

UNA TEORIA MICROSCOPICA DE LA RESPUESTA DIELECTRICA DE ZEOLITAS DESHIDRATADAS. I-TEORIA GENERAL Y APROXIMACION MONOCATIONICA.

C. Rodríguez, J. de la Cruz, M.T. Pérez. Dpto. de Física Teórica. Universidad de La Habana.

RESUMEN

Se desarrolla una teoría microscópica de la respuesta dieléctrica de las zeolitas deshidratadas en la región de frecuencias hasta 10 MHz, donde predomina la dinámica de los cationes intercambiables. Se propone un modelo de gas reticular para los cationes y un modelo fonónico para la armazón del aluminosilicato. La interacción catión-fonón es el mecanismo de los saltos catiónicos, que se describen por las ecuaciones cinéticas para el número medio de ocupación y la función de correlaciones pares de los sitios catiónicos, obtenidas en la aproximación markoviana. Despreciando las correlaciones pares y resolviendo la primera ecuación cinética se calcula la constante dieléctrica compleja, que en general consiste en una superposición de la conductividad estática y varios modos dipolares. La frecuencia y amplitud de estos modos y el valor de la conductividad estática dependen de la zeolita considerada y se presenta un algoritmo para calcularlas a partir del conocimiento de las posiciones y el nivel de ocupación de los sitios catiónicos y de las probabilidades de transición de unos sitios a otros. Estos resultados describen las regularidades más importantes de la data experimental existente y pueden servir para validar hipótesis sobre los saltos que determinan el comportamiento dieléctrico de diferentes zeolitas. Se discuten las suposiciones básicas de la teoría y su relación con los resultados obtenidos.

ABSTRACT

A microscopic theory of dielectric response of dehydrated zeolites in the range of frequencies $\nu < 10$ MHz is developed. In this domain, the dynamics of interchangeable cations is predominant. A lattice gas model for the cations and a phonon model for the aluminosilicate framework are proposed. Cation-phonon interaction is the mechanism of cationic jumps. These jumps are described by kinetic equations, obtained in the markovian approximation, for the mean occupation number of cationic sites and the two-site correlation function. Neglecting correlations between two cationic sites and solving the first kinetic equation, the complex dielectric constant is calculated. It, in the general case, represents a superposition of static conductivity and several dipolar modes. The frequencies and amplitudes of these modes and the value of the static conductivity depend on the type of zeolite. An algorithm for the calculation of these frequencies and amplitudes, starting from the knowledge of positions and occupation level of cationic sites, and transition probabilities between them is presented. The results describe the most important regularities of experimental data and can be used to validate hypotheses about the jumps determining the dielectric behaviour of different zeolites. The basic assumptions of the theory and its relation to obtained results are discussed.

1. INTRODUCCION.

La comprensión del movimiento catiónico en las zeolitas es importante no sólo para conocer acerca de su cristalinidad y propiedades como cribas moleculares, intercambiadores iónicos o catalizadores [1], sino también para evaluar el potencial de las zeolitas como electrolitos sólidos.[2]

Las mediciones dieléctricas constituyen una importante fuente de información sobre el movimiento catiónico, ya que la respuesta dieléctrica de las zeolitas hasta los 10 MHz está determinada por los saltos térmicamente activados de los cationes sobre las barreras de potencial que separan los sitios

accesibles a los mismos dentro de las cavidades zeolíticas.

En el presente trabajo se desarrolla una teoría microscópica de la respuesta dieléctrica de las zeolitas deshidratadas. En 2) se propone un modelo catión-fonón cuyo hamiltoniano constituye el punto de partida de la teoría. En 3) se derivan las ecuaciones cinéticas, en la aproximación markoviana, para la función de distribución de las posiciones catiónicas y la función de correlaciones pares. En 4) se resuelve la primera ecuación cinética, despreciando las correlaciones pares y sobre esta base se calculan en 5) la conductividad y la constante dieléctrica complejas. Por último, se

discuten las principales hipótesis y conclusiones de la teoría.

2. MODELO CATION-FONON.

En una zeolita deshidratada, perfectamente cristalina, pueden distinguirse dos subsistemas: la armazón del aluminosilicato y los cationes. La armazón puede caracterizarse, como un cristal perfectamente ordenado, por cierta energía de enlace y un hamiltoniano fonónico que describe las vibraciones armónicas del aluminosilicato.

Los sitios catiónicos son las posiciones de mínimo de la energía potencial de interacción entre la armazón estática y los cationes. En lo sucesivo asumiremos que los cationes solamente pueden ocupar estas posiciones en las cavidades zeolíticas (modelo de gas reticular). Esta suposición es válida si los mínimos referidos son pozos de potencial suficientemente profundos, de modo que los cationes se encuentren "casi todo el tiempo" realizando pequeñas oscilaciones alrededor de su posición de equilibrio en estos pozos. La determinación de las posiciones catiónicas por difracción de rayos X confirman este cuadro [3].

La interacción entre los cationes y las vibraciones de la armazón pueden ser descritas por un hamiltoniano catión-fonón de tipo habitual.

3. ECUACIONES CINÉTICAS.

Sea ahora $\nu = \{n_{i\alpha}\}$ y $\nu = \{\nu_{\lambda q}\}$ los números de ocupación que describen los estados de los subsistemas catiónico y fonónico, respectivamente. En la aproximación markoviana, la probabilidad $P(n, \nu)$ de encontrar al sistema en el estado $\{n, \nu\}$ satisface la ecuación maestra de Pauli [3]

$$\frac{dP(n, \nu)}{dt} = \sum_{n', \nu'} W(n, \nu \rightarrow n', \nu') [P(n', \nu') - P(n, \nu)] \quad (1)$$

En lo sucesivo supondremos que el tiempo de relajación del subsistema fonónico es mucho menor que el de los cationes. El primero es del orden del tiempo de duración de un salto catiónico o tiempo de vuelo $\tau_1 \sim a\sqrt{m/kT}$, donde a es la distancia de salto, m la masa del catión y T la temperatura. El segundo es del orden del intervalo de tiempo entre dos saltos sucesivos, $\tau_2 \sim a^2/(6D)$, siendo D el coeficiente de difusión de los cationes, que está

relacionado con la conductividad σ y la densidad de cationes n por la fórmula de Einstein $\sigma = ne^2D/kT$. Para las zeolitas, utilizando valores típicos de $a \sim 10^{-9}$ m, $\sigma \sim 10^{-7}$ Sm⁻¹ resulta a temperatura ambiente $\tau_1 \sim 10^{-12}$ s y $\tau_2 \sim 10^{-3}$ s. En consecuencia, la relajación de la armazón, la ocupación de un catión de su posición de equilibrio dentro del pozo y el vuelo del catión de un pozo a otro son procesos casi instantáneos en comparación con el intervalo entre dos saltos sucesivos. La armazón puede considerarse un termostato, siempre en equilibrio a la temperatura T , las únicas posiciones catiónicas a tomar en cuenta son los sitios de equilibrio $R_{i\alpha}$ en cada pozo y los saltos sucesivos pueden suponerse independientes.

Consideremos ahora la ecuación cinética para el número medio de ocupación del sitio catiónico $i\alpha$

$$\langle n_{i\alpha} \rangle = \sum_n P(n) n_{i\alpha} \quad (2)$$

donde $P(n)$ es la probabilidad de la configuración n de los cationes. Obtenemos, promediando la ecuación de Pauli sobre las configuraciones del sistema catiónico en equilibrio [5]:

$$\frac{d\langle n_{i\alpha} \rangle}{dt} = \sum_{j\beta \neq i\alpha} \{ \Gamma(j\beta \rightarrow i\alpha) \langle n_{j\beta} (1 - n_{i\alpha}) \rangle - \Gamma(i\alpha \rightarrow j\beta) \langle n_{i\alpha} (1 - n_{j\beta}) \rangle \} \quad (3)$$

A su vez, los promedios del tipo $\langle n_{i\alpha} n_{j\beta} \rangle$ satisfacen ecuaciones de movimiento donde aparecen funciones de correlación de tres sitios catiónicos. En lo que sigue consideraremos la solución de (3) y el cálculo de la constante dieléctrica sin tomar en cuenta las correlaciones entre los sitios catiónicos.

4. LINEARIZACION Y SOLUCION DE LA PRIMERA ECUACION CINÉTICA.

Consideremos la ecuación (3) en ausencia del término de correlaciones entre pares de sitios. Para encontrar la respuesta lineal del sistema a un campo eléctrico uniforme y armónico $E = E_0 \exp(i\omega t)$, buscamos la solución de la ecuación en la forma:

$$\langle n_{i\alpha} \rangle = n_{i\alpha} + \rho_{i\alpha} e^{i\omega t} \quad (4)$$

donde $n_{i\alpha}$ es el número medio de ocupación del sitio α en equilibrio y se ha tomado en cuenta que todas

las cavidades son idénticas y el campo eléctrico externo uniforme.

Para $\rho_\alpha(\omega)$ se obtiene la ecuación:

$$i\omega \rho_\alpha(\omega) = \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} \rho_\beta(\omega) + \frac{e \vec{E}_0 \vec{v}_\alpha}{kT} \quad (5)$$

donde

$$\vec{v}_\alpha = \sum_{j\beta} (\vec{R}_{i\alpha} - \vec{R}_{j\beta}) n_{\beta} (1 - n_{\alpha}) \Gamma_0(\beta \rightarrow i\alpha) \quad (6)$$

representa cierta velocidad de llegada de los cationes al sitio α y la matriz S se define por:

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1 - n_{\alpha}}{1 - n_{\beta}} \sum_j \Gamma_0(j\beta \rightarrow i\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{k\gamma} \Gamma_0(k\gamma \rightarrow i\alpha) \frac{n_{\gamma}}{n_{\alpha}} \quad (7)$$

La solución formal de (5) es:

$$\rho_\alpha(\omega) = \frac{e}{kT} \sum_{\beta} [i\omega I - S]_{\alpha\beta}^{-1} \vec{v}_\beta \vec{E}_0 \quad (8)$$

Que puede ser puesta en función de los autovalores y autovectores de S :

$$\rho_\alpha(\omega) = \frac{e \vec{E}_0}{kT} \sum_n \frac{1}{i\omega + \omega_n} \sum_{\beta} x_{\alpha n} x_{n\beta}^{-1} \vec{v}_\beta \quad (9)$$

Nótese que si se conocen las probabilidades de transición por unidad de tiempo $\Gamma_0(i\alpha \rightarrow j\beta)$ entre sitios catiónicos y también sus números de ocupación medios en equilibrio n_{α} , puede conocerse la matriz S . Entonces la solución de la ecuación cinética se reduce a resolver el problema de autovalores y autovectores para S .

5. DENSIDAD DE CORRIENTE, CONDUCTIVIDAD Y CONSTANTE DIELECTRICA.

Sea $J = J_0 \exp(i\omega t)$ la densidad de corriente eléctrica en la zeolita:

$$\vec{J} = \frac{e}{V} \sum_{i\alpha} \vec{R}_{i\alpha} \frac{dn_{i\alpha}}{dt} \quad (10)$$

Sustituyendo la solución de la ecuación cinética se obtiene: $J = \sigma \cdot E$.

Para muestras isotropas, como son los polvos compactados de zeolitas, la conductividad eléctrica es el promedio de los términos diagonales del tensor de conductividad $\sigma(\omega)$.

La constante dieléctrica compleja $\epsilon(\omega)$ está relacionada con la conductividad por la fórmula

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = 1 - \frac{i}{\omega \epsilon_0} \sigma(\omega) \quad (11)$$

Resulta entonces:

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{e^2 N}{3 \epsilon_0 kT V} \sum_{n=1}^{N_0} \frac{\omega_n A_n}{\omega^2 + \omega_n^2} \quad (12)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega \epsilon_0} + \frac{e^2 N}{3 \epsilon_0 kT V} \sum_{n=1}^{N_0} \frac{\omega_n A_n}{\omega^2 + \omega_n^2} \quad (13)$$

$$A_n = \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha n} x_{n\beta}^{-1} \vec{r}_\alpha \cdot \vec{v}_\beta \quad (14)$$

Estas expresiones para las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica describen las regularidades generales de la data experimental reportada y pueden calcularse explícitamente si se conocen la distribución espacial de las cavidades zeolíticas (R), las posiciones catiónicas dentro de cada cavidad (r_α), la ocupación en equilibrio de los sitios catiónicos (n_α) y si se hacen suposiciones respecto a las probabilidades de transición $\Gamma_0(i\alpha \rightarrow j\beta)$.

En cada caso concreto será necesario resolver el problema de autovalores y autovectores y efectuar la suma (14). En particular, las energías de activación para la conductividad estática σ y las frecuencias de los picos de pérdida ω_n estarán determinadas por las alturas de las barreras de potencial que separan a los sitios catiónicos, contenidas en las expresiones de $\Gamma_0(i\alpha \rightarrow j\beta)$.

6. CONCLUSIONES.

En las zeolitas, el tiempo τ_1 de duración de un salto catiónico es mucho menor que el tiempo τ_2

que caracteriza el intervalo entre dos saltos sucesivos. Este hecho permite adoptar las siguientes suposiciones:

- a. Los cationes están "casi todo el tiempo" oscilando alrededor de sus posiciones de equilibrio y pueden ser descritos por un modelo de gas reticular con interacción entre vecinos de una misma cavidad.
- b. El tiempo de relajación de la armazón del aluminosilicato es mucho menor que τ_2 , de modo que las transiciones pueden describirse en términos de la interacción del subsistema catiónico con un termostato.
- c. Los saltos catiónicos son independientes entre sí y resulta válida la aproximación markoviana.

Con estas suposiciones y despreciando además las correlaciones de dos o más sitios catiónicos se arriba a las siguientes conclusiones:

- a. La respuesta dieléctrica de una zeolita perfectamente cristalina a bajas frecuencias consiste en la superposición de un término de d.c. y términos dipolares.
- b. La componente d.c. es diferente de cero si existen transiciones entre sitios parcialmente ocupados de cavidades contiguas.
- c. Las frecuencias y amplitudes de los modos dipolares dependen de la distribución espacial y nivel de ocupación de los sitios catiónicos, así

como de las probabilidades de transición entre sitios parcialmente ocupados de la misma cavidad o cavidades vecinas. Algunas de estas amplitudes pueden ser cero, en cuyo caso el modo correspondiente no contribuye a la respuesta dieléctrica.

- d. Las frecuencias de los modos dipolares y la conductividad estática dependen de la temperatura según una ley de Arrhenius.
- e. Pueden calcularse las frecuencias y amplitudes de los modos dipolares y la conductividad estática a partir del conocimiento de las posiciones y nivel de ocupación de los sitios catiónicos y las probabilidades de transición entre los sitios en cada zeolita específica.

REFERENCIAS

- J.de la Cruz, Tesis de Doctorado. Universidad de La Habana (1989).
- K.D. Kreuer, Mat. Res. Bull, 17 (1982) 501-509.
- W.J. Mortier, Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites, Butterworth, Washington, (1982).
- L. Van Hove, Selected Topics in the Quantum Statistics of Interacting Particles, Washington University (1958) 131-139.
- M.T. Pérez, Trabajo de Diploma. Universidad de La Habana (1989).