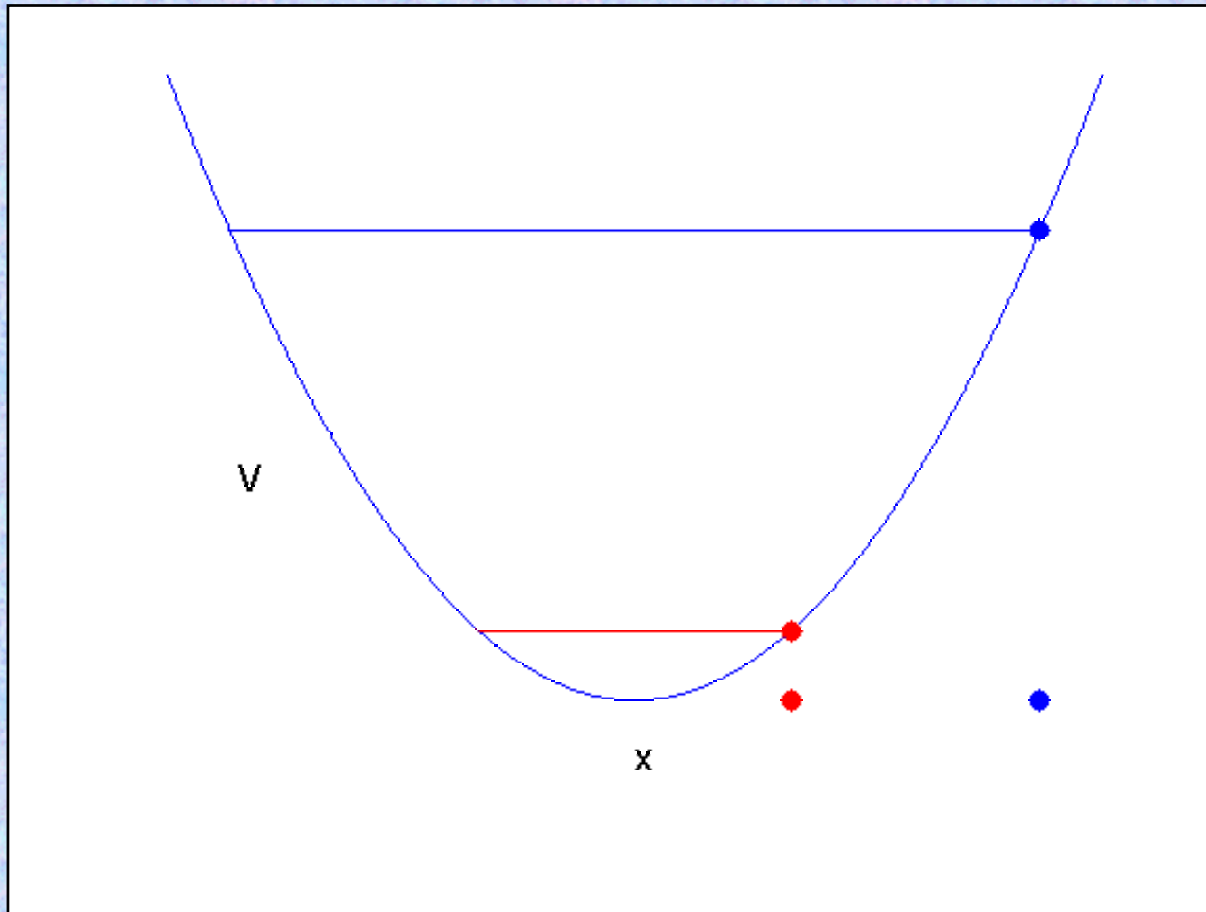
- Algunos de los autores (**MDA, MN, JMT**) **las han conseguido a temperaturas 500 C más bajas que la más baja conseguida previamente.**

- **POR EL MOMENTO NO HAY NINGUNA EXPLICACIÓN**

¿Pueden serlo los breathers?

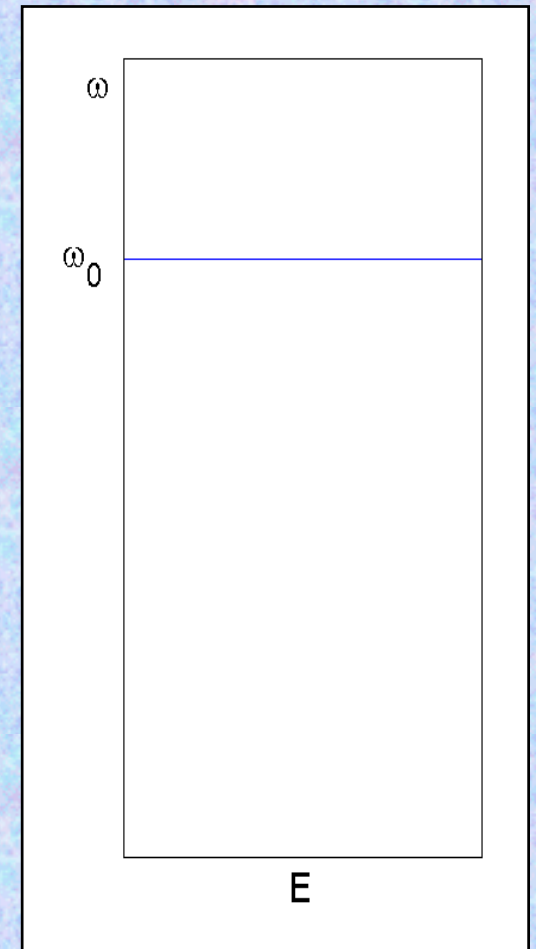
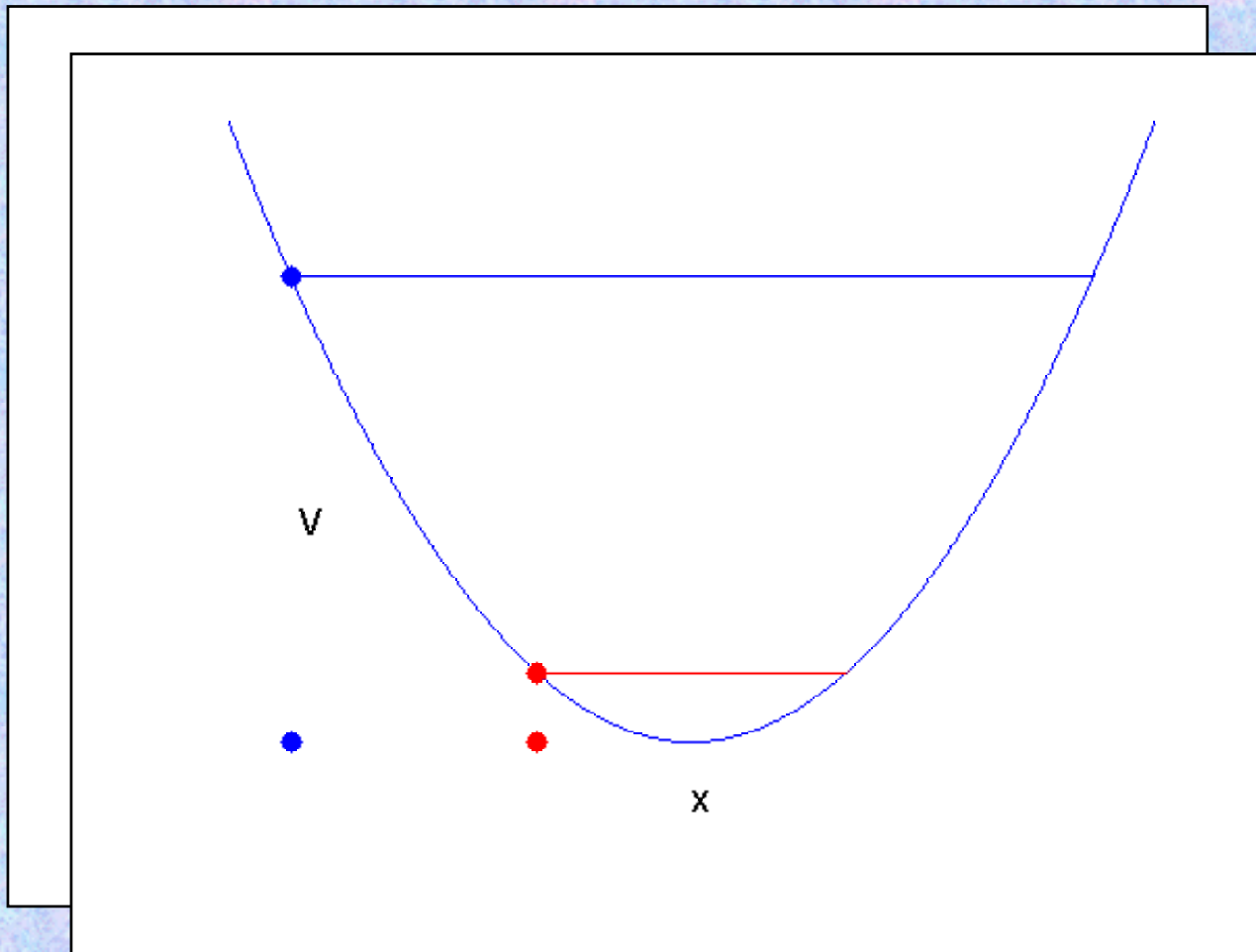
Mackay and Aubry [Nonlinearity, 7, 1623 (1994)]

Oscilador lineal aislado:  $F = -k x$ ,  $V = \frac{1}{2} k x^2$



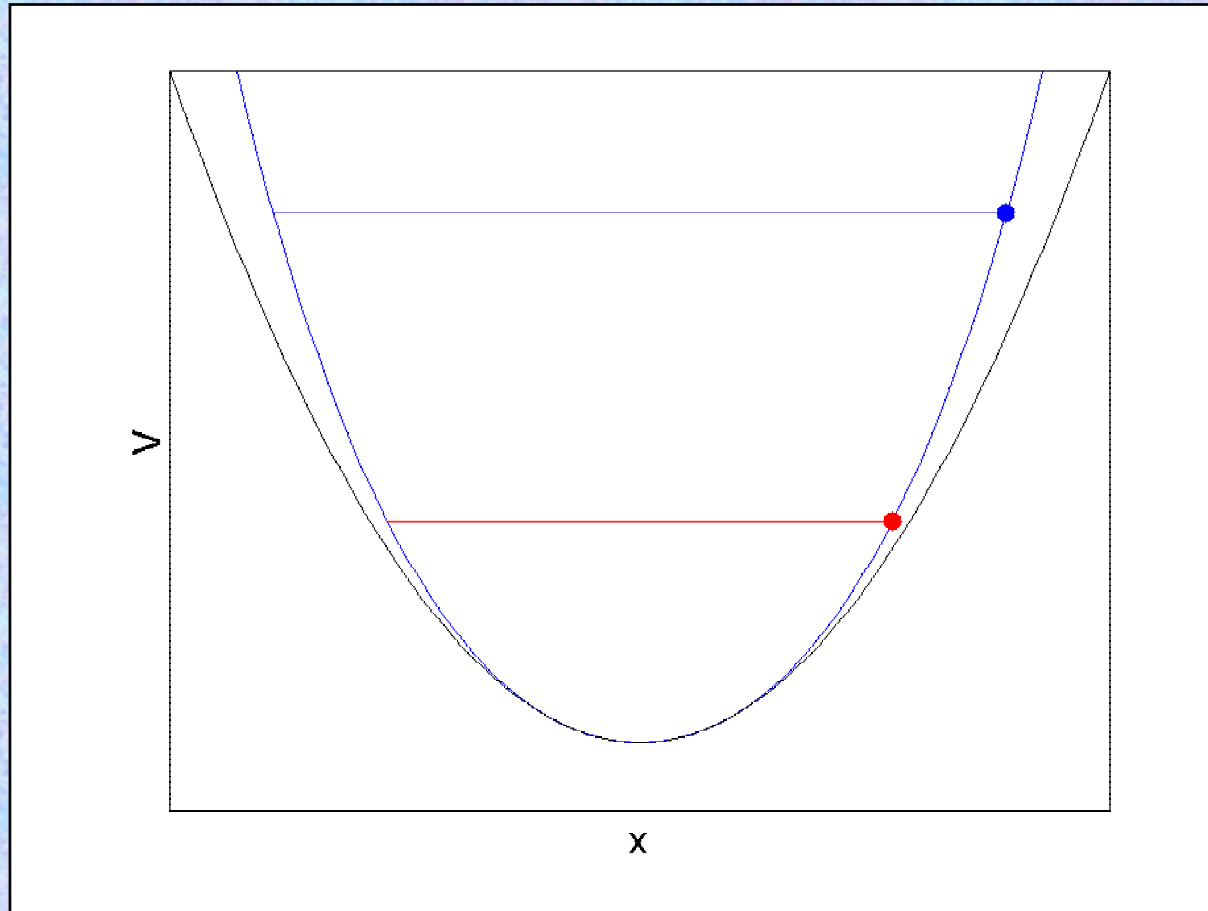
$$x = A \cos(\omega_0 t + \varphi_0)$$

# Oscilador lineal aislado: $F=-k x$ , $V= \frac{1}{2} k x^2$





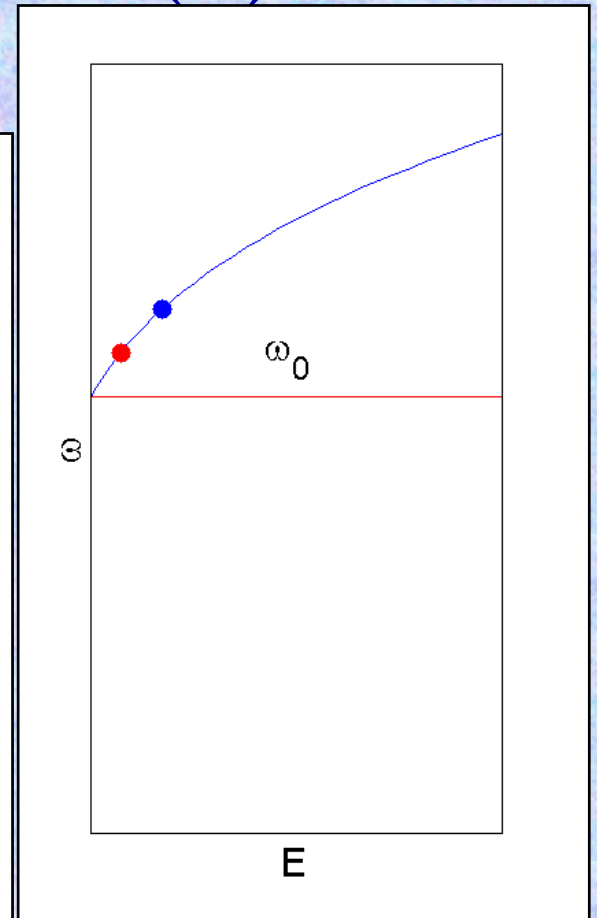
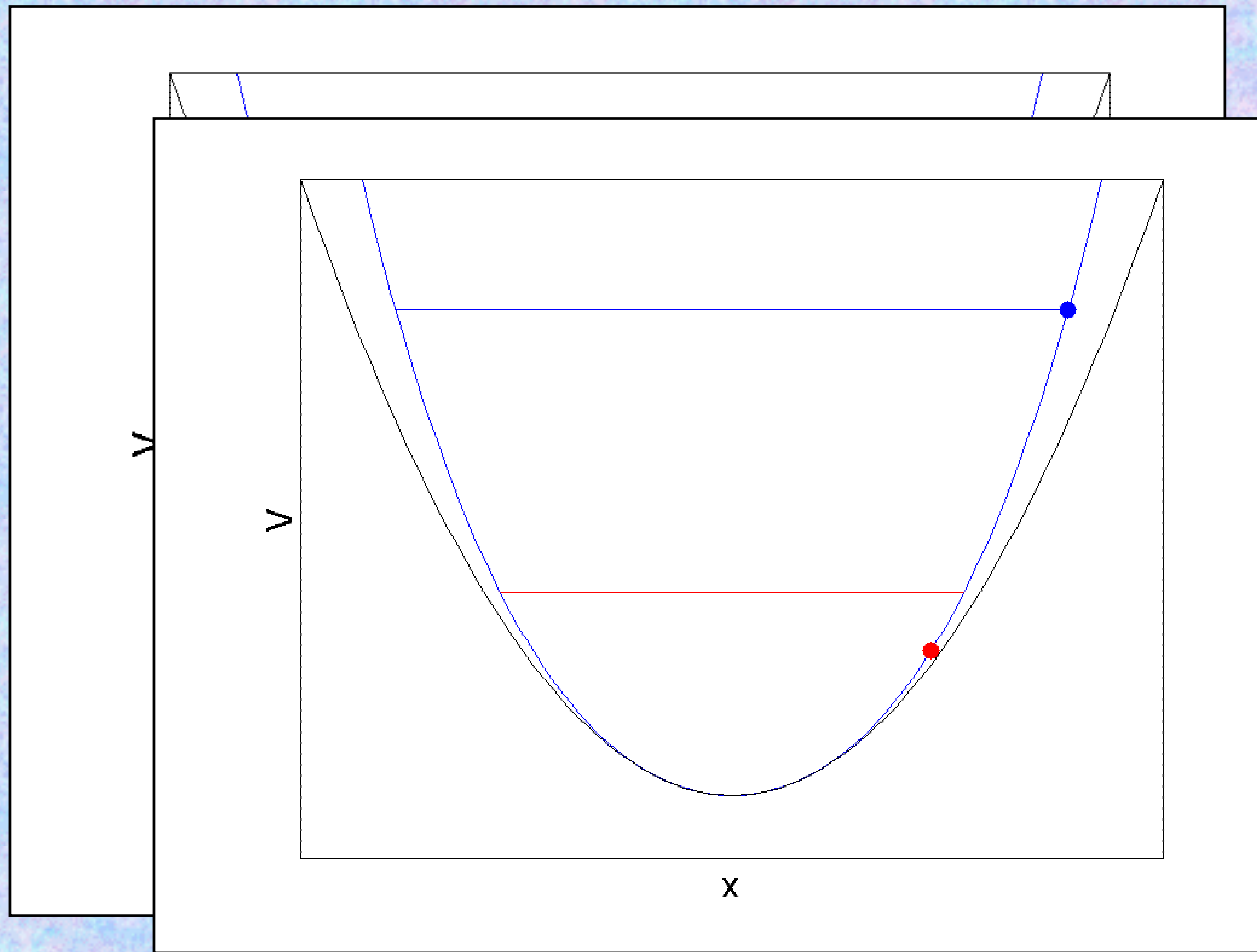
# El oscilador no lineal duro (1)



$$V = \frac{1}{2} (\omega_0)^2 x^2 + \frac{1}{4} x^4$$



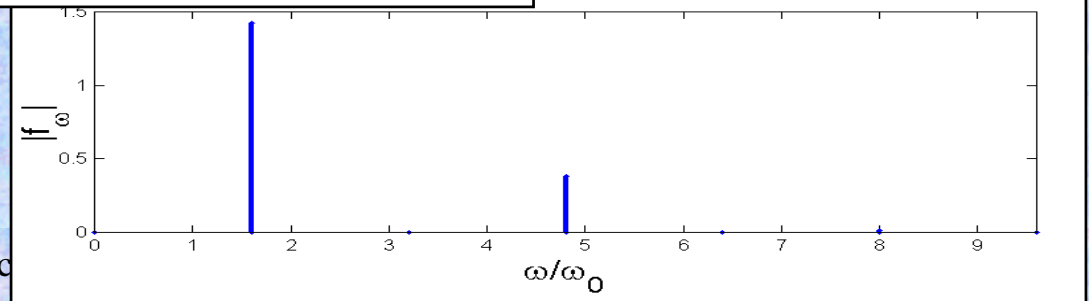
# El oscilador no lineal duro (2)



$$T_{\text{red}} < T_{\text{blue}}$$

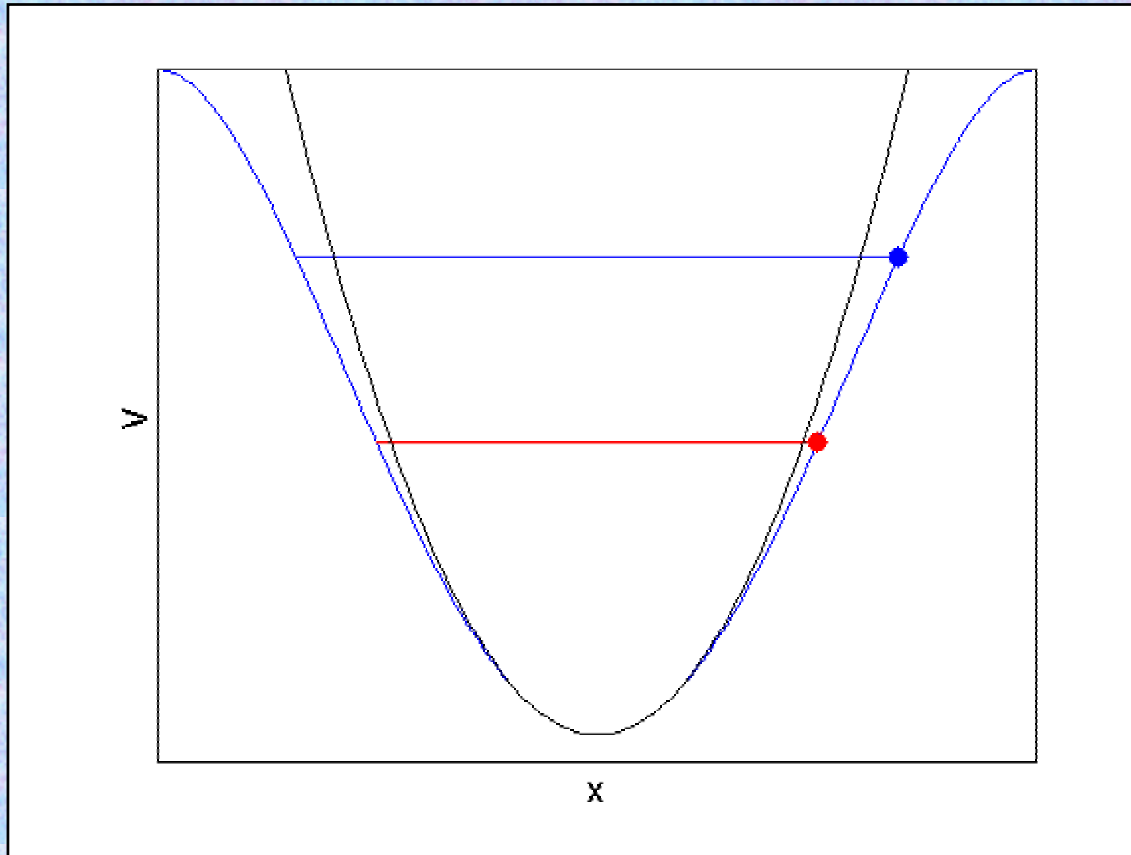
JFR Archilla

Real Ac



15 de marzo de 2007

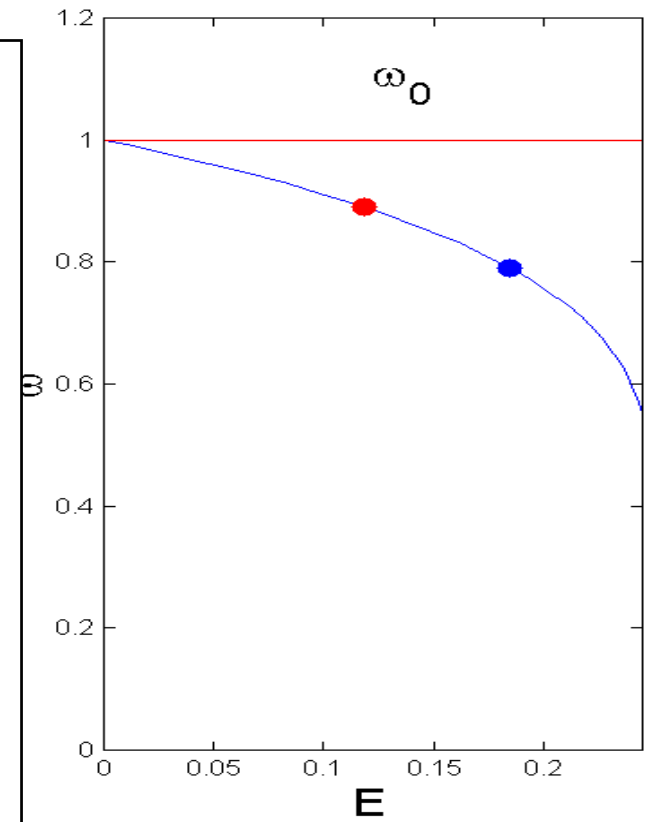
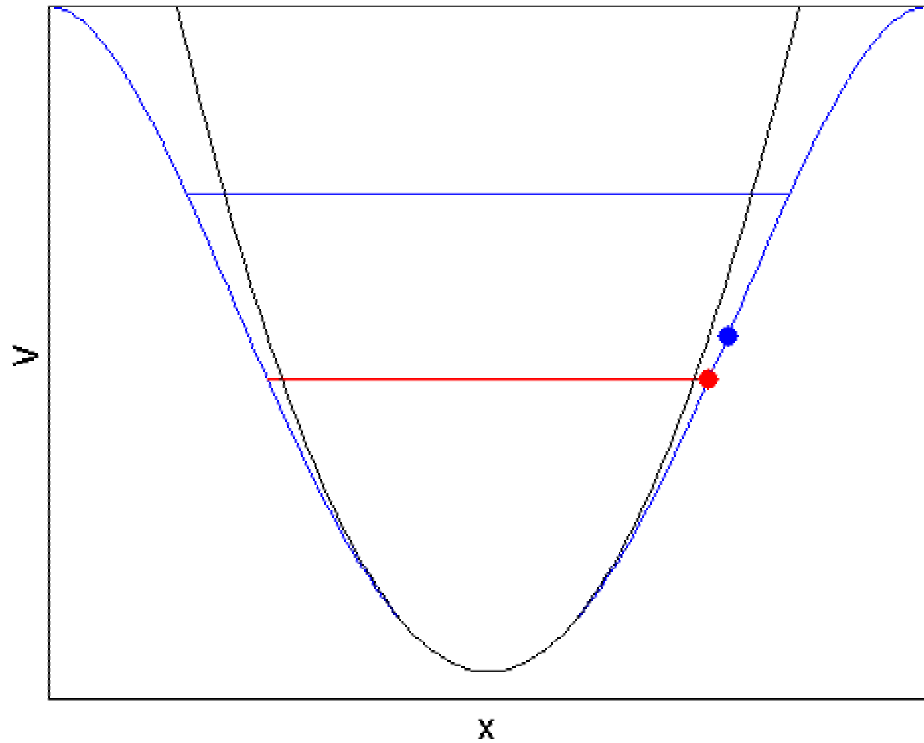
# El oscilador no lineal blando (1)



$$V = \frac{1}{2} (\omega_0)^2 x^2 - \frac{1}{4} x^4$$

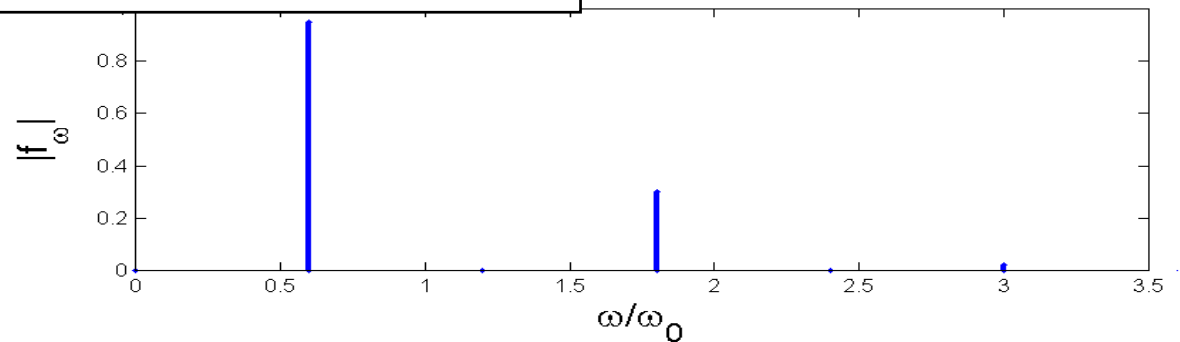


# El oscilador no lineal blando (2)



$T_{\bullet} > T_{\bullet}$

JFR Archilla



# El oscilador no lineal

Potencial:  $V(x) \sim \frac{1}{2} m (\omega_0)^2 x^2 + a x^3 + b x^4 + \dots$

Fuerza:  $F = -V'(x) = -m (\omega_0)^2 x + 3a x^2 + 4 b x^3 \neq -k x$

Solución:  $x = g(\omega_b t + \varphi_0)$  ;  $g: 2\pi$  periódica

$x = a_0 + a_1 \cos(\omega_b t + \varphi_1) + a_2 \cos(2\omega_b t + \varphi_2) + \dots$

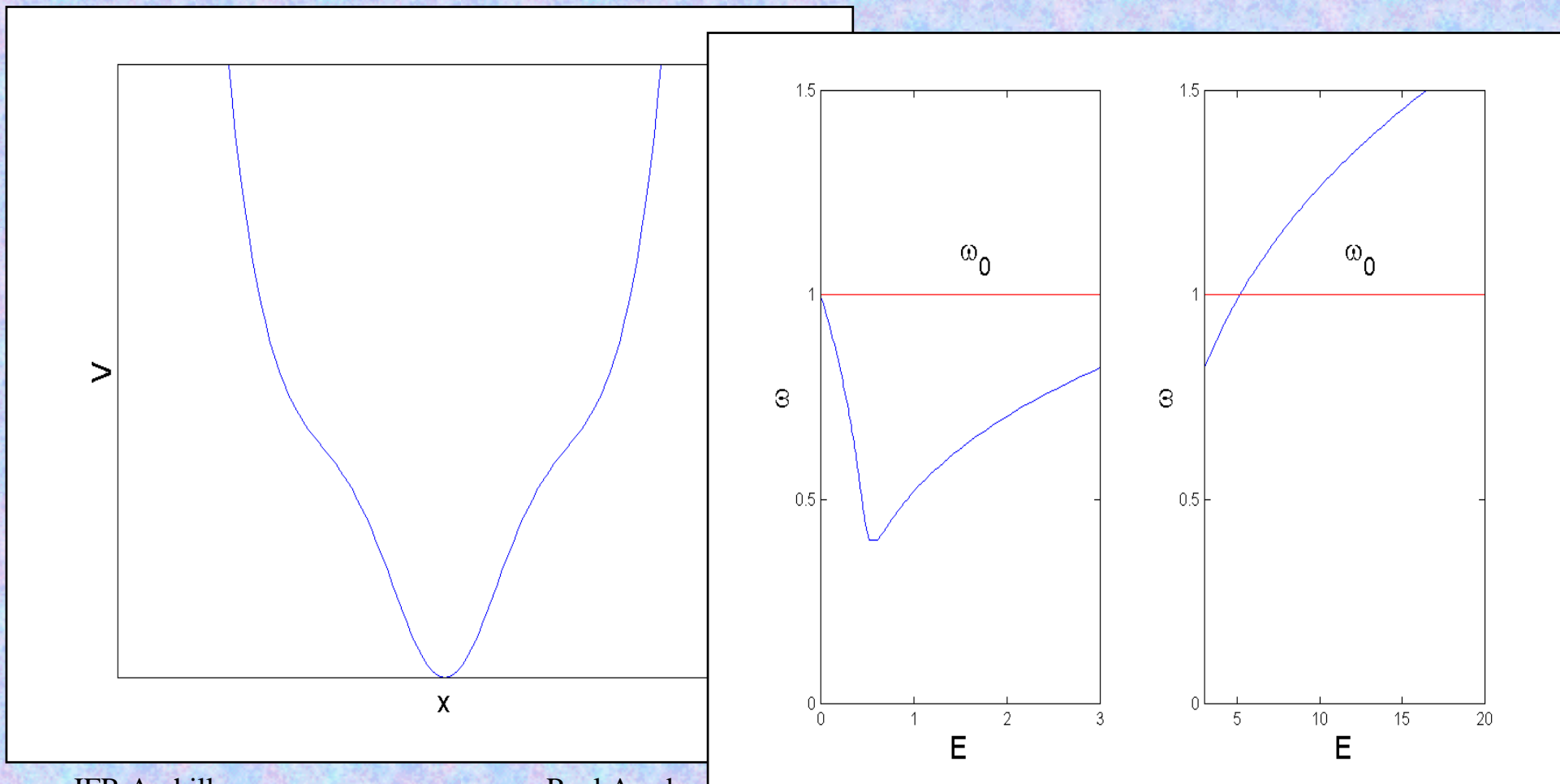
La  $\omega_b$  depende de  $E$ :  $\omega_b = \omega_b(E)$

- Duro:  $\omega_b'(E) > 0$ ,  $\omega_b > \omega_0$
- Blando:  $\omega_b'(E) < 0$ ,  $\omega_b < \omega_0$

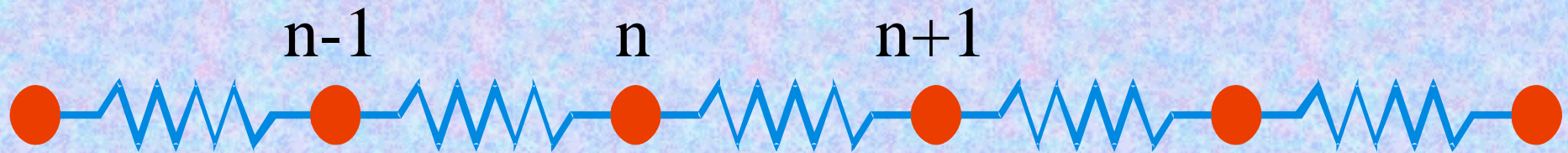


# Oscilador no lineal: potencial mixto

$$\text{Potencial } V(x) = D(1 - e^{-bx^2}) + \gamma x^6$$



# Red de osciladores lineales acoplados



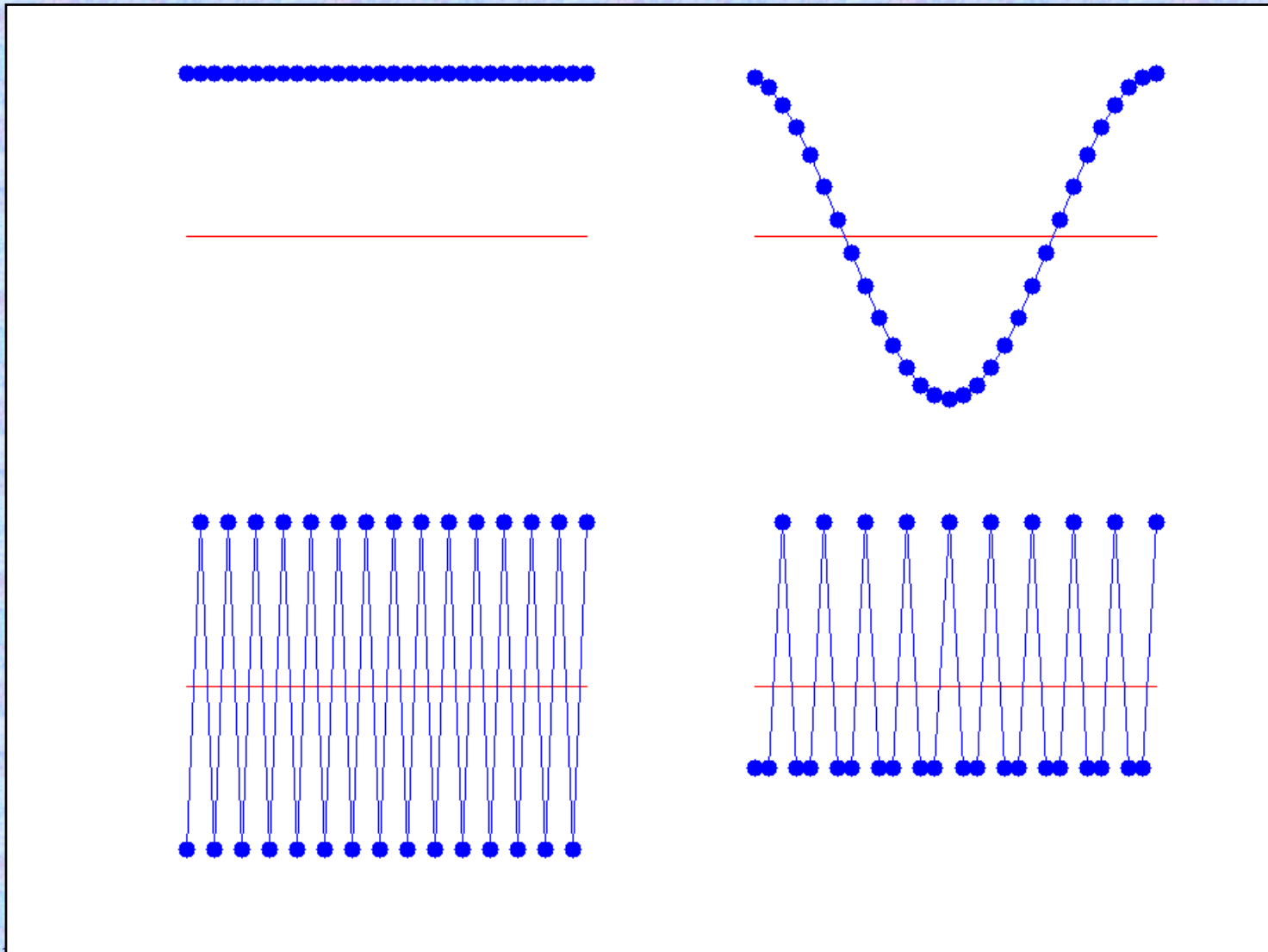
Ecuación:

$$x_n''(t) = -(\omega_0)^2 x_n + \varepsilon (x_{n+1} - x_n) - \varepsilon (x_n - x_{n-1}) = 0$$

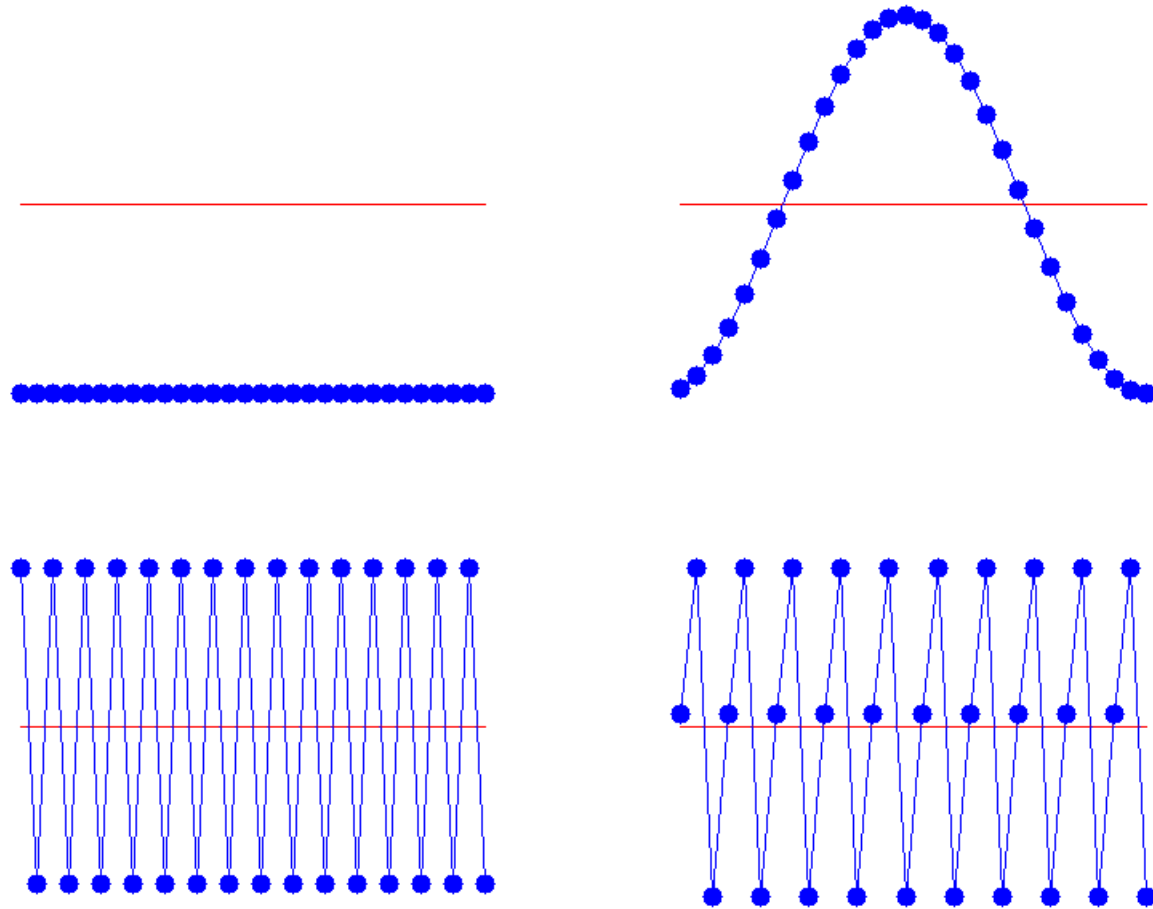
Soluciones: **fonones**



# Fonones: $x_n = A \cos(\omega_q t + q n) \quad (1)$

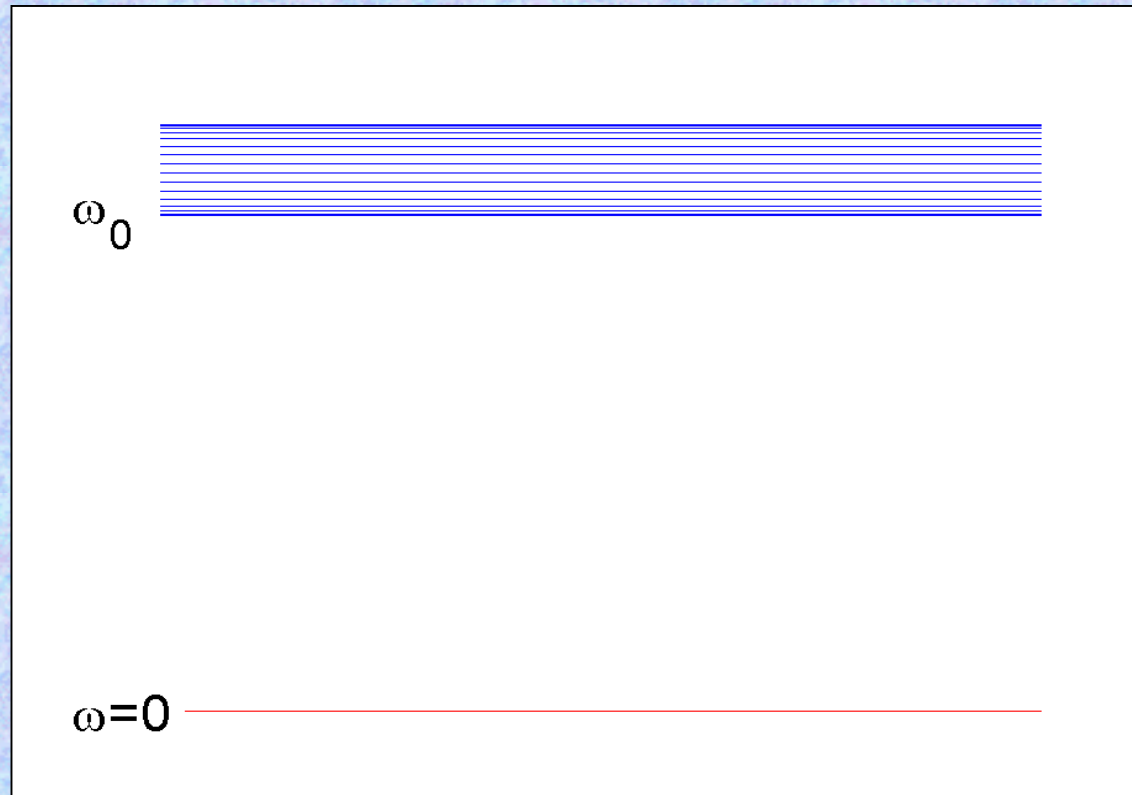


# Fonones: $x_n = A \cos(\omega_q t + q n)$ (2)



# Características de los fonones

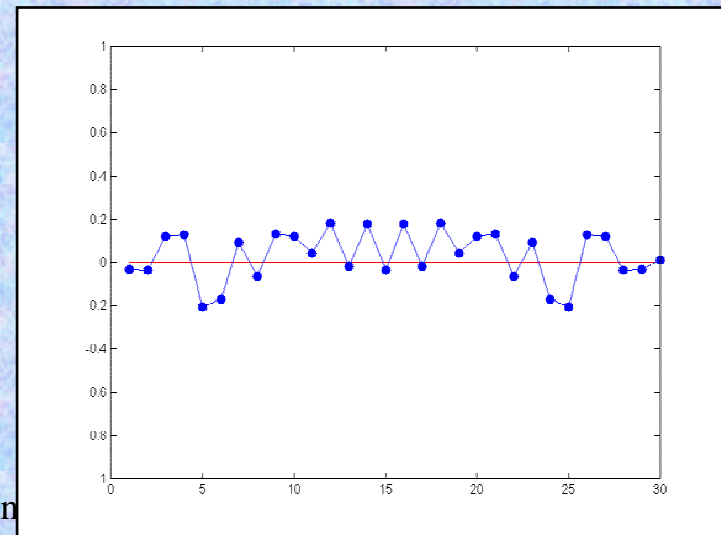
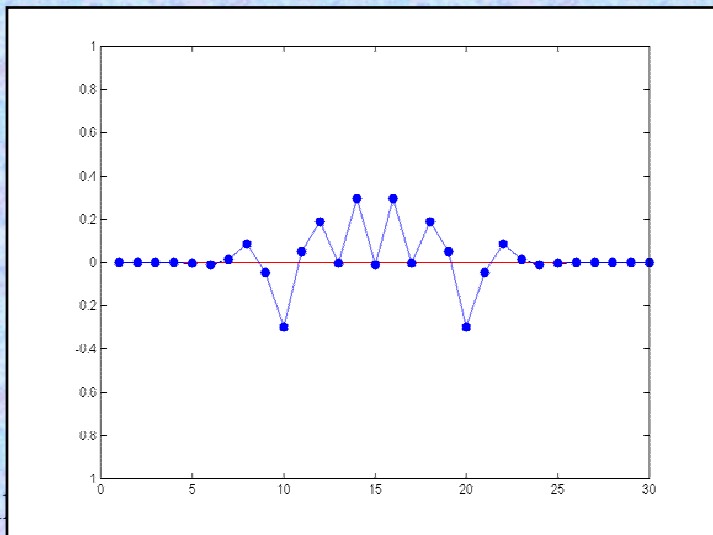
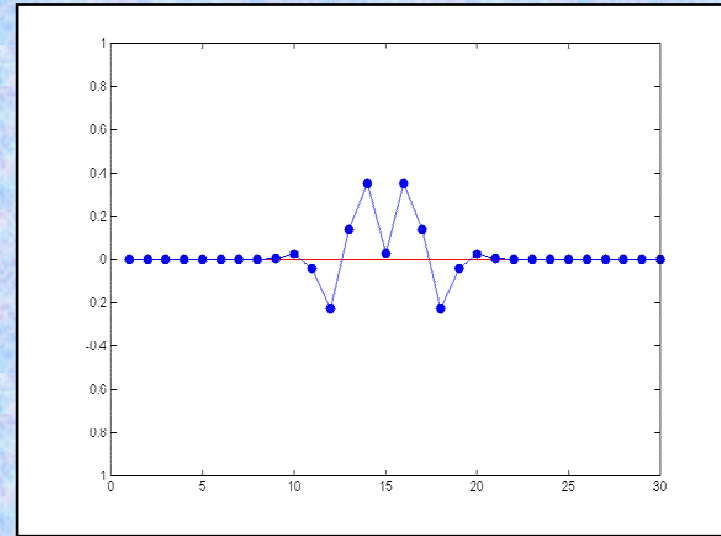
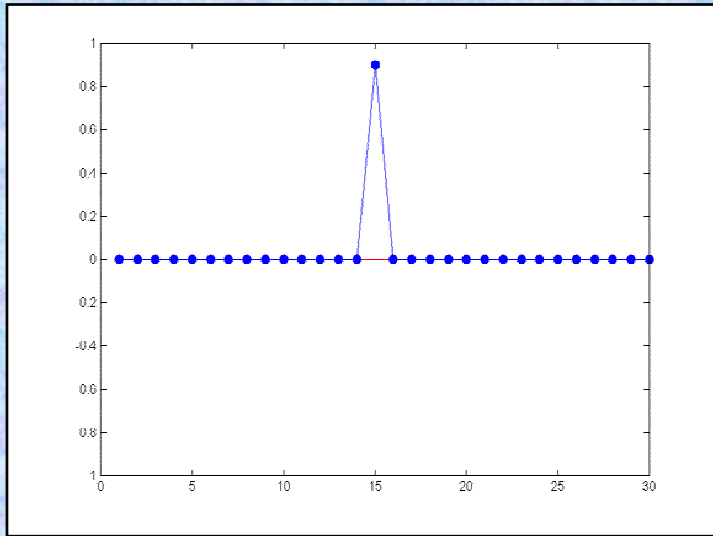
- Extensos con amplitud uniforme
- Banda de frecuencias:





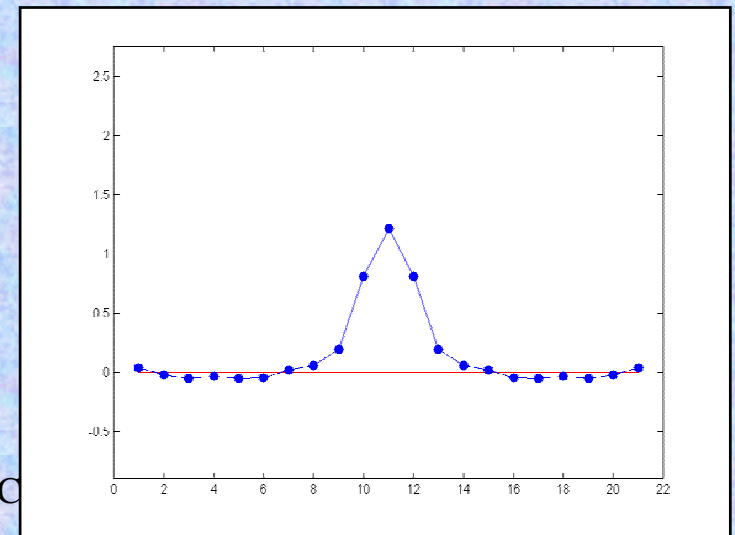
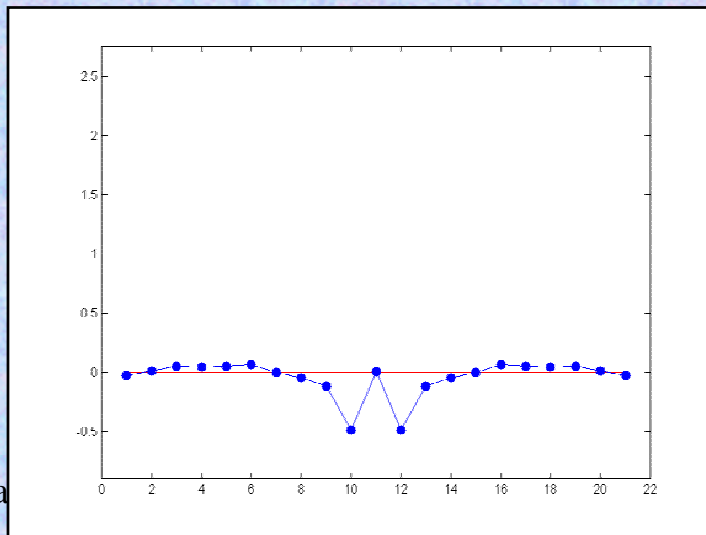
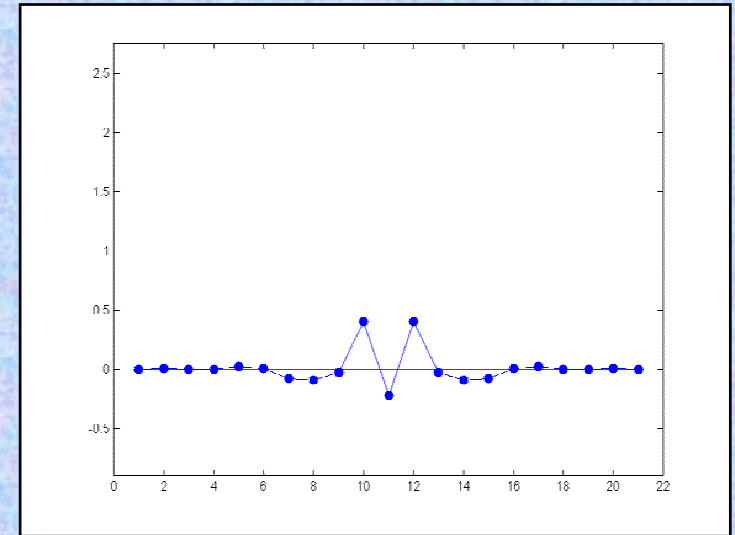
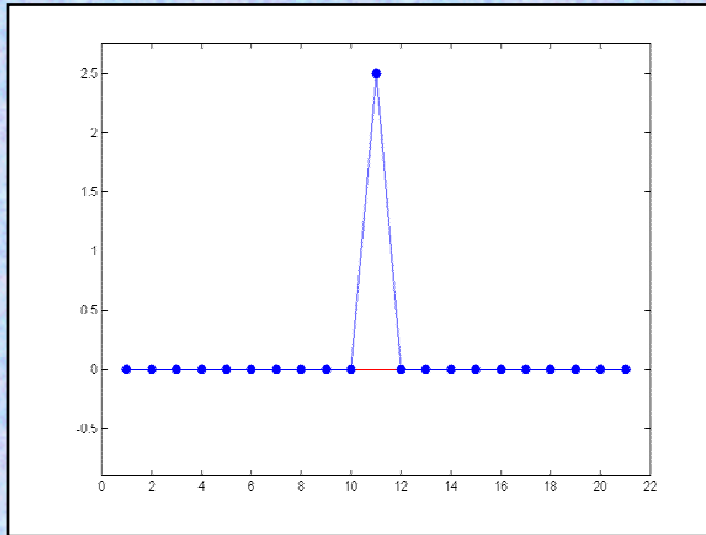
# Perturbación de una red lineal

- Su energía se dispersa entre los fonones



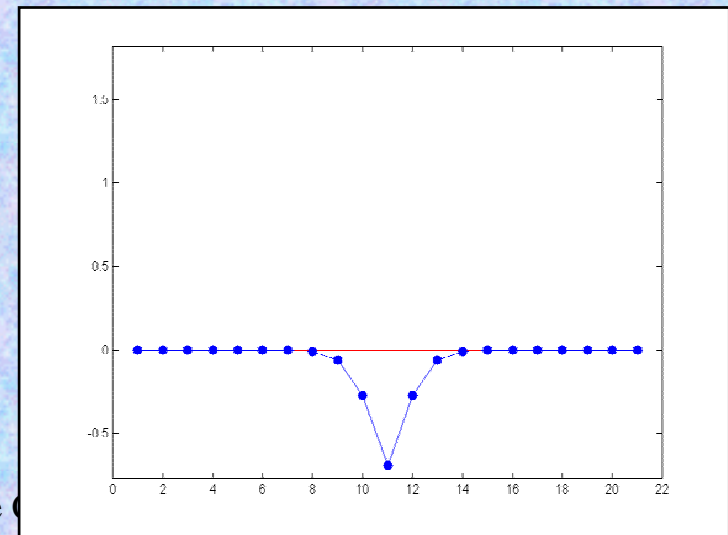
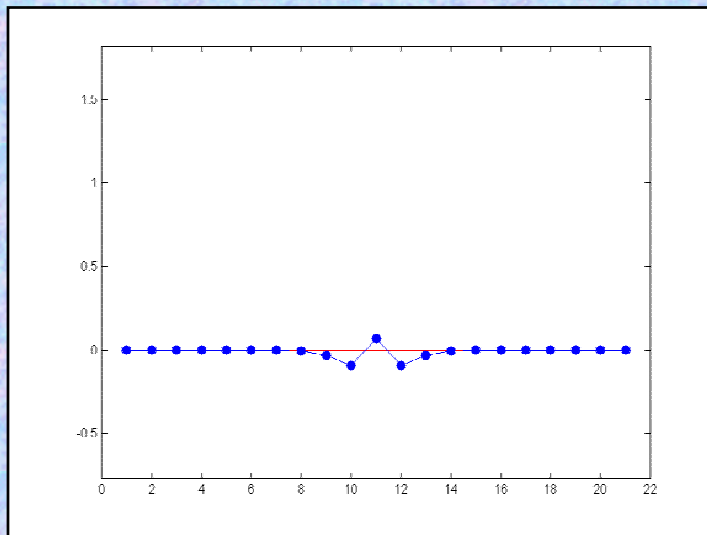
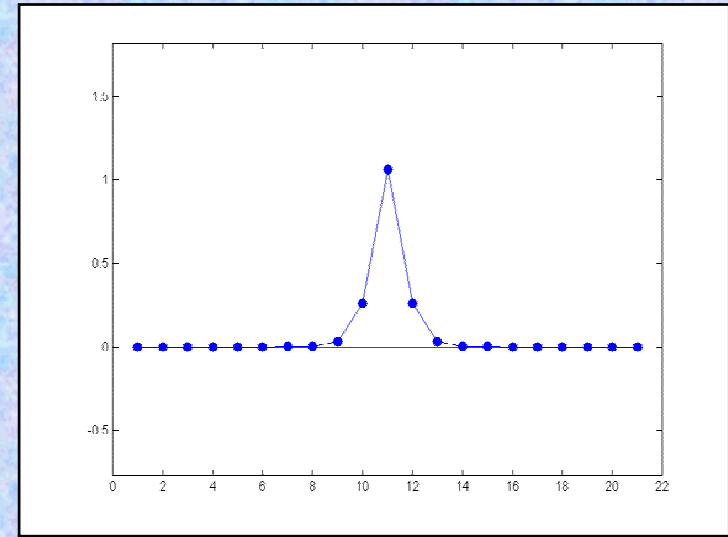
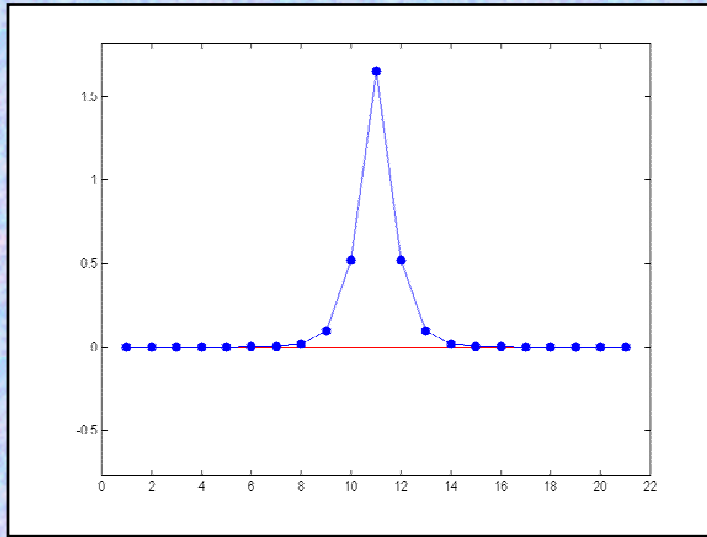
# Perturbación grande en una red no lineal

- La energía se mantiene localizada



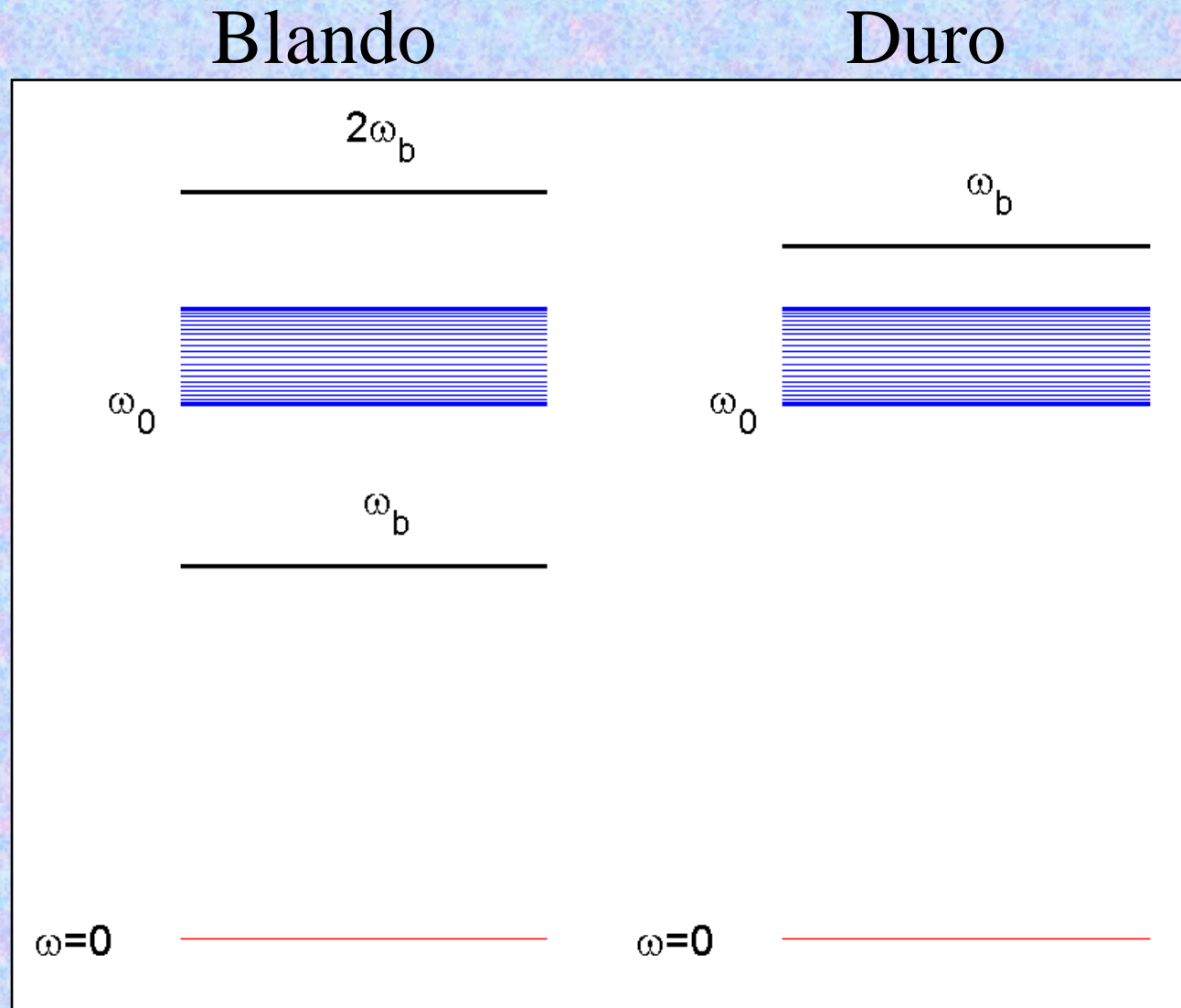
# Breather

- Solución periódica, exacta y localizada





# Frecuencia del breather y banda de fonones



# Condiciones para la existencia de breathers

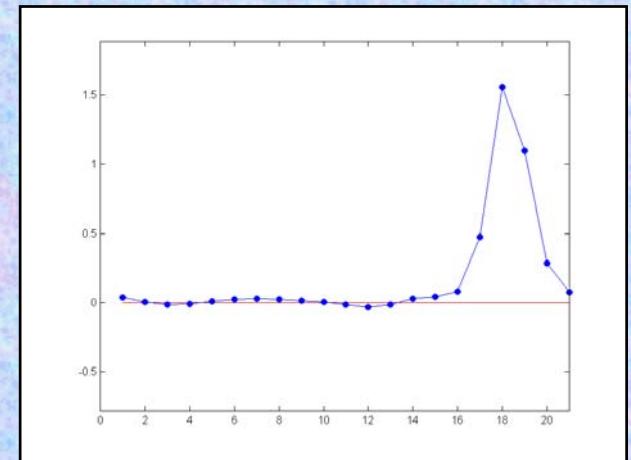
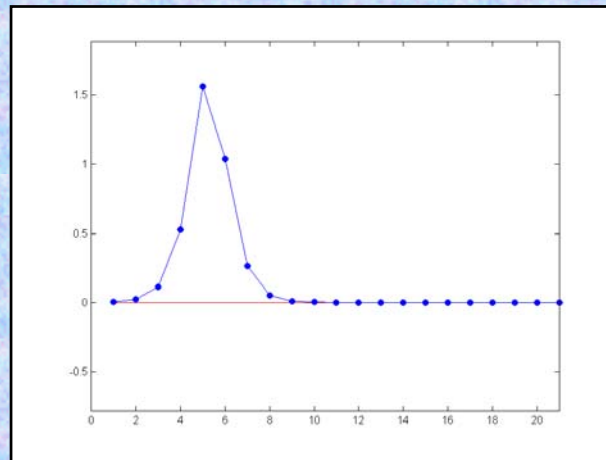
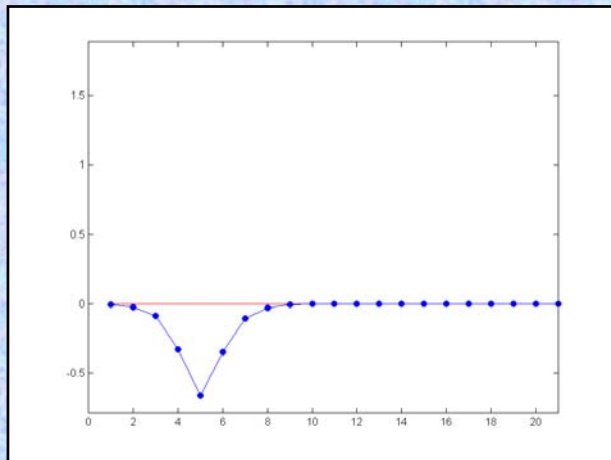
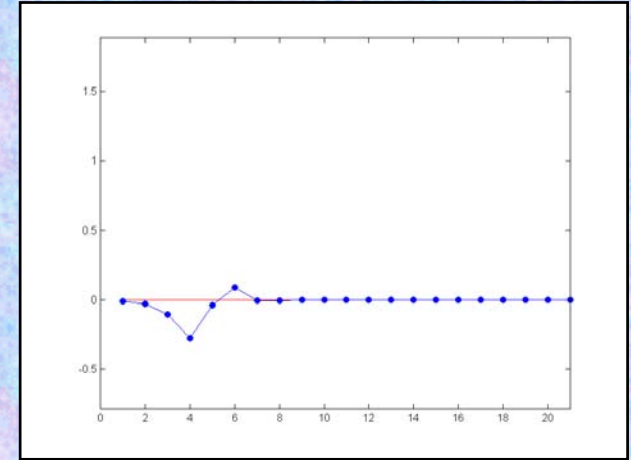
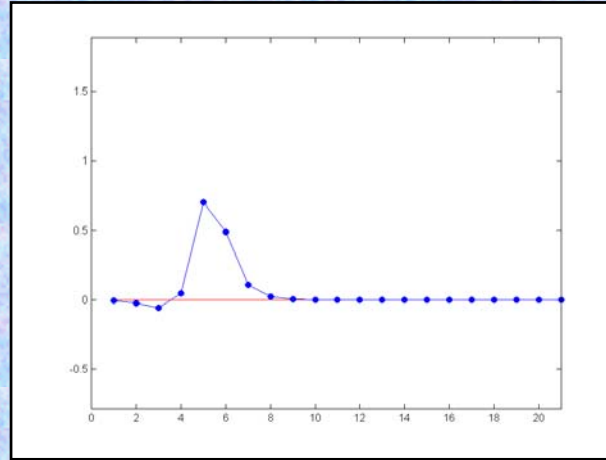
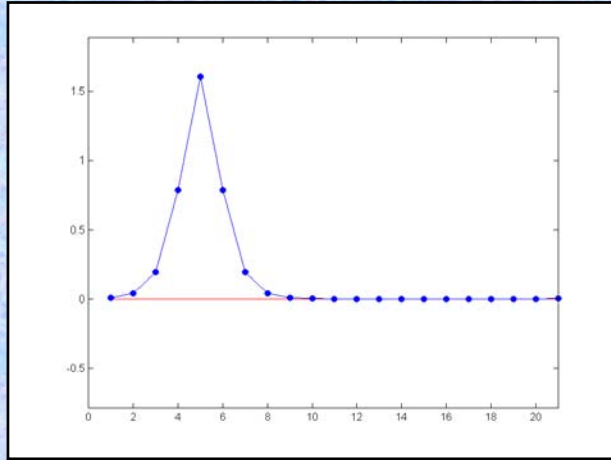
- La frecuencia del breather y sus armónicos deben estar fuera de la banda de fonones:

$$n \omega_b \notin [\omega_0, \omega_{f,\text{máx}}]$$

- El oscilador debe ser no lineal para la amplitud en cuestión

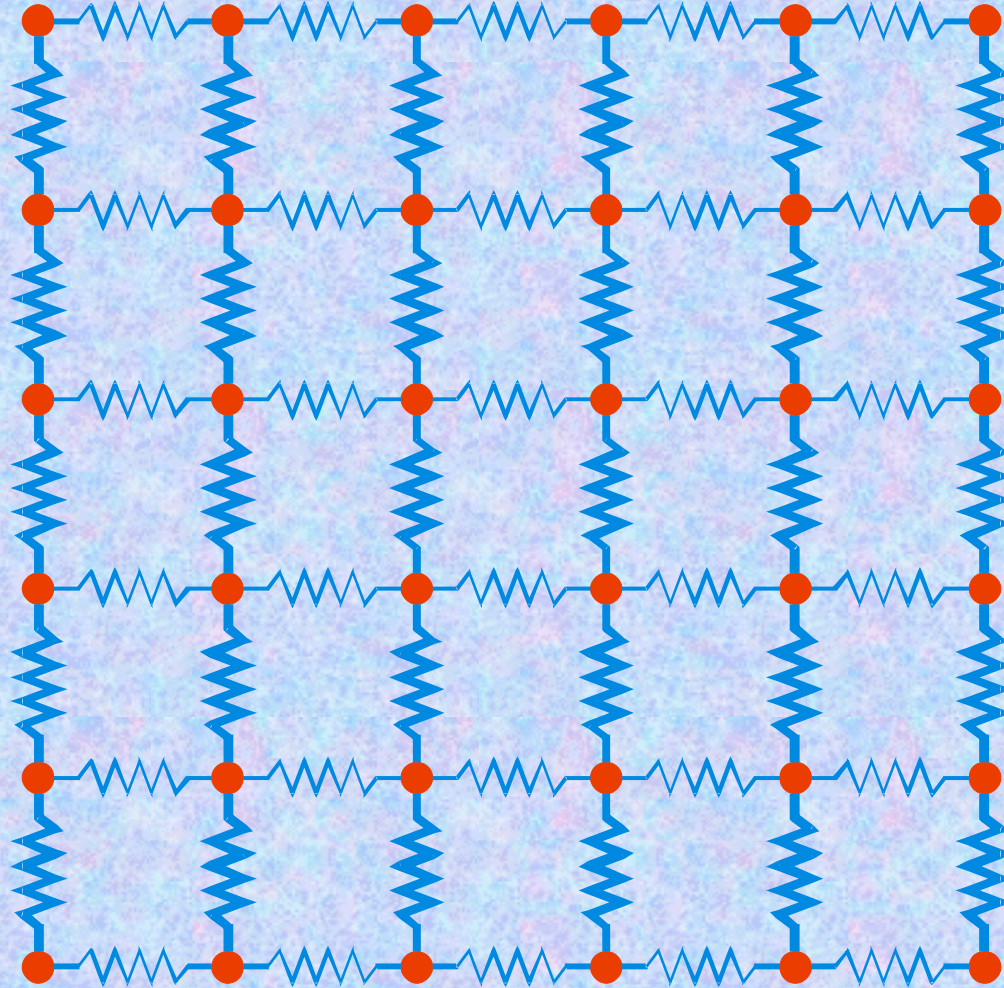
$$\omega_b'(E) \neq 0$$

# Breathers móviles

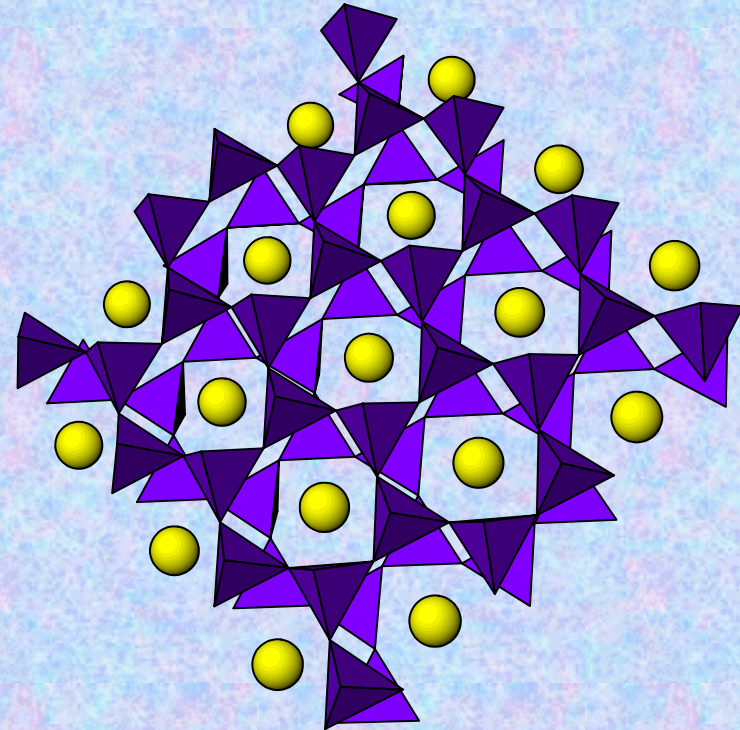
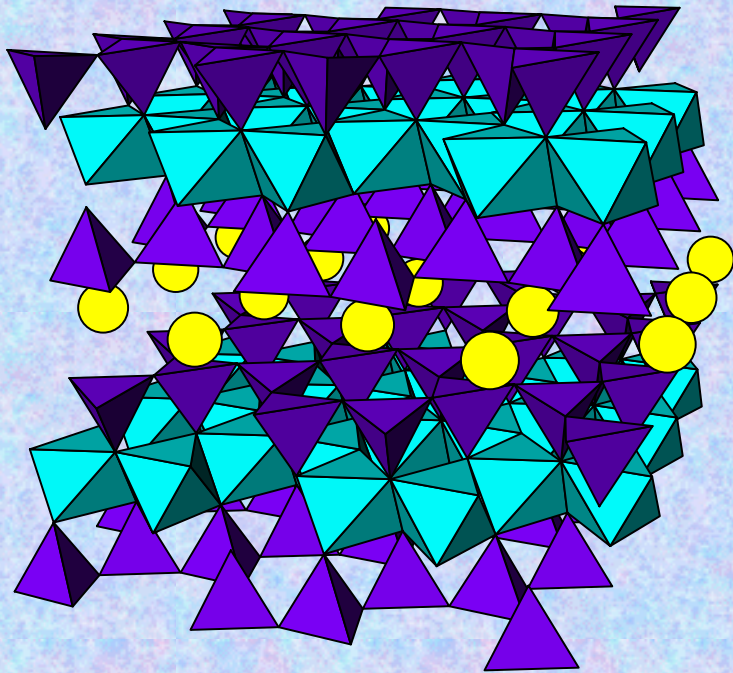




# Redes en dos dimensiones

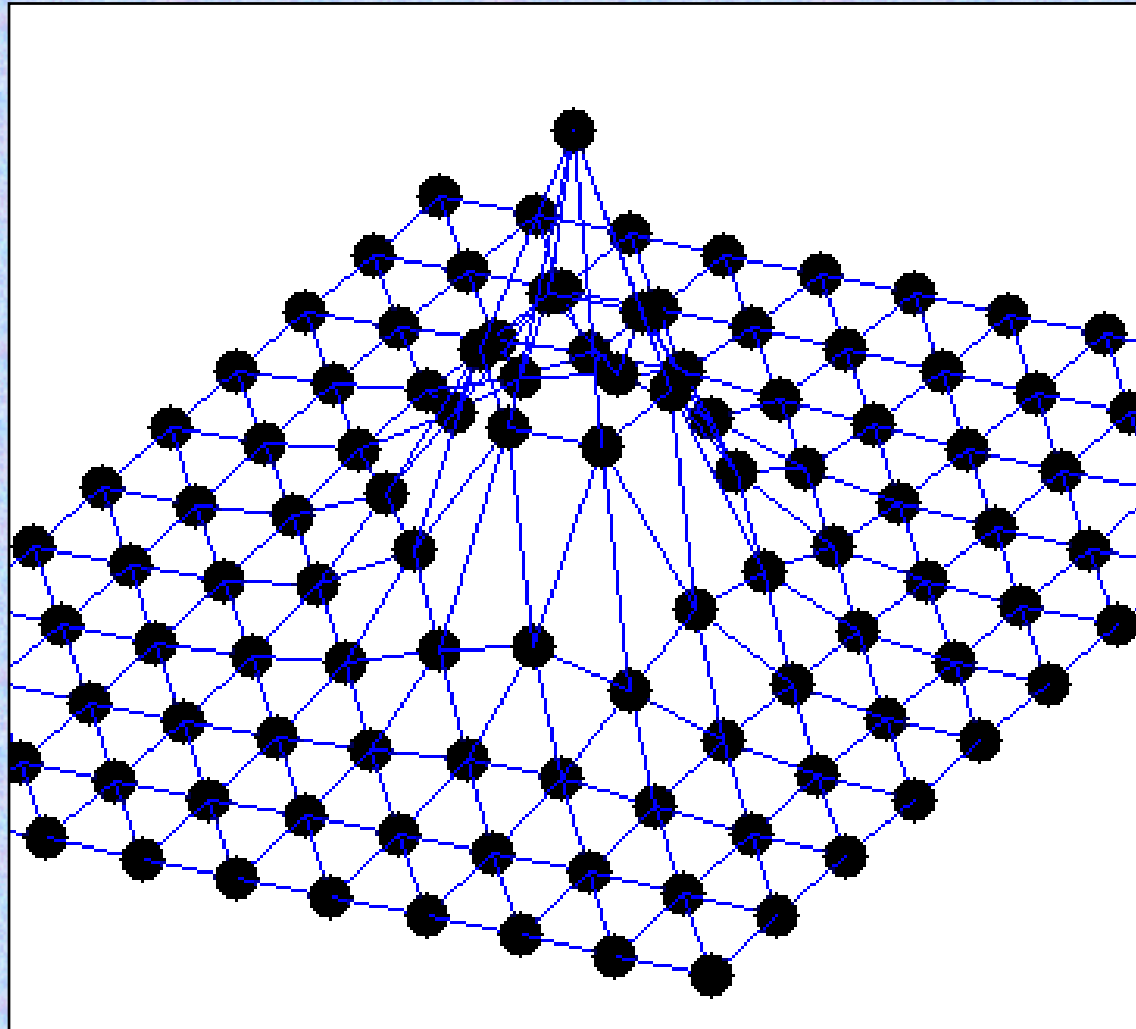


# Ejemplo: la mica moscovita





# Breathers en la mica muscovita





# Hipótesis: Influencia de los breathers discretos en la velocidad de reacción

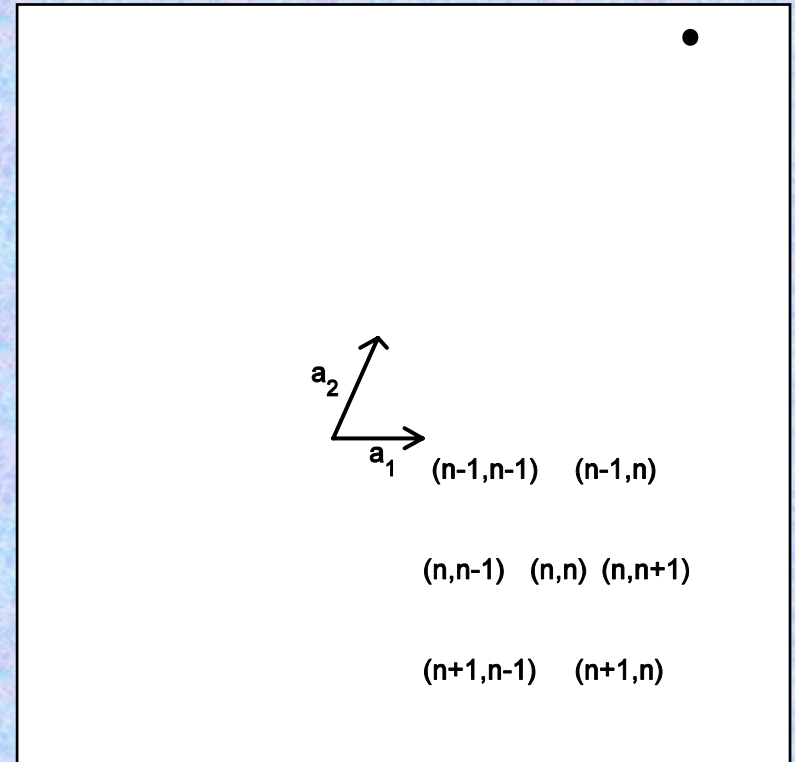
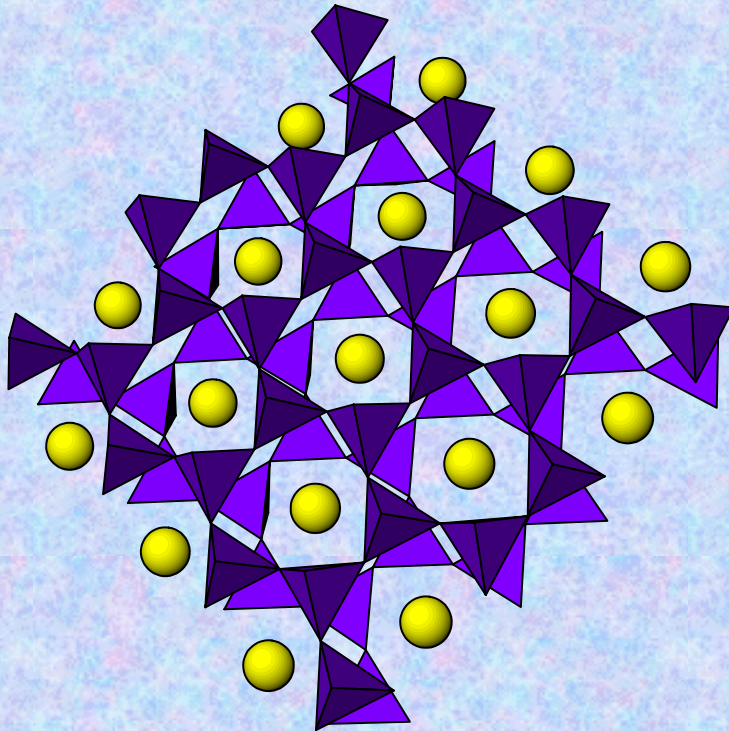
## Objetivos:

- Calcular breathers 2D en la capa de cationes de la mica moscovita
- Obtención de sus energías
- ¿Tienen energía suficientemente alta para producir el aumento en la velocidad de reacción?
- ¿Hay suficientes?

## Problemas:

- Encontrar el modo de vibración
- Construir el modelo
- Obtener valores para los parámetros
- Simulaciones numéricas y teoría

# Modo: vibración del $K^+$ perpendicular al plano de cationes





# Modelo matemático

## Hamiltoniano

$$H = \sum_{\vec{n}} \left[ \frac{1}{2} m \dot{u}_{\vec{n}}^2 + V(u_{\vec{n}}) + \frac{1}{2} k \sum_{\vec{n}'} (u_{\vec{n}} - u_{\vec{n}'})^2 \right]$$

## Acoplo harmónico

- $k=10 \pm 1$  N/m ( D. R. Lide Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press 2003-2004)

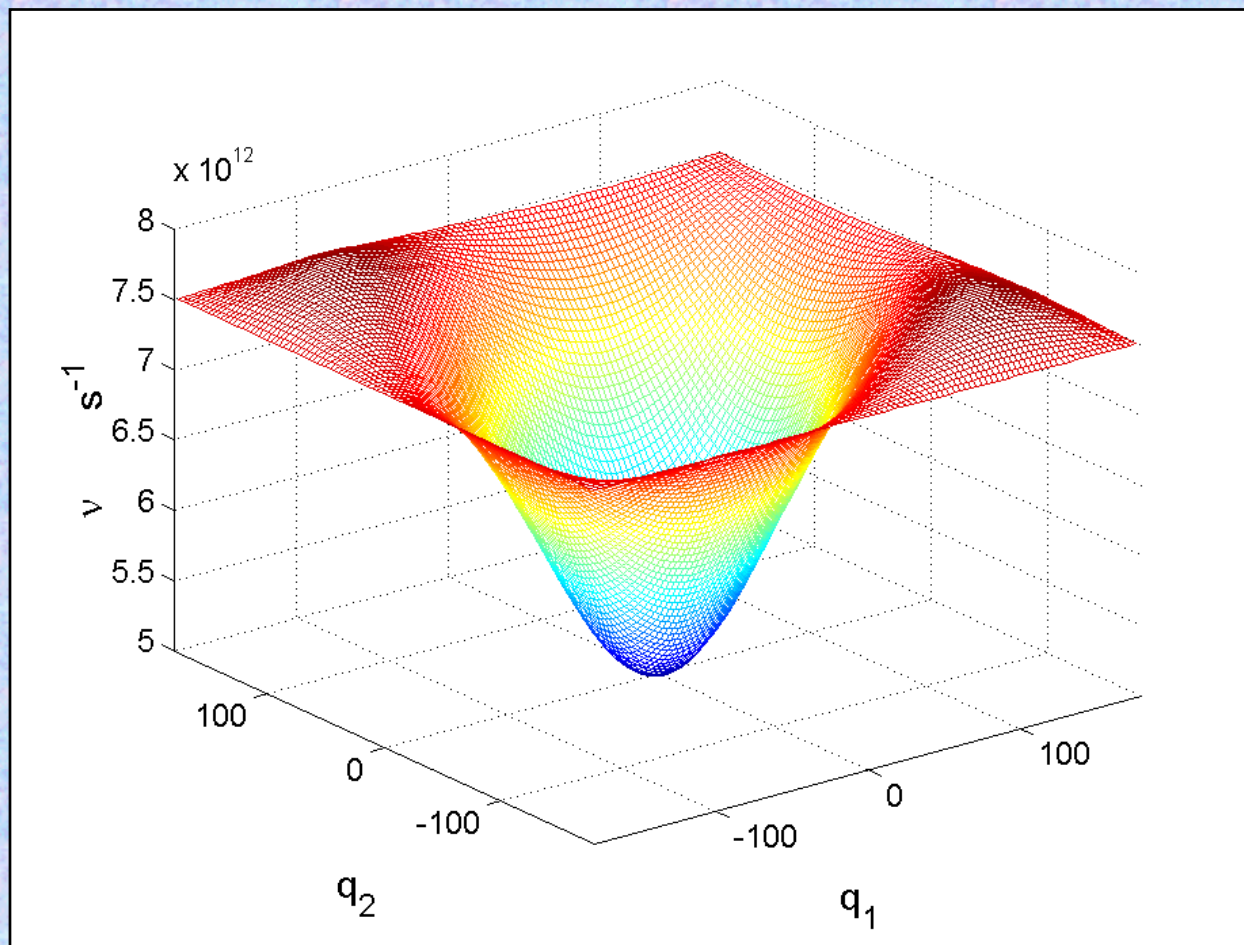
## Potencial local $V$

- Asignación de las bandas de infrarrojo lejano ( $30-230 \text{ cm}^{-1}$ ) mediante experimentos dicróicos, [Diaz et al, *Clays Clay Miner.*, **48**, 433 (2000)] con frecuencia lineal  $\nu_0=143 \text{ cm}^{-1} = 5.03 \text{ THz}$
- No linealidad del potencial desconocida



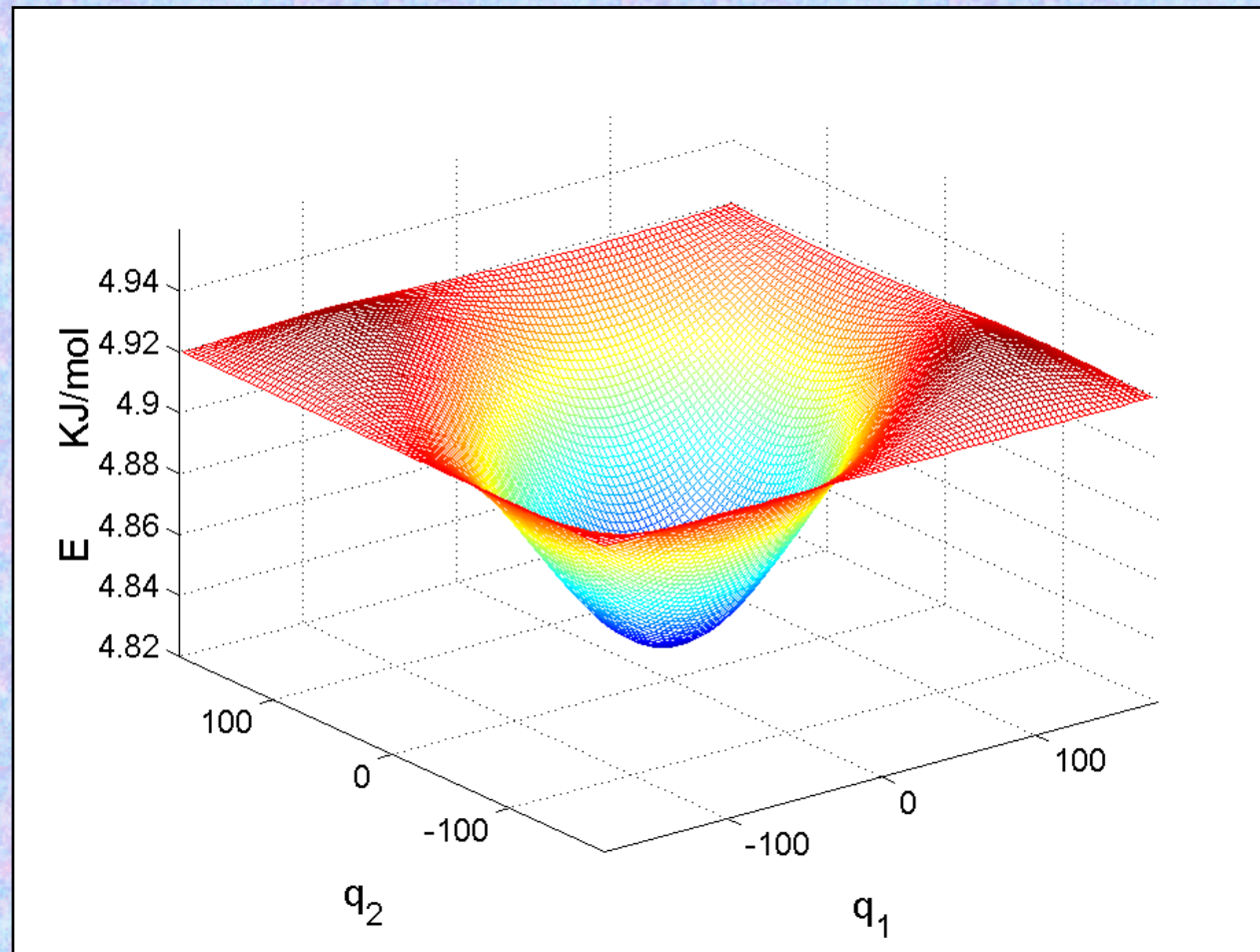
# Banda de fonones

$$v_f \in [5, 7.8] \text{ THz}$$



$$v^2 = (v_0)^2 [1 + 4 \varepsilon (\sin^2(q_1/2) + \sin^2(q_1/2) + \sin^2(q_2/2 - q_1/2))]$$

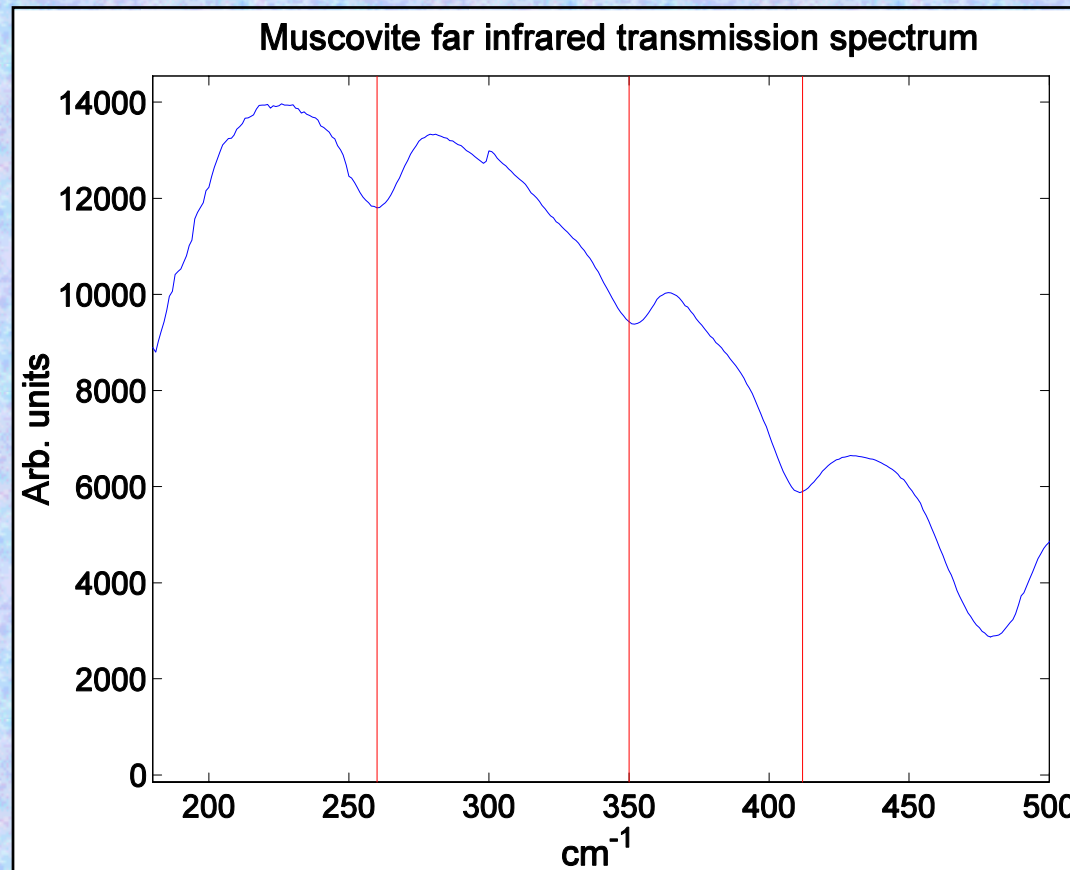
# Energía media de los fonones



$$E_m = (n + 0.5) h\nu, \quad n = (e^{\beta h\nu} - 1)^{-1}, \quad T = 573 \text{ K}$$



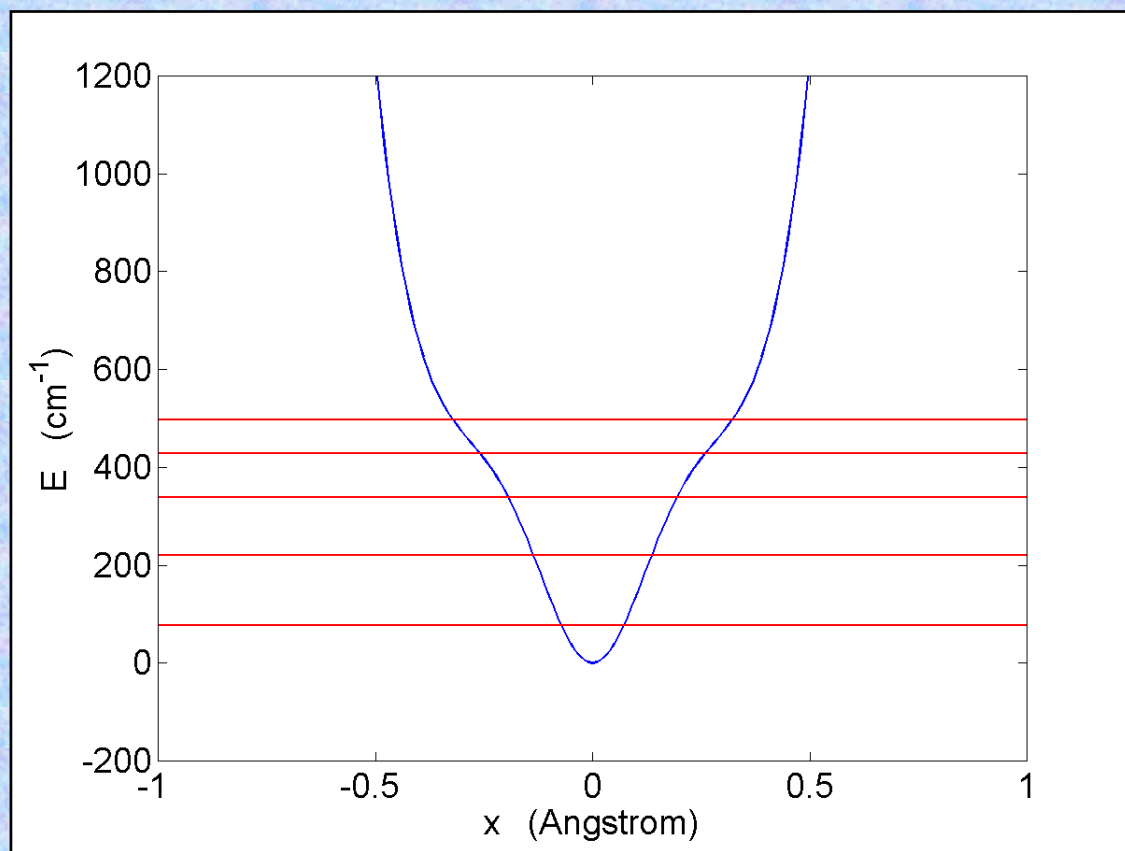
# Espectro de infrarrojo realizado en LADIR-CNRS



Las bandas se asignan a transiciones de mayor orden del  $K^+$



# Ajuste del potencial no lineal



$$V(x) = D ( [1 - \exp(-b^2 x^2)] + \gamma x^6 )$$

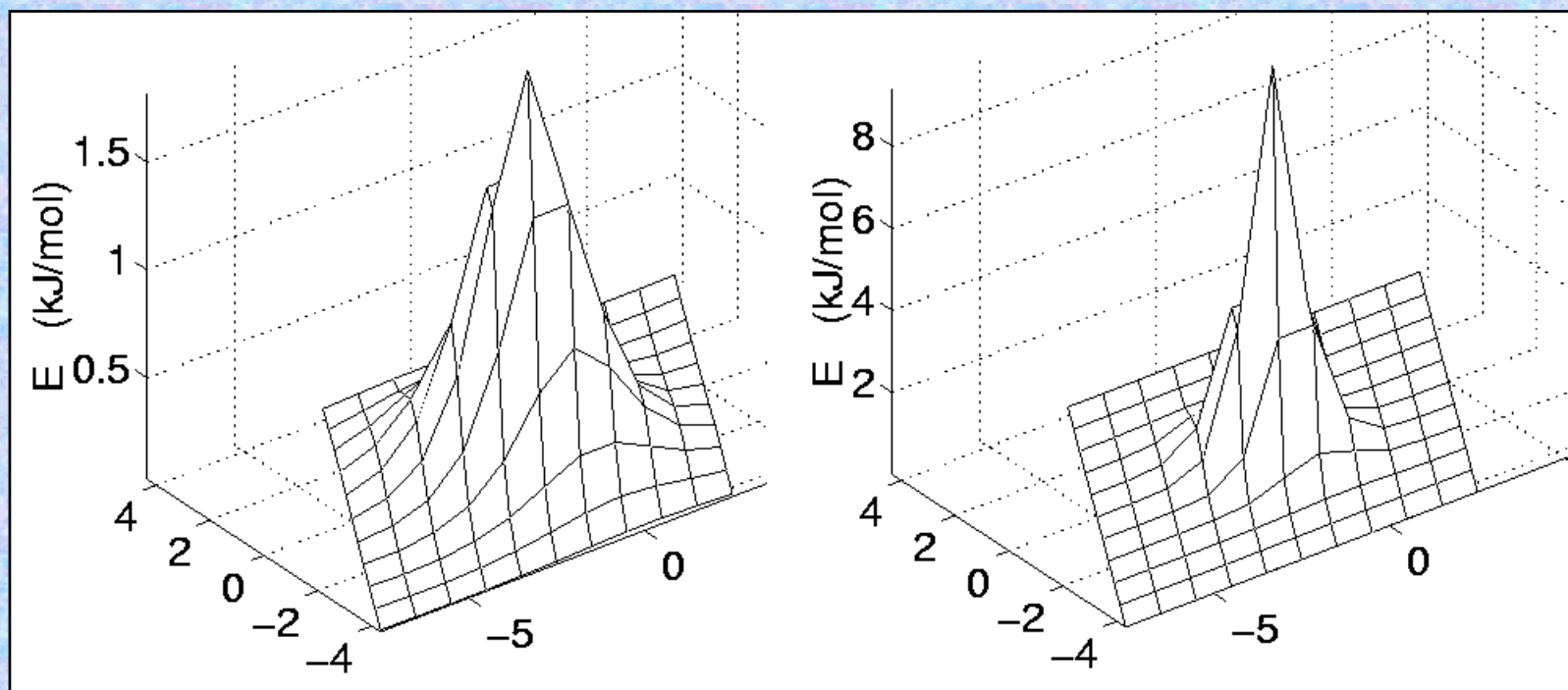
$$D = 453 \text{ cm}^{-1}$$

$$b^2 = 36 \text{ \AA}^{-2}$$

$$\gamma = 49884 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{-6}$$

Elección consistente con el espacio disponible para el  $\text{K}^+$   $2 \times 1.45 \text{ \AA}$

# Perfiles de densidad de energía de dos breathers blandos

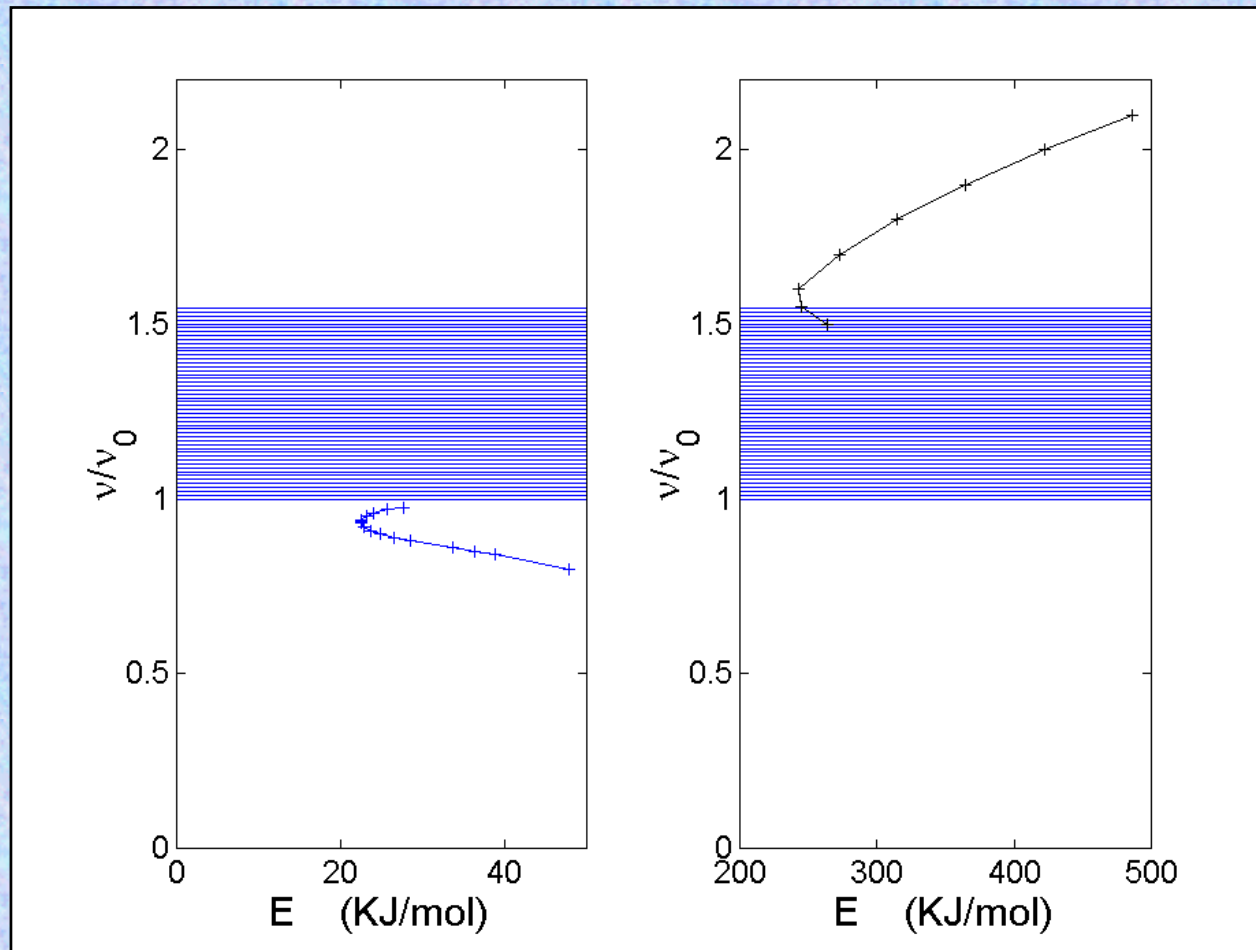


$$v_b = 0.97v_0, \quad E = 25.6 \text{ kJ/mol} \quad v_b = 0.85 v_0, \quad E = 36.3 \text{ kJ/mol}$$

$$v_0 = 167.5 \text{ cm}^{-1} \sim 5 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$$



# Frecuencia respecto a la energía de los breathers



$$\nu_0 = 167.5 \text{ cm}^{-1}$$
$$\sim 5 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$$

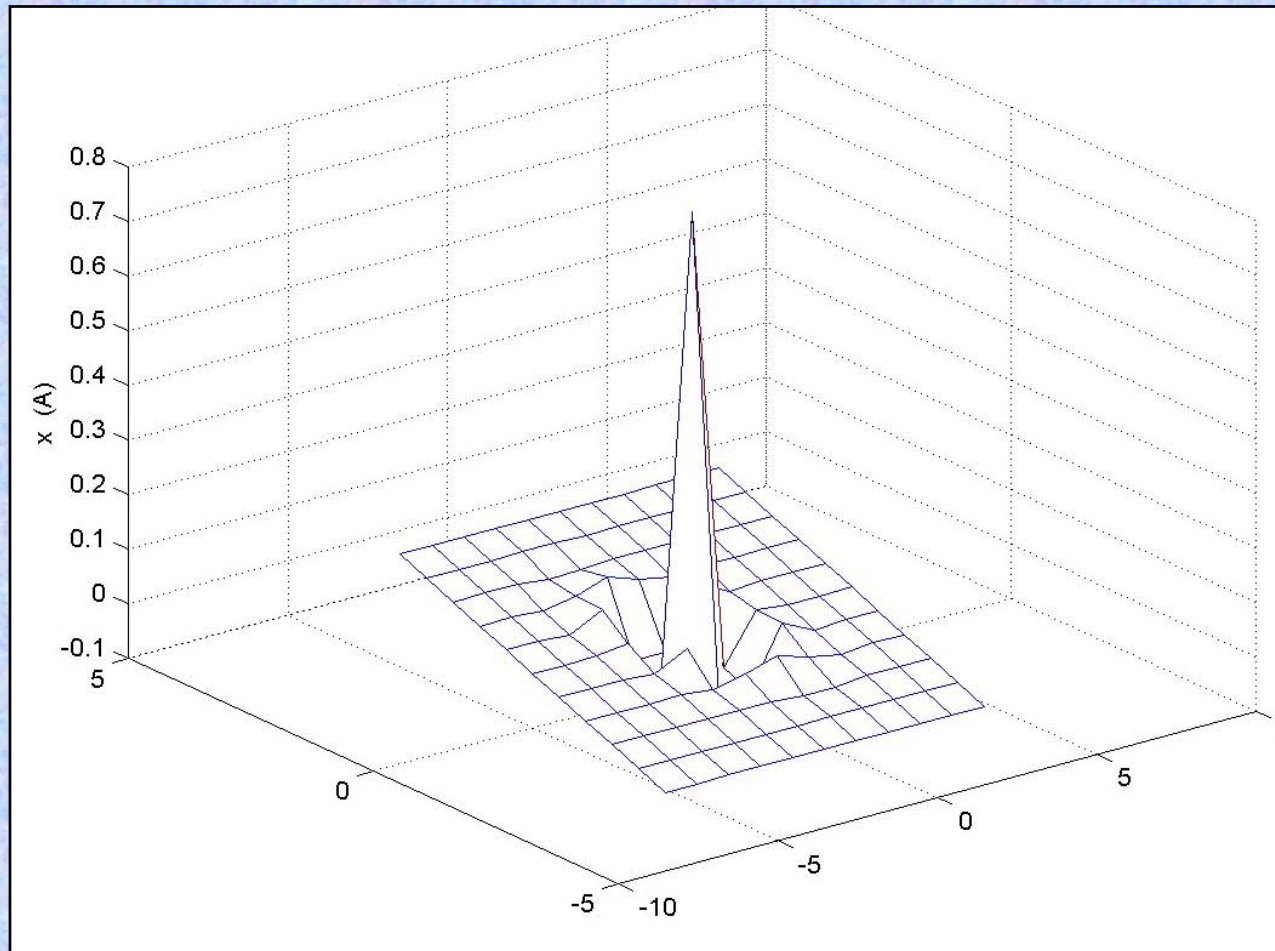
Energías mínimas:

$$\Delta_s = 22.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_h = 240 \text{ kJ/mol}$$



# Perfil de un breather duro

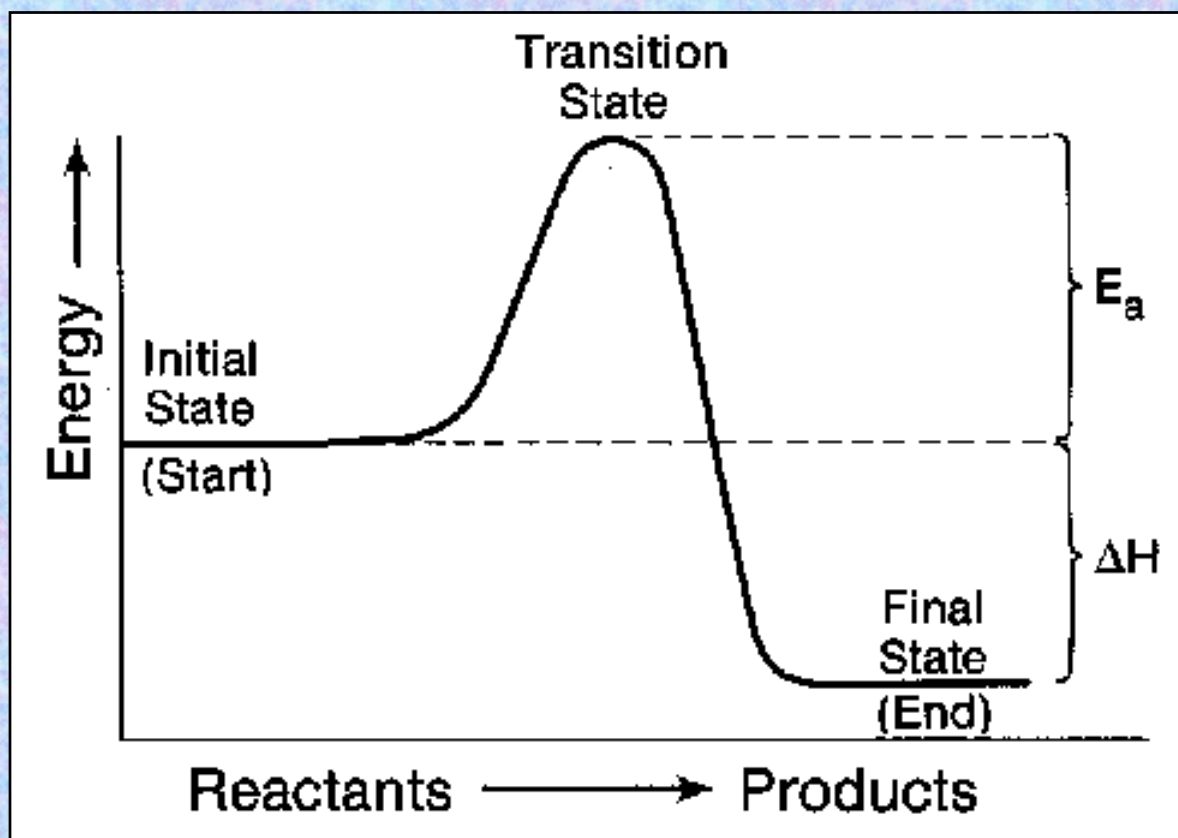


$$\nu = 1.7\nu_0 = 8.54 \text{ THz}, E = 272 \text{ KJ/mol}$$

# Velocidad de reacción y estadística

Ley de Arrhenius:  $\kappa = A \exp(-E_a/RT)$

Teoría del estado de transición





¿Cuántos fonones? ¿Cuántos breathers?  
¿Con qué energías?

**Fonones:**  $C_{\text{ph}}(E_a) = \exp(-E_a/RT)$  por  $\text{K}^+$

**Breathers:**

- Numéricamente:  $\langle n_B \rangle \sim 10^{-3}$  por  $\text{K}^+$
- Teoría: Piazza et al, Chaos **13**, 589 (2003)]

# Estadística de breathers: Piazza et al

Ritmo de creación de breathers:  $\sim \exp(-E_a/RT)$

Ritmo de destrucción de breathers:  $\sim 1/(E-\Delta)^z$

Número medio de breathers por sitio:  $\langle n_B \rangle = D \exp(-\beta\Delta)$

Fracción de breathers por encima de  $E$ :  $C_b(E) = \Gamma(z+1)^{-1} \Gamma(z+1, \beta[E-\Delta])$

Densidad de breathers por sitio:  $P_b(E)$

Energía media:  $E_m = \Delta + (z+1) k_B T$

Número medio de breathers por sitio con energía por encima de  $E$ :

$$n_b(E) = \langle n_b \rangle C_b(E)$$



# Estadística de breathers: Piazza et al

Ritmo de creación de breathers:  $\sim \exp(-E_a/RT)$

Ritmo de

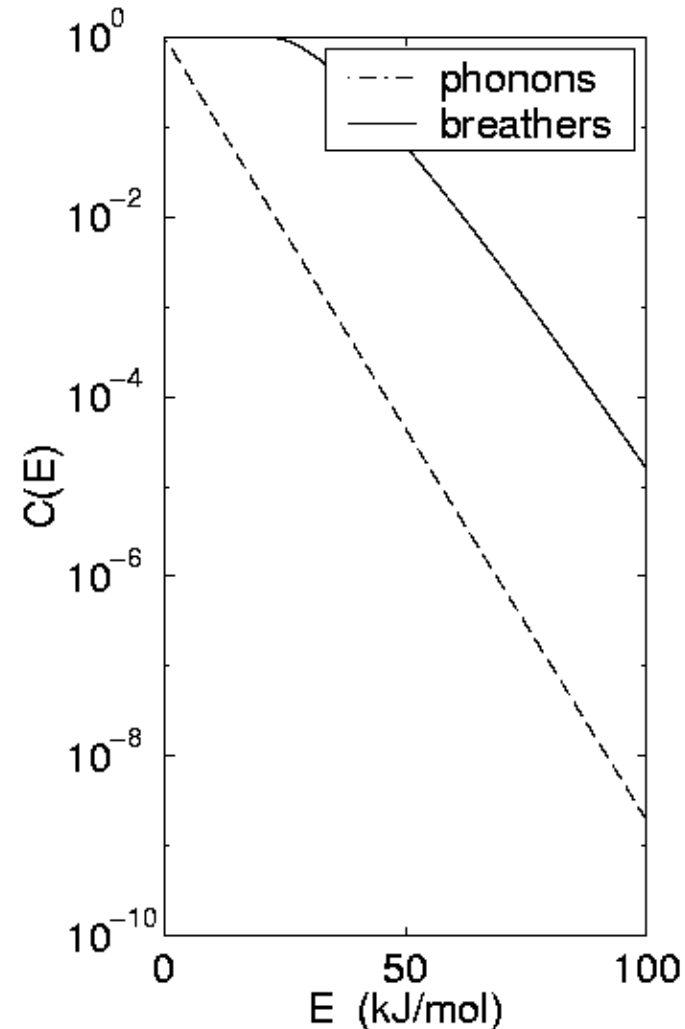
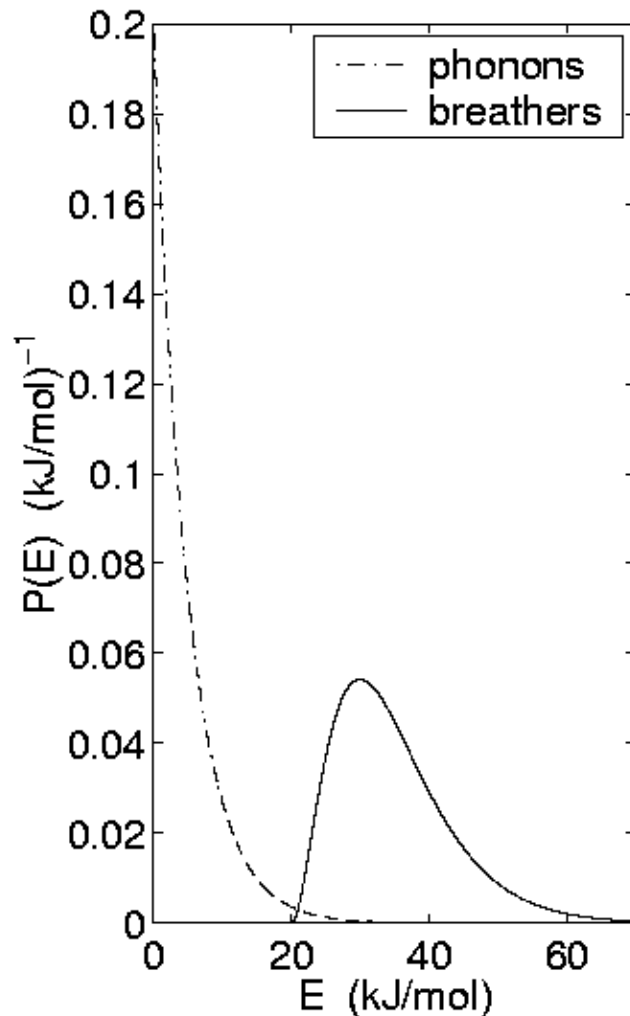
Número

Fracción

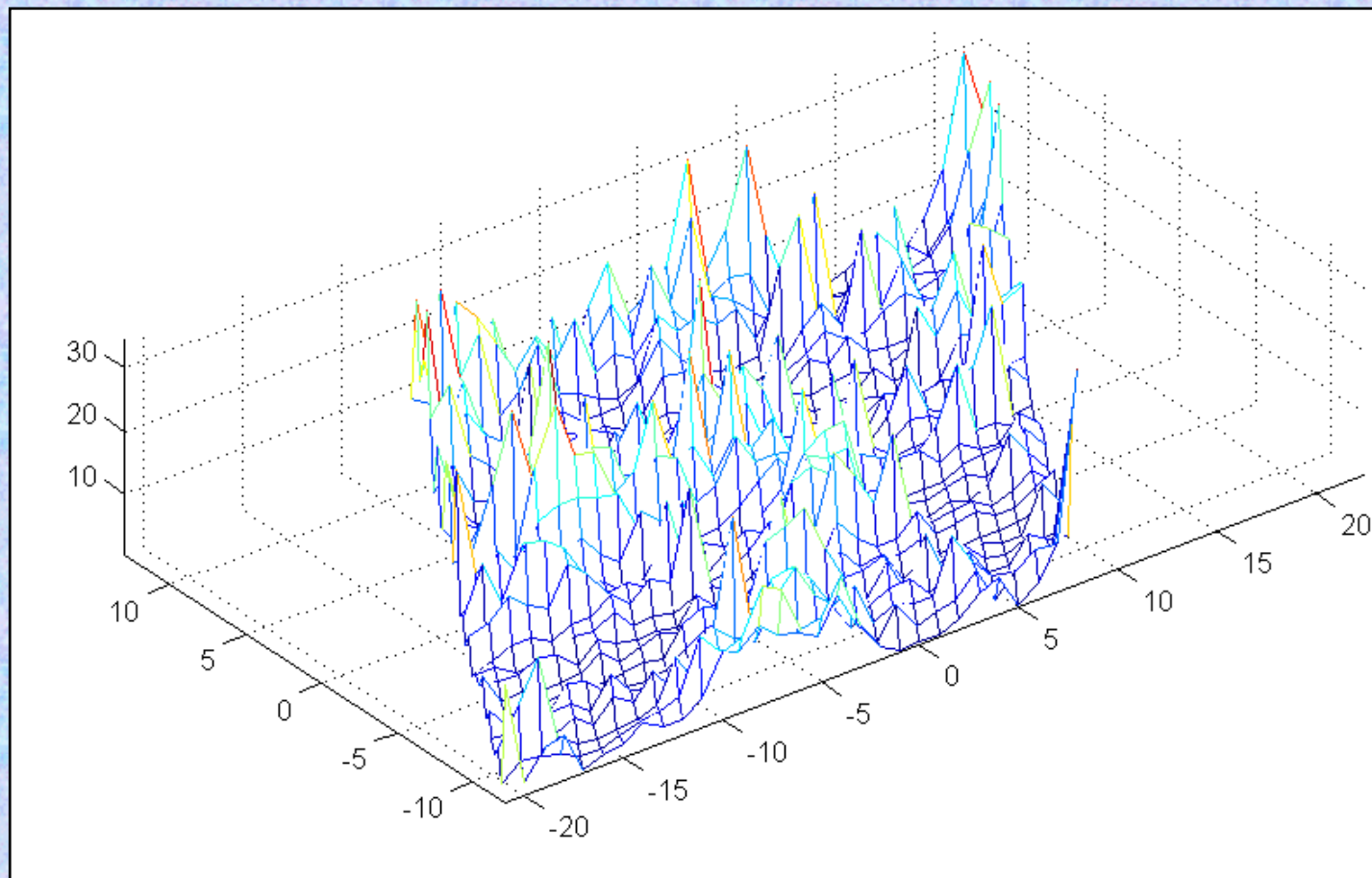
Densidad

Energía

Número

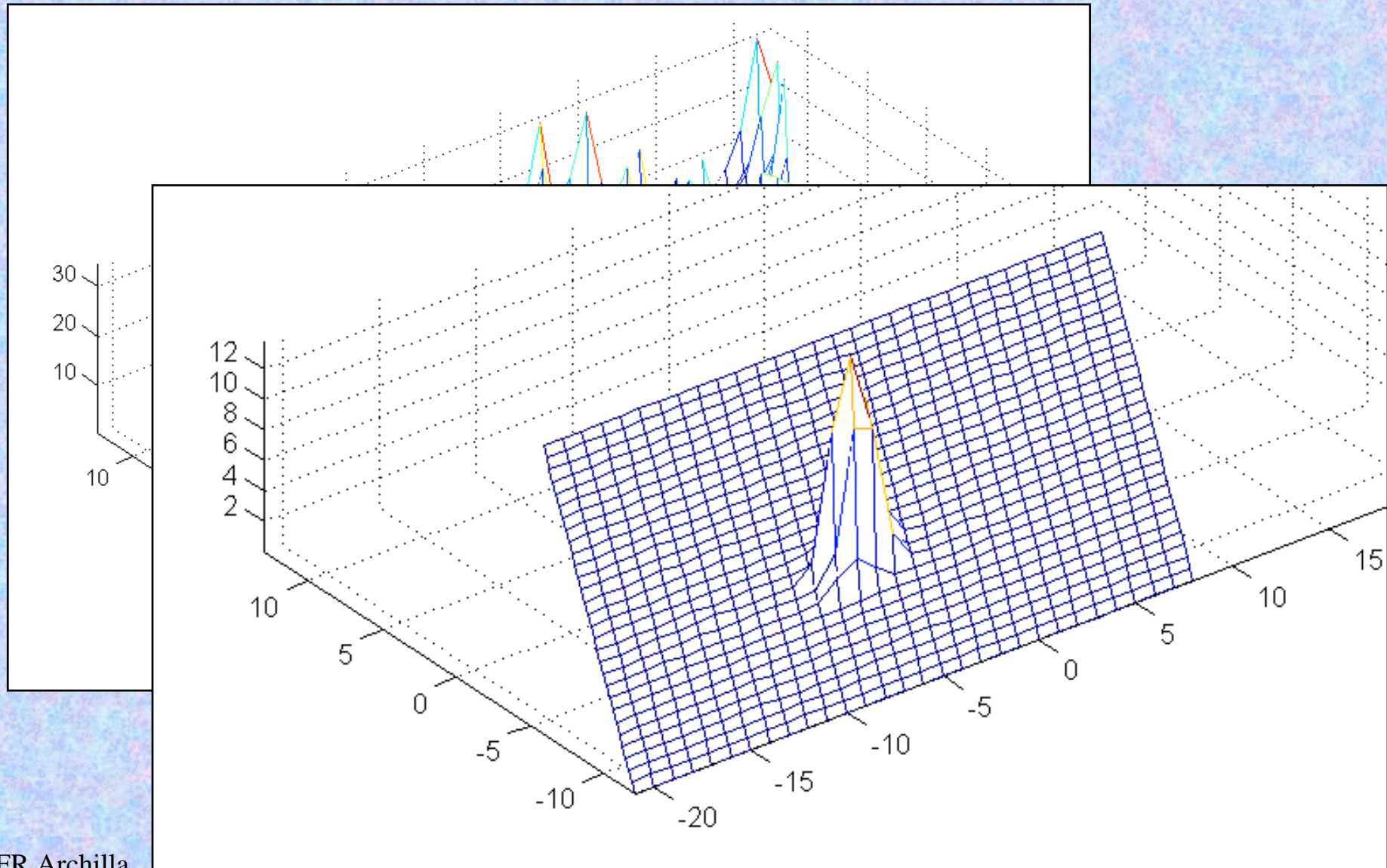


# Simulaciones numéricas de la mica (1)

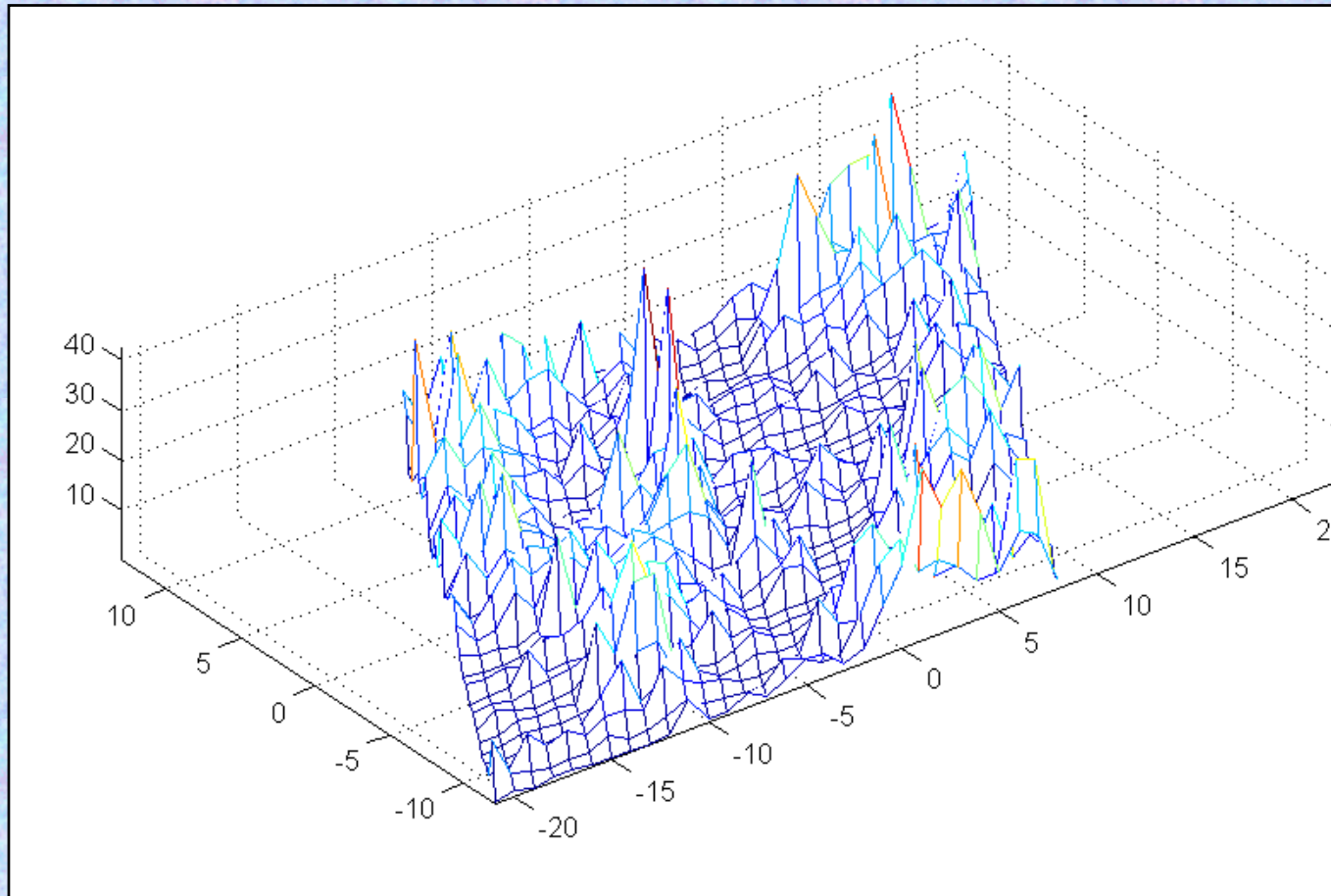




# Simulaciones numéricas de la mica (1b)

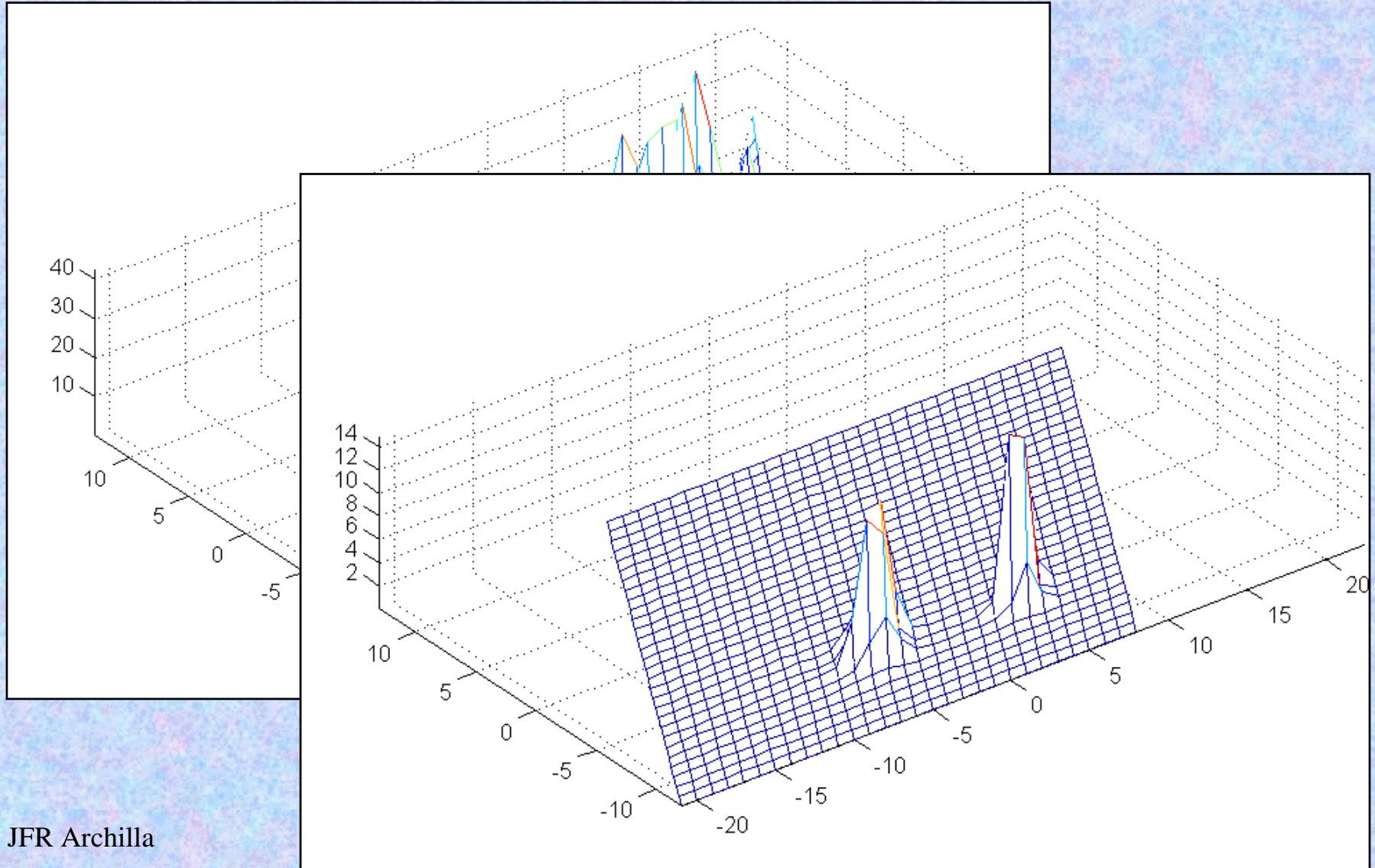


# Simulaciones numéricas de la mica (2)

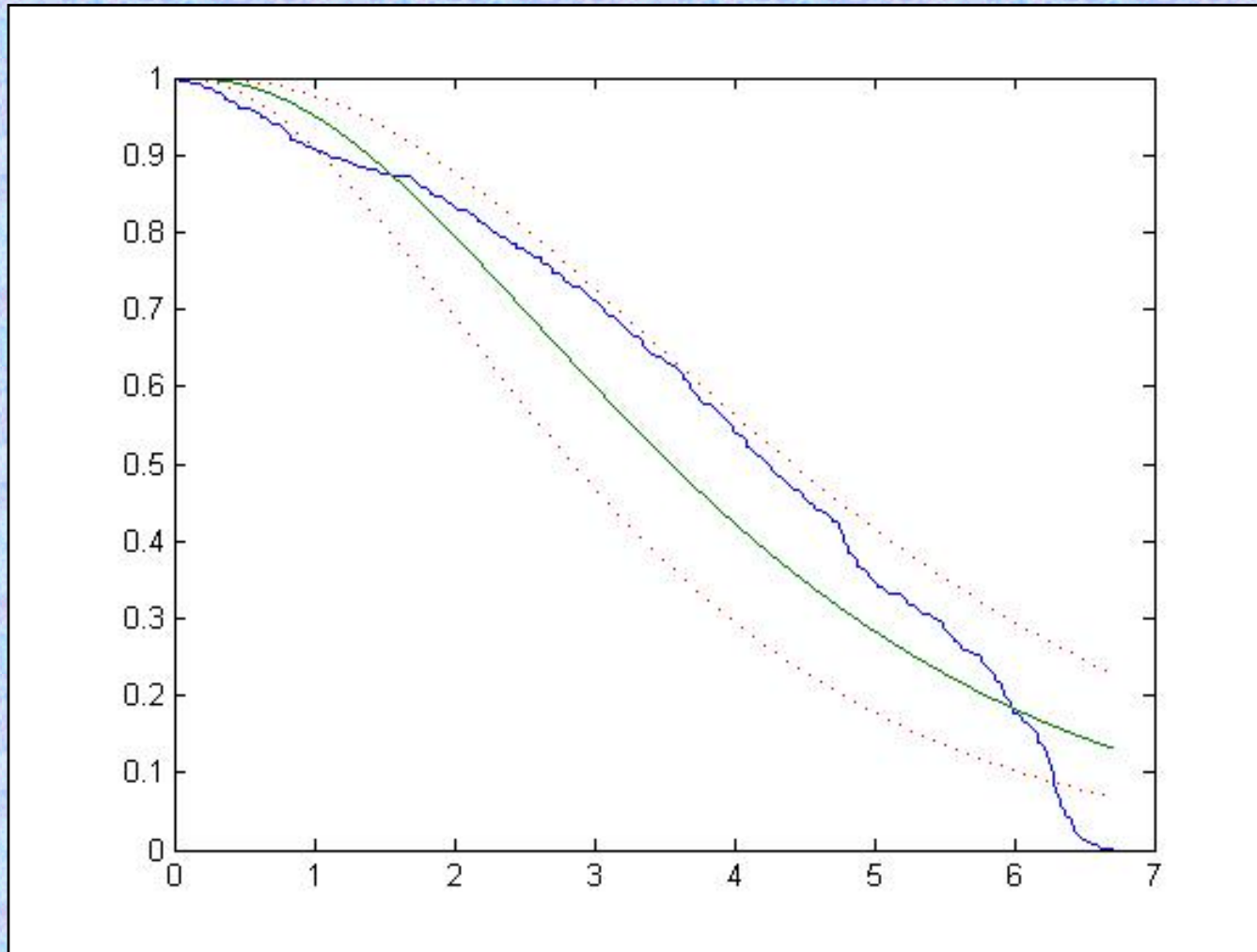




# Simulaciones numéricas de la mica (2b)

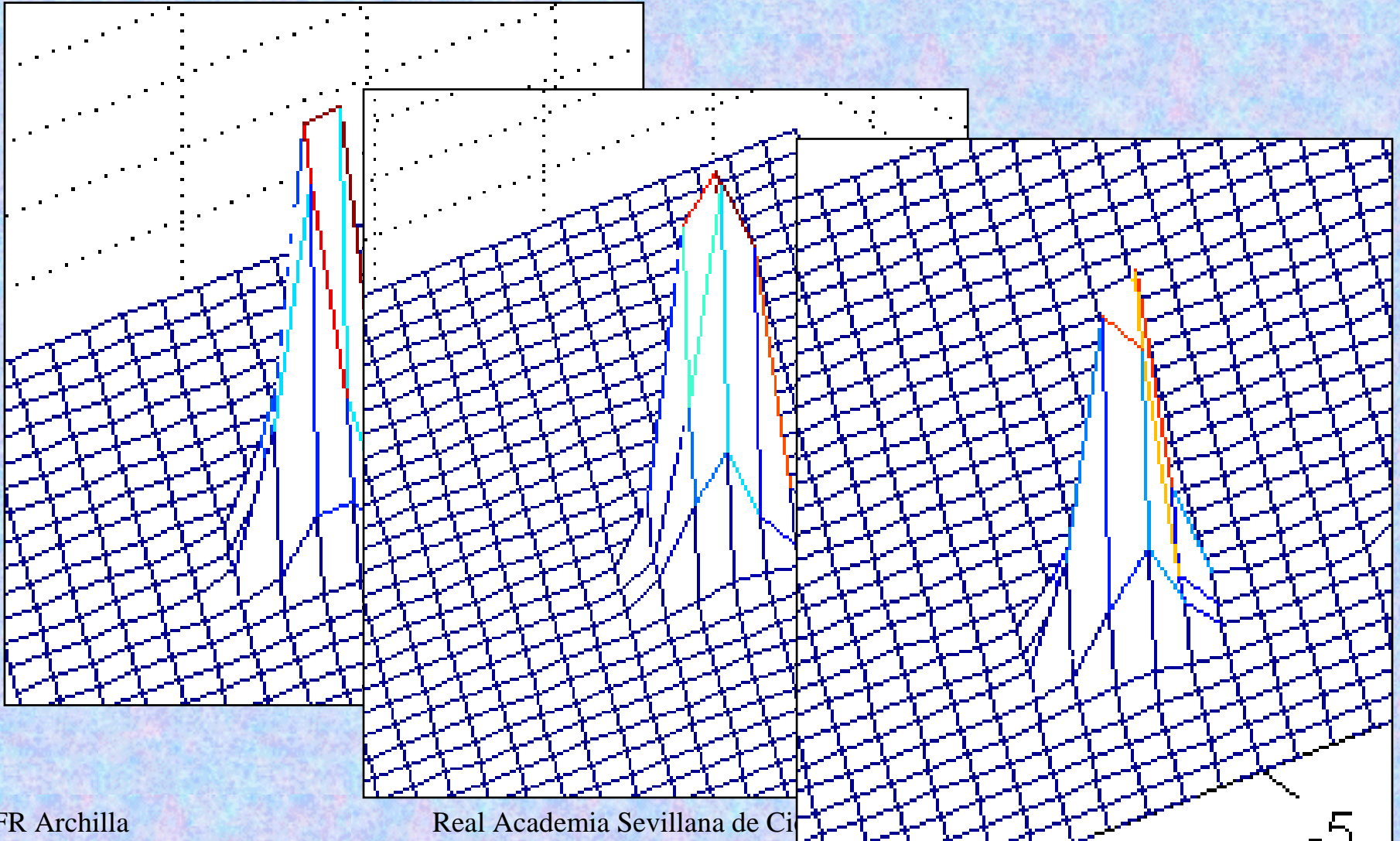


# Ensayo de ajuste de $C_b(E)$ : fracaso.





# Causa: multiples breathers

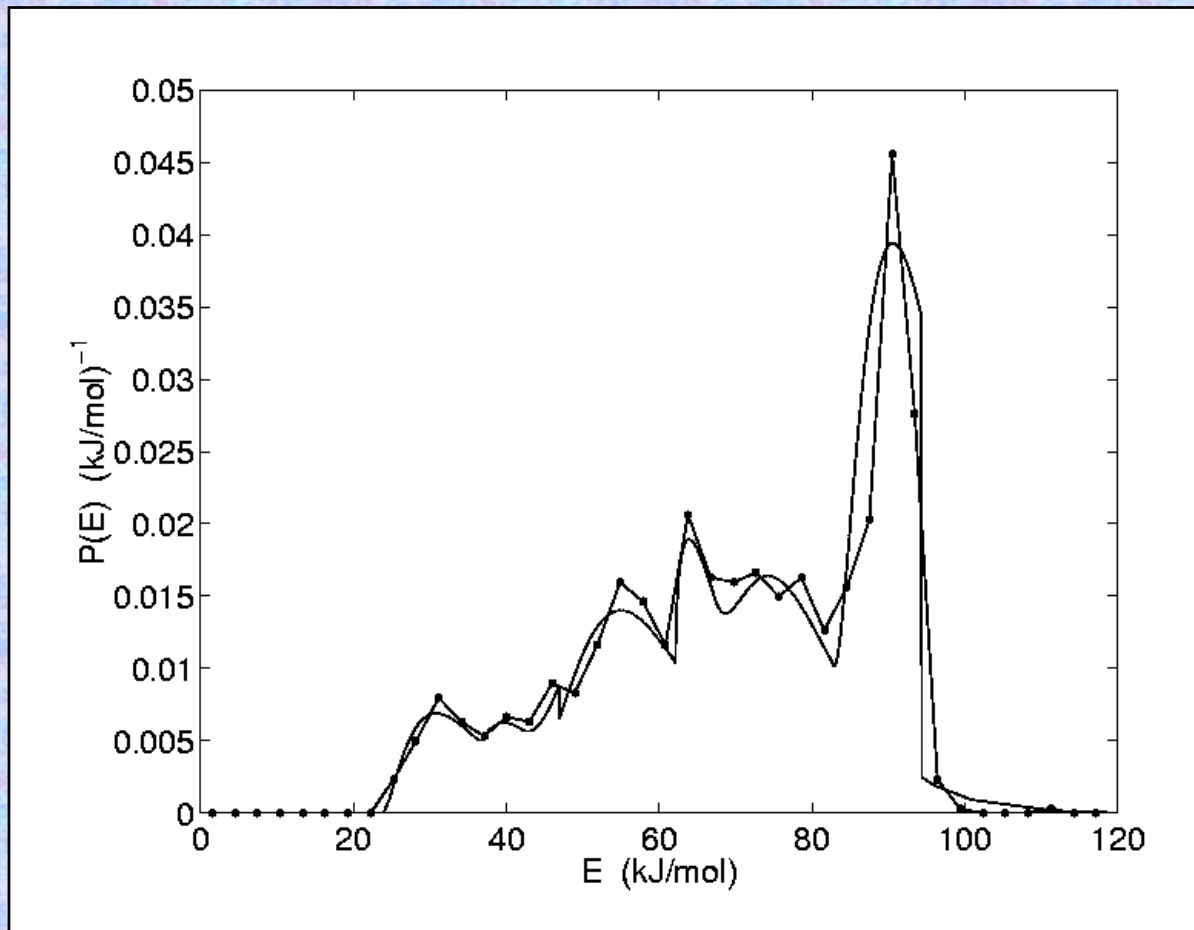


# Modificación de la teoría

- Multiples tipos de breathers
- Diferencias:
  - Energía mínima  $\Delta$
  - Parámetro  $z$
  - Energía máxima  $E_M$
  - $C_b(E) = 1 - \frac{\gamma(z+1, E-\Delta)}{\gamma(z+1, E_M-\Delta)^{-1}}$
- Probabilidad de aparición



# Espectro de energía de los breathers en la mica

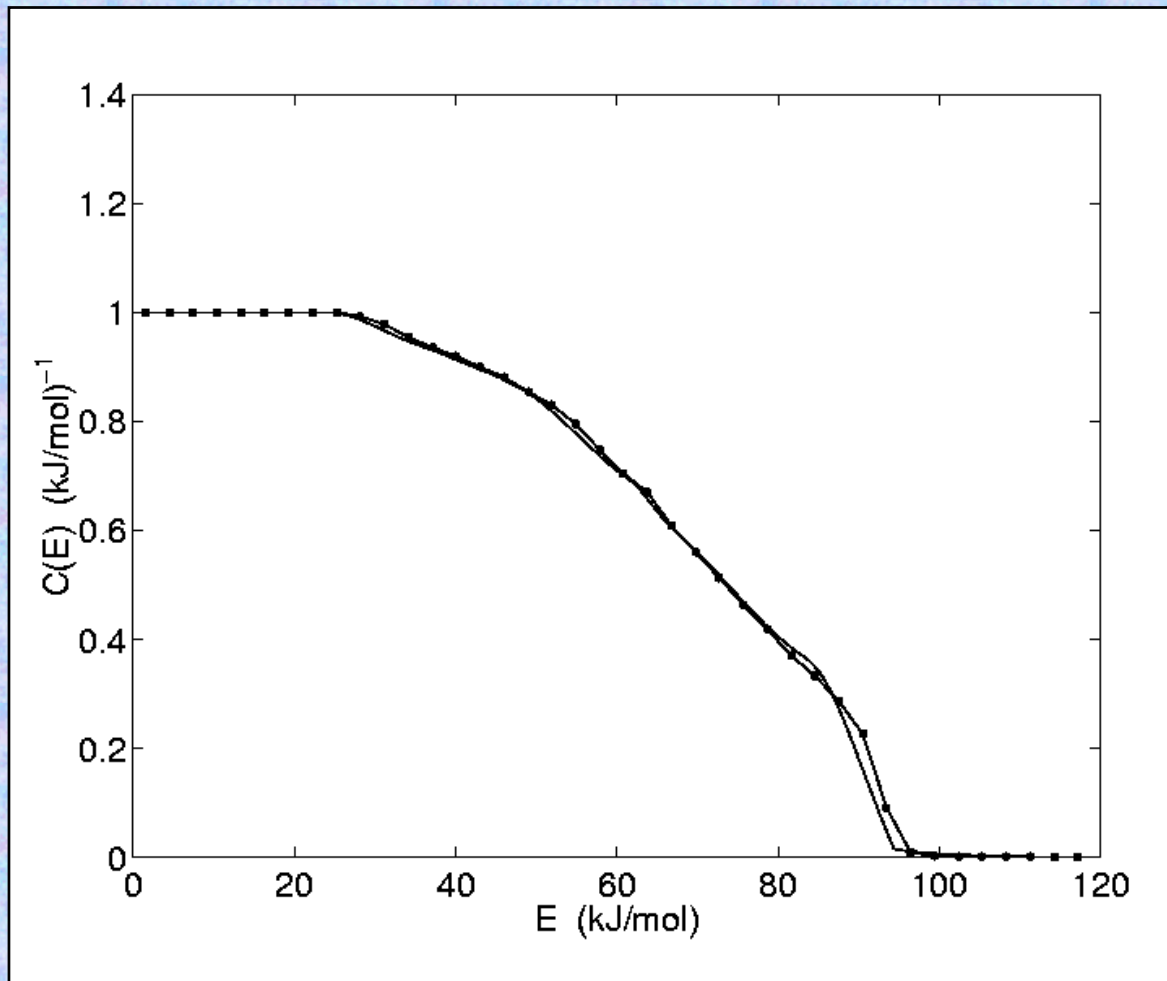


•• Numérico

— Teórico

# Probabilidad acumulada:

Fracción de breathers con energía mayor o igual que E



•• Numérico

— Teórico



# Estimaciones

Para  $E_a \sim 100\text{-}200$  kJ/mol,  $T=573$  K:

$$\frac{\text{Número de breathers}}{\text{Número de fonones}} = 10^4\text{-}10^5 \quad (\text{con } E \geq E_a)$$

Tiempo de reacción sin breathers: 80 a 800 años,

Además, pueden proporcionar energía de forma más localizada, lo que aumentaría más la velocidad de reacción

**HAY MUCHOS MENOS BREATHERS**

**QUE MODOS LINEALES,**

**PERO MUCHOS MÁS CON ENERGÍA MAYOR**

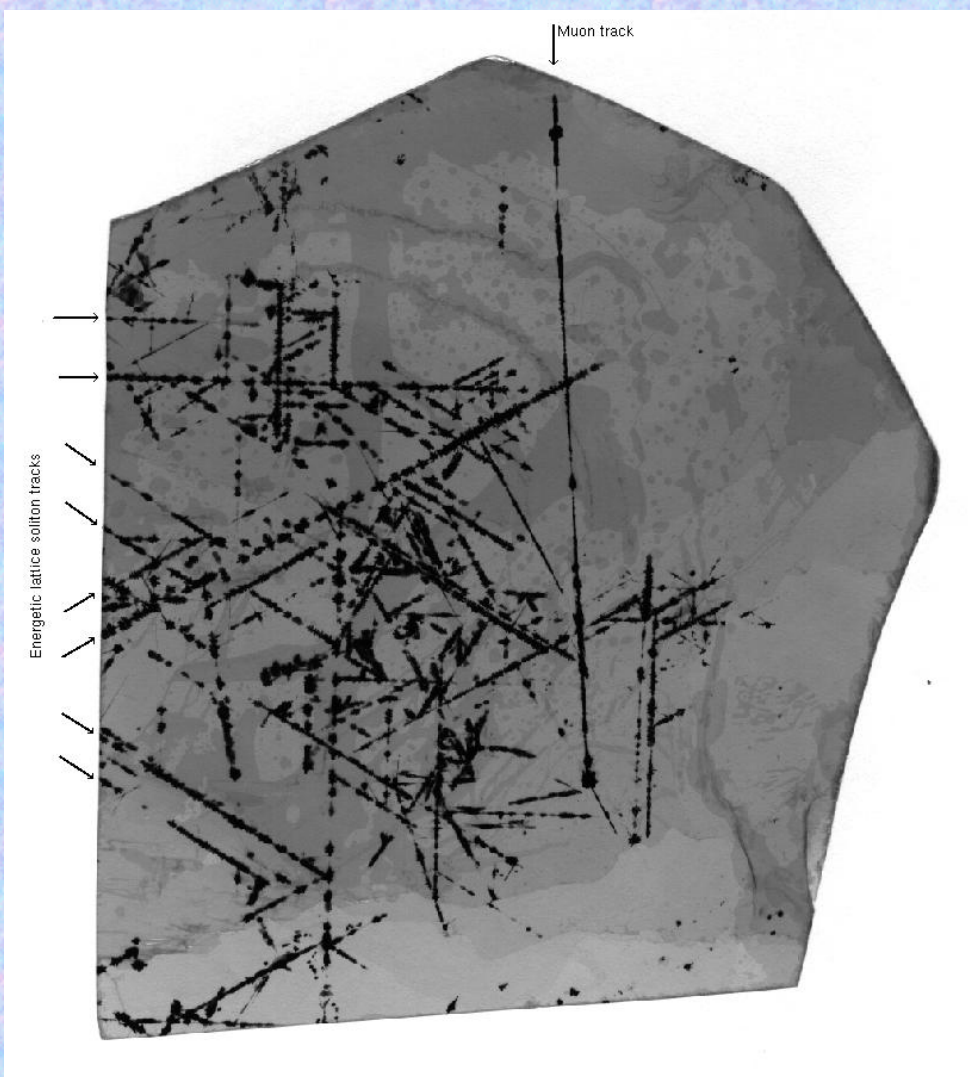
**QUE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN**

# Otras posibles evidencias sobre la existencia de breathers en la mica moscovita

- Trazas negras en la mica natural
- Estudios numéricos de breather móviles
- Sputtering



# Quodons en la mica moscovita



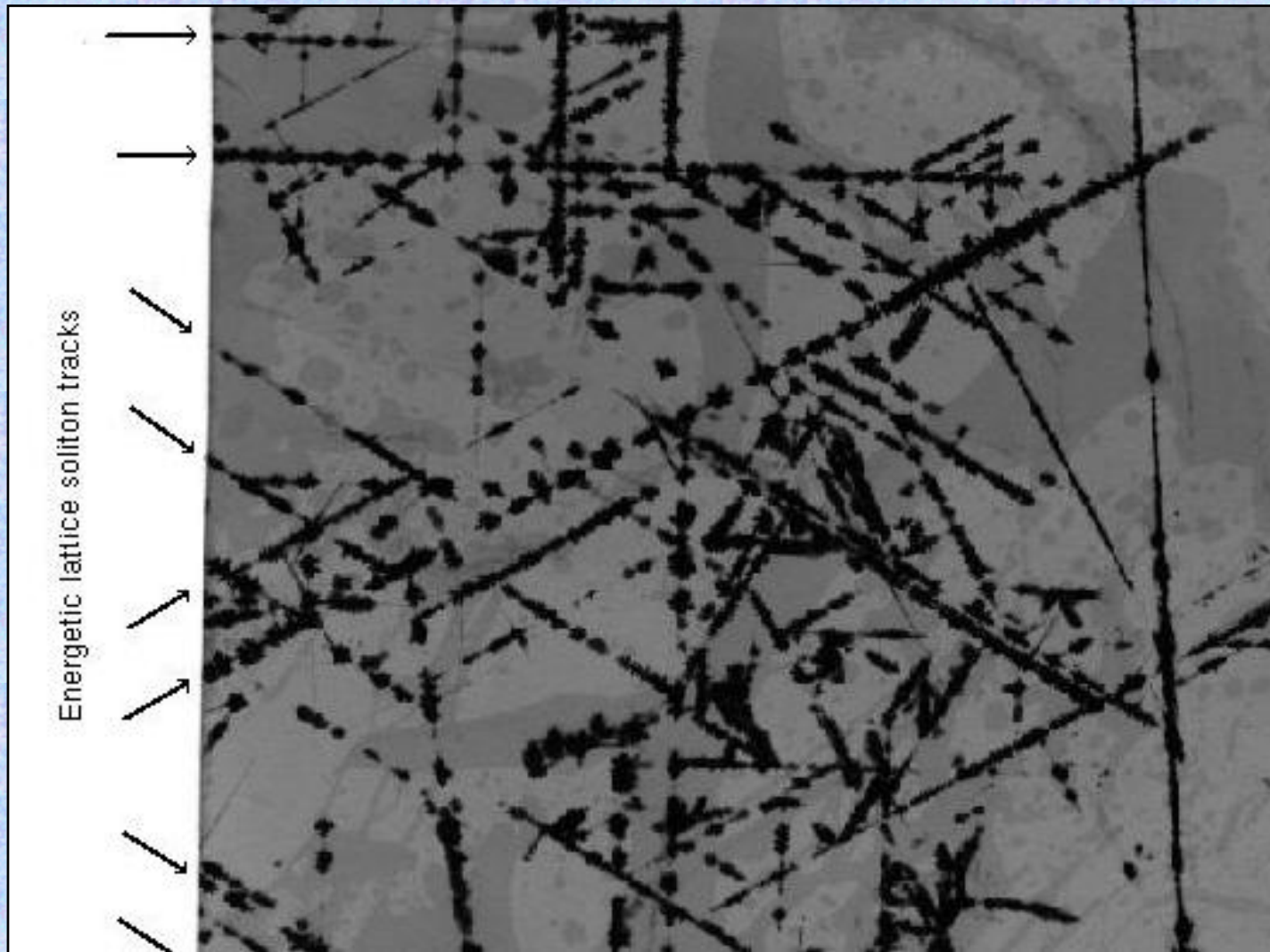
Líneas: depositos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Causa:

- 0.1% Partículas:
  - muones: producidos por interacción de neutrinos
  - Positrones: producidos por interacción electromagnética de los muones y decaimiento de K
- 99.9% **Desconocida**  
¿Vibraciones localizadas de la red: quodons?

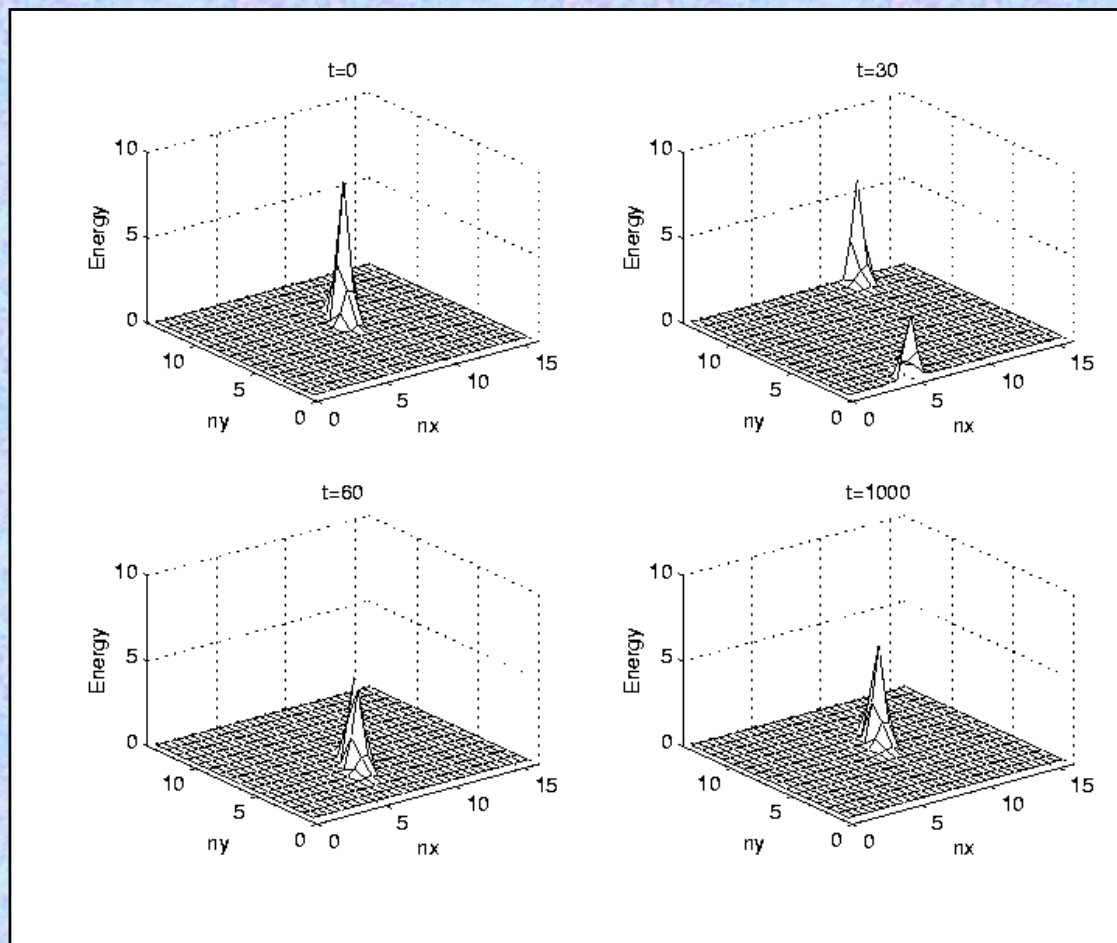


Las líneas siguen las direcciones de la red en el plano de  $K^+$





# Simulaciones en una red hexagonal



Sin dispersión aparente  
en 1000~10000 unidades  
de la red

*Localized moving breathers in a 2D hexagonal lattice.*

JL Marín, JC Eilbeck, FM Russell, Phys. Lett A 248 (1998) 225

# Sputtering



Trayectorias a lo largo de las direcciones de la red en el plano de  $K^+$

*Evidence for moving breathers in a layered crystal insulator at 300K*

FM Russell y JC Eilbeck, Europhysics Letters, 2007, pendiente de publicación,  
cond-mat/0612066



# CONCLUSIONES

1. Los breathers en el plano de cationes tienen energía suficiente para superar la barrera de energía de activación
2. Hay muchos más breathers que modos lineales con energía suficiente, lo que permite explicar el aumento observado en la velocidad de reacción

## Agradecimientos

JFRA a LADIR por su hospitalidad y por los espectros realizados.

JFRA y JC al Ministerio de Educación y Ciencia, proyecto FIS2004-01183

Todos los autores al profesor R Livi de la Universidad de Florencia por sus útiles comentarios

- *Discrete breathers for understanding reconstructive mineral processes at low temperatures*, JFR Archilla, J Cuevas, MD Alba, M Naranjo and JM Trillo, *J. Phys. Chem. B* 110, 24112, 2006