

UNA TEORIA MICROSCOPICA DE LA RESPUESTA DIELECTRICA DE ZEOLITAS DESHIDRATADAS. II-CONDUCTIVIDAD Y CONSTANTE DIELECTRICA DE LAS ZEOLITAS A Y ZK4.

C. Rodríguez, M.T. Pérez y M.E. Fuentes. Dpto. de Física Teórica. Universidad de La Habana.

RESUMEN

Se realizan cálculos analíticos exactos para un modelo de zeolita A y ZK4. Se obtiene una conductividad d.c. diferente de cero y 6 frecuencias de relajación diferentes, cuyas energías de activación se calculan. La naturaleza colectiva de los modos de relajación y la dependencia de las probabilidades de ocupación de los sitios catiónicos con la temperatura resultan ser cruciales para interpretar las mediciones de espectros dieléctricos y energías de activación en términos de los saltos catiónicos entre los sitios tipo II y III.

ABSTRACT

Computer assisted exact analytical calculations for a model of zeolite A with nearest neighbors hopping between 15 active sites per cavity are performed. A non-zero d.c. conductivity and six different relaxation frequencies are obtained and their activation energies are calculated. The collective nature of the relaxation modes and the temperature dependence of sites occupation probabilities are shown to be crucial to understand measured dielectric spectra and activation energies in terms of cation hopping between sites type II and III.

1. INTRODUCCION.

En la parte I de este trabajo se obtuvo una expresión general para la contribución catiónica a la constante dieléctrica compleja $\epsilon(\omega, T)$ de una zeolita deshidratada en función de la frecuencia ω y de la temperatura T . Allí se presenta un algoritmo para efectuar este cálculo en una zeolita dada.

El objetivo de este trabajo es aplicar dicho algoritmo al cálculo explícito de $\sigma(T)$ y $\epsilon(\omega, T)$ para zeolitas del tipo A y ZK4. Sobre esta base se dará una interpretación microscópica de sus espectros dieléctricos, vinculando los modos de relajación y las energías de activación con las transiciones entre sitios catiónicos.

2. ESTRUCTURA Y SITIOS CATIONICOS ACTIVOS EN LAS ZEOLITAS A Y ZK4.

POSICIONES Y OCUPACION DE LOS MISMOS EN EQUILIBRIO.

La zeolita NaA presenta simetría cúbica, con parámetro de la red $a=1.28$ nm [1]. En el centro de la celda unitaria aparece una cavidad de forma casi esférica de diámetro 1,14 nm. En cada cavidad se sitúan 23 sitios catiónicos [2,3]: 8 tipo I, 3 tipo II y 12 de tipo III (Figura 1). La posición aproximada de los sitios se da en [3].

Para los cationes Na^+ , las energías de enlace E_i a cada tipo de sitio ($i=I, II, III$) son tales que $E_I >> E_{II} > E_{III}$, luego en cada celda unitaria 8 átomos de sodio están fijos en los sitios tipo I y no participan en la conducción aún para altas temperaturas. Los 4 cationes restantes se distribuyen entre los 15 sitios tipo II y III.

Cuando se realiza intercambio iónico parcial con calcio se obtiene $\text{Ca}_x\text{Na}_{12-2x}\text{A}$. Para $x=1$, el ión Ca^{++}

5 y 7 iones Na^+ están fijos en los sitios tipo I mientras que 3 átomos de sodio se encuentran en los sitios II y III [5]. La zeolita $\text{Na}_{11}\text{ZK4}$ tiene la misma estructura y sitios catiónicos, pero un átomo de sodio menos en la celda unitaria, de forma tal que su distribución catiónica es similar a la de CaNa_{10}A . Sus espectros dieléctricos son casi idénticos [6].

Si se considera a los sitios catiónicos como pozos esféricos de potencial muy profundos ($\epsilon\alpha \ll kT$), en los cuales puede encontrarse solo un catión, los números medios de ocupación en equilibrio están dados por:

$$n_{\alpha} = \frac{1}{\left(\frac{h\nu_{\alpha}}{kT}\right)^3 e^{\frac{\epsilon_{\alpha} + \mu}{kT}} + 1} \quad (1)$$

donde ν_{α} es la frecuencia de oscilación del catión en el sitio α y μ es un potencial químico que se determina de la condición de electroneutralidad de la celda unitaria.

De estas expresiones puede obtenerse a n_2 y n_3 como funciones de x y la temperatura, incluida en la variable

$$y = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^3 e^{\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}} \quad (2)$$

3. PROBABILIDADES DE TRANSICION. MATRIZ S.

La menor distancia entre sitios es $\sqrt{2}a/4$. Consideraremos solamente saltos catiónicos entre sitios situados a esta distancia. Sea $\Gamma_{\alpha\beta}$ a la probabilidad de transición por unidad de tiempo de un catión del sitio α al β sitio. Para los sitios II y III se cumple la relación:

$$\frac{\Gamma_{23}}{\Gamma_{32}} = \frac{n_3(1-n_2)}{n_2(1-n_3)} \quad (3)$$

La matriz S es en este caso una matriz 15×15 no simétrica que se omite por brevedad.

4. CONDUCTIVIDAD Y MODOS DE RELAJACION.

El resultado para la conductividad es:

$$\sigma = \sigma_0 n_2(1-n_3) \quad (4)$$

donde:

$$\sigma_0 = \frac{e^2 N}{kTV} \alpha^2 \Gamma_{23} e^{-\epsilon_2/kT} \quad (5)$$

Los autovalores de la matriz S y las amplitudes de los modos de relajación tipo Debye fueron calculados analíticamente usando Mathematica (MS-DOS 386/7) 2.0.

Todos los modos involucran la variación de las probabilidades de ocupación de al menos cuatro sitios, por lo que en cada modo colectivo están presentes al menos dos saltos catiónicos. Para $n=2, \dots, 10$ hay transiciones solamente entre sitios tipo III, mientras que para $n=11, \dots, 15$ también hay saltos entre sitios tipo II y III.

Solamente a una frecuencia ω_2 está asociada una amplitud no nula. Debido a la alta simetría de las posiciones catiónicas ideales [3], la mayoría de los modos de relajación no hacen cambiar el momento dipolar eléctrico de la celda unitaria y, por tanto, no contribuyen a la constante dieléctrica. Las frecuencias ω_n y los autovectores $x_{\alpha n}$ no son muy sensibles a pequeñas variaciones de r_{α} . Este no es el caso de las amplitudes A_n . Aún desplazamientos ligeros de las posiciones de equilibrio catiónicas ideales producen una contribución finita de otros modos a la respuesta dieléctrica. Tales desplazamientos podrían estar causados por defectos en la estructura de la armazón o, en el caso de $\text{Ca}_x\text{Na}_{12-2x}\text{A}$, por la presencia de los cationes Ca^{++} en los sitios tipo I. Así, los modos con frecuencia ω_2 deben dominar los espectros dieléctricos en Na_{12}A , pero otros modos podrían contribuir, especialmente en $\text{Ca}_x\text{Na}_{12-2x}\text{A}$.

5. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA Y ENERGIAS DE ACTIVACION.

Introduzcamos una suposición adicional:

$$\Gamma_{32} = \Gamma_{33} = \Gamma_3 = \frac{v_3^3}{v_0^2} e^{-\epsilon_3/kT} \quad \Gamma_{23} = y \Gamma_3 \quad (6)$$

Dentro de los límites de ART [7] (6) significa que: las alturas de las barreras de potencial que debe vencer un catión para saltar de un sitio tipo III a uno de tipo II o III son las mismas e iguales a ϵ_3 , y que las frecuencias de

oscilación de los cationes en el punto de ensilladura entre sitios vecinos de tipo III y entre sitios vecinos tipo II y III tienen el mismo valor ν_0 .

Ahora las frecuencias de relajación pueden expresarse en términos de $\Gamma_{3,x}$ y y .

Las gráficas de ω_n para $x=0, 1$ y $0 < y < 1$ se presentan en las Figuras 2 y 3.

Las gráficas de las energías de activación para ω_n y σ se muestran en las Figuras 4 y 5 para $x=0, 1$. Las energías de activación se encuentran en el rango entre ϵ_3 y ϵ_2 . Hay desviaciones fuertes de la ley de Arrhenius siempre que están involucradas transiciones entre sitios II y III ($E_\sigma, E_n, n=11, \dots, 15$). Para $n=2, \dots, 10, E_n$ es casi constante y cercano a ϵ_3 . Se encuentra un incremento drástico de la energía de activación a bajas temperaturas de los modos $n=11, 14, 15$ cuando x cambia de cero a uno, es decir, cuando la probabilidad de ocupación de los sitios tipo III se reduce considerablemente.

6. ANALISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

T. Ohgushi et al. [4,5] estudiaron el espectro dieléctrico de $\text{Ca}_x\text{Na}_{12-2x}\text{A}$ para $x=0, 1.05, 1.9, 3.1, 3.9$. Para $x=0$ y $T < 363$ K se encontraron tres picos en los espectros de la tangente de pérdidas: uno debido a conducción, otro pequeño en la región media de frecuencias y un gran pico en la región de mayores frecuencias con energía de activación baja, 48 kJ mol^{-1} . De acuerdo con nuestros cálculos el pico debe corresponder a los modos con frecuencia ω_2 , pero otros modos como $n=11, 14, 15$ con energías de activación y frecuencias muy cercanas a bajas temperaturas podrían también estar presentes. Para valores mayores de x y T ($405 < T < 715$ K) el modo con menor energía de activación desaparece y resultan uno o dos picos con energías de activación cercanas o aún mayores que E_σ (83 kJ mole^{-1}). Aunque los valores reportados son altos comparados con otros, sus cambios en las mismas series de experimentos son poco relevantes y sugieren que:

- El pico de energía de activación baja desaparece para $x > 1$ debido a que este

corresponde a los modos $n=2, 3, 4$ cuyas amplitudes disminuyen al disminuir n_3 o porque está relacionado con los modos $n=11, 14, 15$ cuyas energías de activación son considerablemente altas para $x > 1$. Estas explicaciones no son excluyentes y, en ambos casos, la razón física subyacente es la ocupación baja de los sitios III para $x > 1$.

- Los picos que se observan para $x > 1$ corresponden a los modos $n=11, 14, 15$ ($\omega_{14} = \omega_{15}$), los únicos con energías de activación cercanas o mayores que E_σ a temperaturas razonablemente altas. Al aumentar x , la diferencia $\omega_{11} - \omega_{14}$ aumenta, de modo que los picos deben resolverse mejor, como muestra el experimento.[5]

Una descripción unificada de los espectros en términos de cationes localizados en los sitios tipo II y III parece ser posible, pero se necesitan datos experimentales más detallados e información complementaria acerca de las posiciones catiónicas, energías y frecuencias de oscilación. Naturalmente, cuando x se acerca al valor 4, los únicos cationes disponibles se localizan en los sitios tipo I y entonces estos deben ser considerados en la teoría.

7. CONCLUSIONES.

Al aplicar nuestro algoritmo a la zeolita A, considerando sólo transiciones entre sitios II y III vecinos más próximos, el modelo da una conductividad diferente de cero y seis frecuencias de relajación diferentes. Cada modo de relajación representa un movimiento colectivo de los cationes y algunos no contribuyen a la respuesta dieléctrica. Las frecuencias de relajación se presentan en términos de las energías de los cationes ϵ_2, ϵ_3 y las frecuencias de oscilación ν_2, ν_3 en los sitios II y III, respectivamente, con la temperatura como parámetro. Las energías de activación toman valores entre ϵ_2 y ϵ_3 y dependen fuertemente de la temperatura cuando las transiciones entre sitios tipo II y III están presentes. Los resultados del modelo concuerdan con las características principales de los espectros dieléctricos reportados por T. Ohgushi et al. para $\text{Ca}_x\text{Na}_{12-2x}\text{A}$, pero se requiere información complementaria para una comparación más detallada.

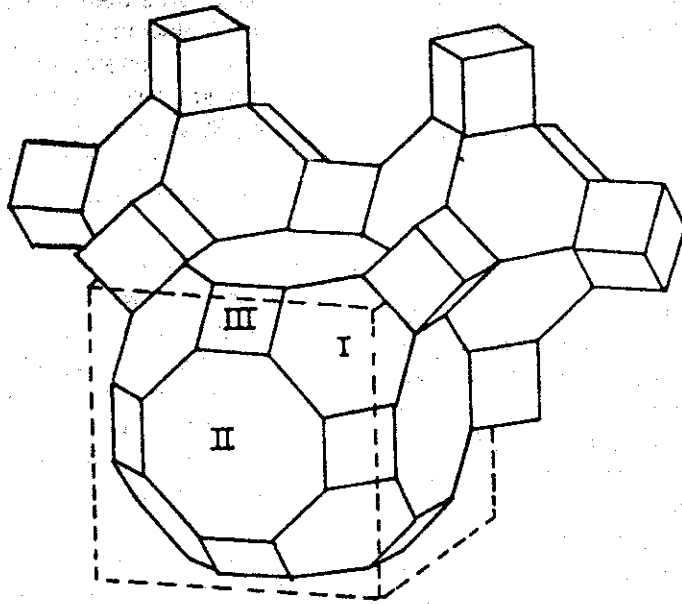


Figura 1. Esquema de la celda unitaria de la zeolita A.

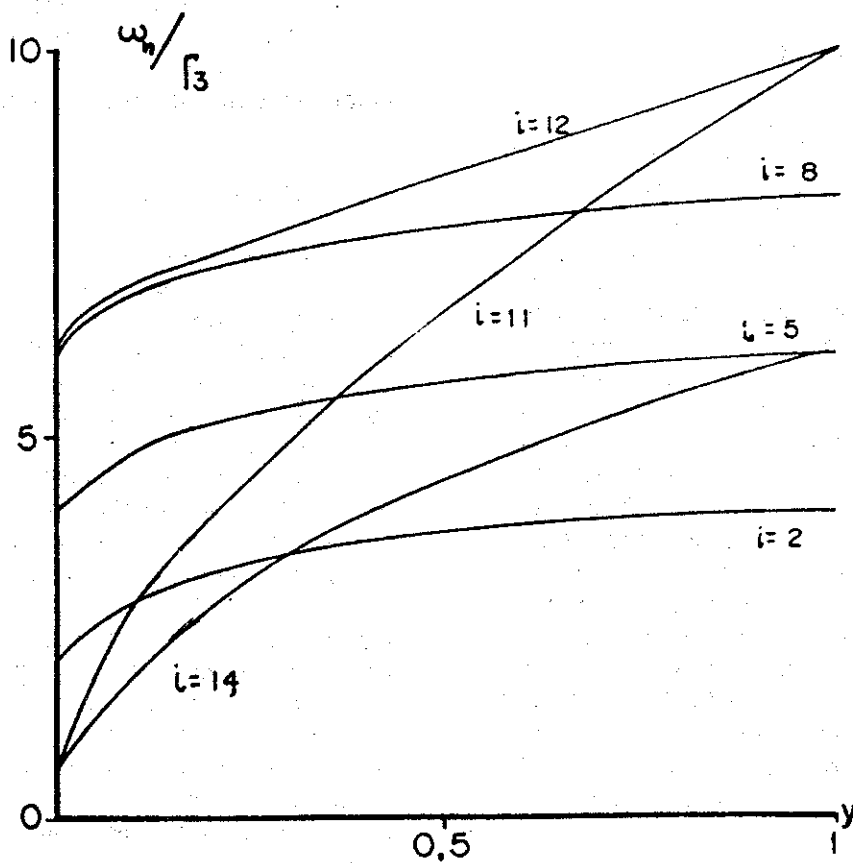


Figura 2. Frecuencias propias como función de y para $x=0$.

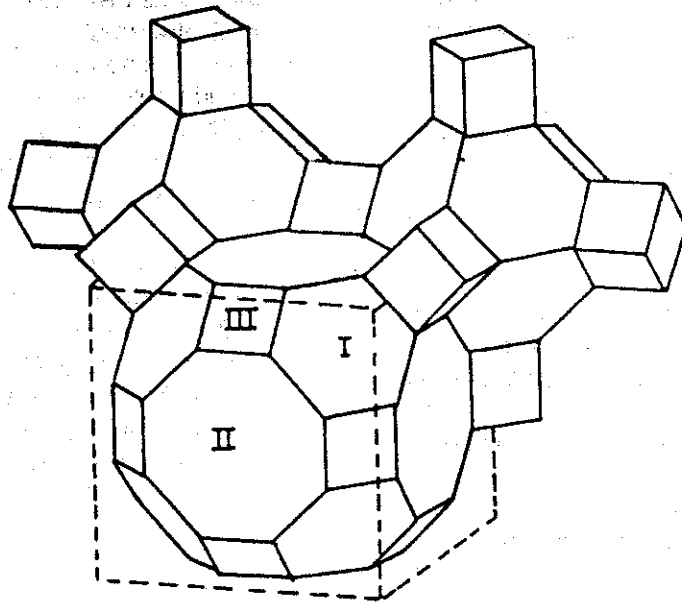


Figura 1. Esquema de la celda unitaria de la zeolita A.

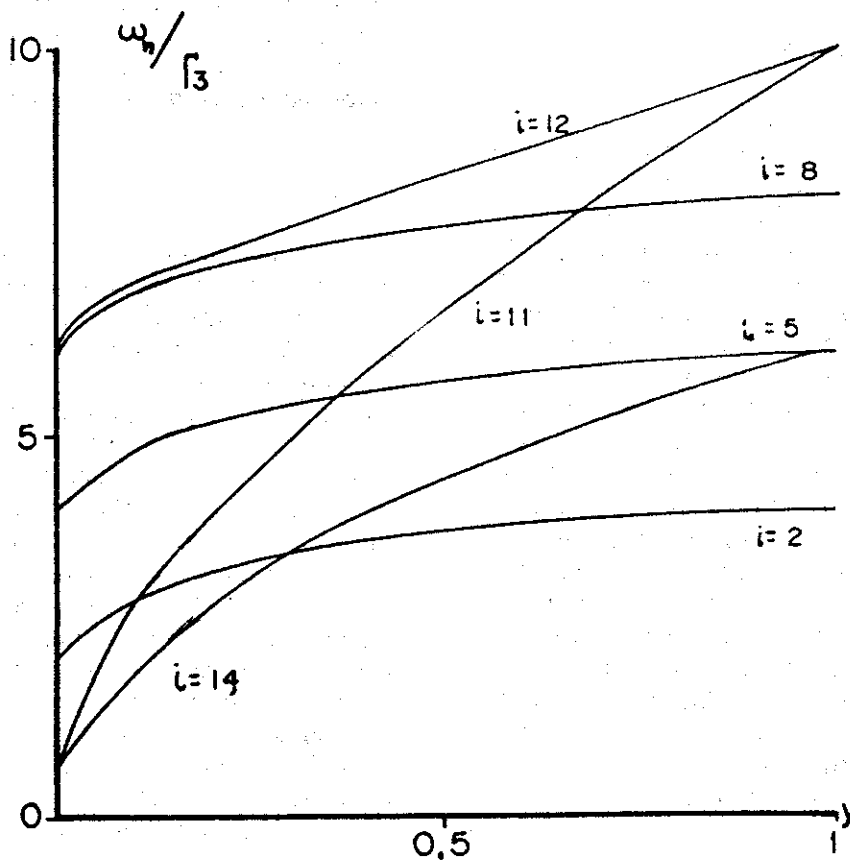


Figura 2. Frecuencias propias como función de y para $x=0$.

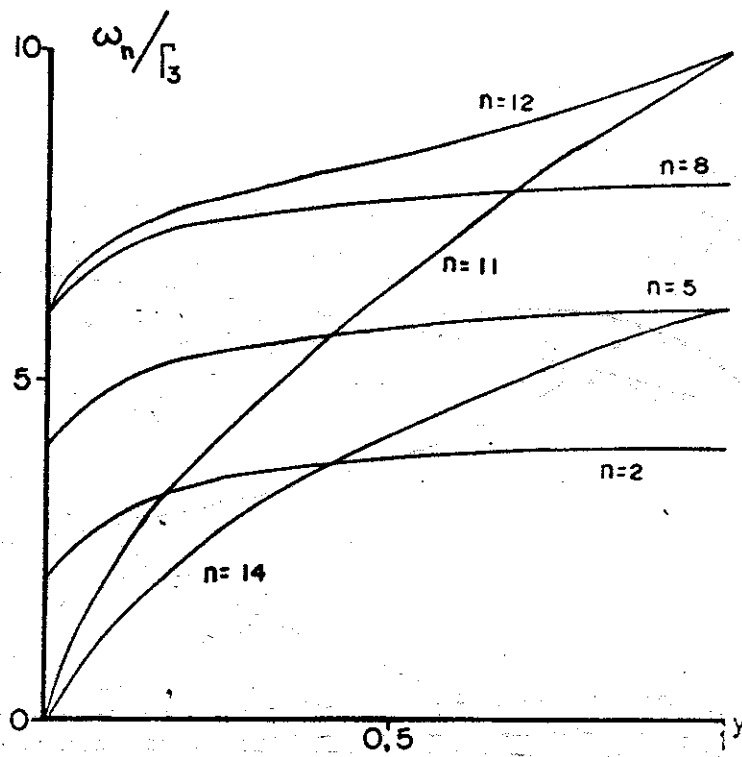


Figura 3. Frecuencias propias como función de y para $x=1$.

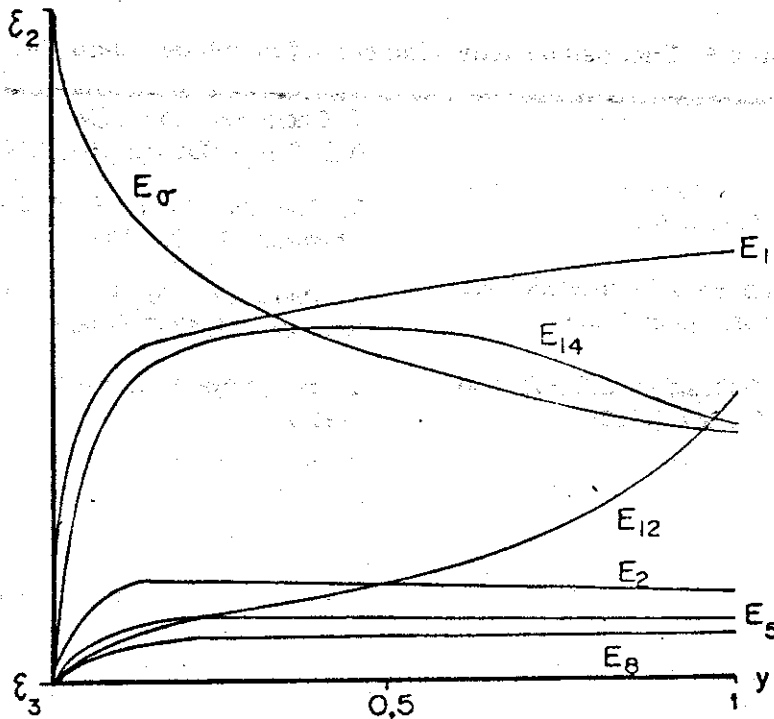


Figura 4. Energías de activación como función de y para $x=0$.

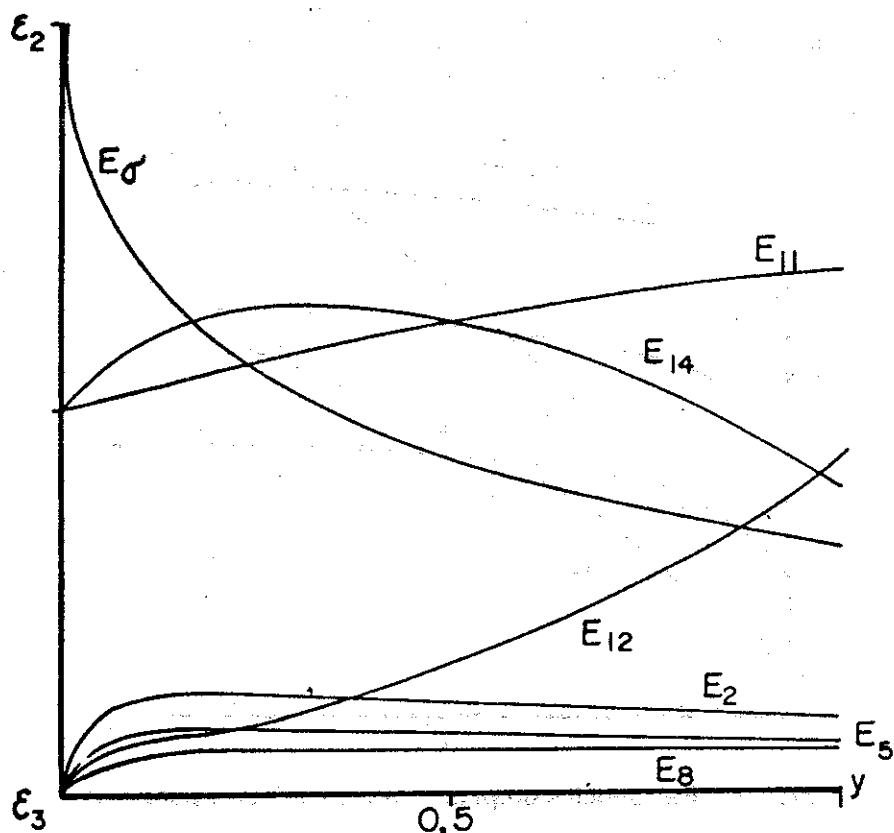


Figura 5 : Energías de activación como función de y para $x = 1$.

8. REFERENCIAS

D.W.Breck, Zeolite Molecular Sieves, (Wiley-Interscience, New York, 1974).

W. J. Mortier, Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites, (Butterworth, Washington, 1982).

P.Demonts, G.B.Suffritti, S.Quartieri, E.S.Fois and A.Gamba. J.Phys. Chem. 92, 867, (1988).

T. Ohgushi, K. Nonaka, M. Yoshida and T. Takaishi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2998, (1989).

T. Ohgushi and S. Sato, Journal of Solid State Chemistry, 87, 95, (1990).

T. Ohgushi, K. Nonaka, T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 1797, (1988).

G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids 3, 121, (1957).