

## ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL $\text{SiO}_2$ BAJO PRESIONES EN LA FASE $\beta$ -Q

Daniel A. PEDRINI<sup>(1)</sup> y Ricardo A. CASALI<sup>(1)</sup>

RESUMEN: En este trabajo se obtiene el módulo de bulk (B) del  $\text{SiO}_2$  en la fase cuarzo-alfa, mediante el código NFP-LMTO y la matriz de las compliancias. En la determinación de B, se trabajó siguiendo tres metodologías: (a) el volumen del cristal fue modificado manteniendo ejes primitivos y coordenadas atómicas internas sin relajar; (b) variando el volumen de la celda sin relajar los ejes primitivos y (c) relajando todas las coordenadas atómicas y ejes cristalográficos en forma simultánea. En el último caso es donde se obtiene valores con mejores acuerdos con el experimento. Asimismo las coordenadas teóricas internas de los átomos de Si y O mejoran valores previos calculados con el método PP-PW.

ABSTRACT: In this work we obtain the bulk modulus B of  $\text{SiO}_2$  in the  $\beta$  phase by means of calculations of the total energies using the NFP-LMTO code and the matrix of compliances. In the determination of B, we followed three methodologies: (a) the volume of the crystal was modified maintaining primitive axes and internal atomic coordinates without relaxation; (b) varying the volume of the cell without relaxing the primitive axes but allowing the relaxation of atomic coordinates, and (c) relaxing all the atomic coordinates and crystallographic axes simultaneously. In the last case, is where one obtains values in better agreements with experiment measurements. Also our calculated internal atomic coordinates of Si and O improves previous values calculated with the method PP-PW.

### INTRODUCCIÓN

La compleja estructura del  $\text{SiO}_2$  y la presencia de átomos de oxígeno hace especialmente dificultoso los estudios teóricos de primeros principios de este material. Con la ayuda de nuevos desarrollos de algoritmos rápidos para resolver la ecuación de Schrödinger para un electrón, varias formas del cristal  $\text{SiO}_2$  han sido exitosamente estudiadas en la década pasada, usando para ello métodos de basados en la teoría de pseudopotenciales, la teoría de la funcional de la densidad y ondas planas como conjunto de funciones de ondas base (Allan y Teter, 1990; Liu *et al.*, 1994).

El cuarzo es el material volumétrica y mecánicamente dominante en materiales usados en la industria de la construcción, por ejemplo el concreto y el hormigón. En este último, actúa como esqueleto estructural de relleno en el espacio entre los áridos gruesos. Por lo tanto, su caracterización elástica ayuda a conocer con más detalle las propiedades mecánicas de los materiales de construcción.

---

(1) Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura (UNNE).  
Av. Libertad 5470, (3400) Corrientes, Argentina.

Debido a su aplicación en cerámicas, vidrios industriales, fibras ópticas, microelectrónica y catálisis, el  $\text{SiO}_2$  ha sido uno de los materiales más extensamente estudiados. Por otra parte es uno de los materiales que más dificultades presenta para su estudio teórico. La principal dificultad se presenta debido a su compleja estructura. La sílice puede asumir varias formas diferentes. Entre estas las más comunes encontramos al cuarzo, la cristobalita, coesita y la estisovita. La característica común prominente de estas estructuras es el compartir las esquinas de unidades tetraédricas de Silicio constituida por un átomo de silicio y sus cuatro átomos vecinos más cercanos de oxígeno. Una excepción es la estisovita en la cual un silicio es seis veces coordinado con oxígenos arreglados en un octaedro distorsionado. Esta estructura tiene una pequeña diferencia debido principalmente en la manera en el cual las unidades tetraédricas se conectan. La segunda dificultad es debido a la presencia de átomos de Oxígeno. Es sabido que la primera fila de elementos no metálicos (ej. oxígeno) y la primer fila de elementos metálicos de transición son especies problemáticas en el esquema de pseudopotenciales conservadores de la norma. En los cálculos con pseudopotenciales, la carencia correspondiente a los estados de base, para la cancelación de las funciones de onda de los electrones de valencia (ej. los electrones 2p del oxígeno), da como resultado un potencial relativamente "duro", que tiene que ser generado y descrito por un gran número de funciones bases de ondas planas. A causa de esta dificultad solamente unas pocas estructuras cristalinas del  $\text{SiO}_2$  han sido investigadas con técnicas de primeros principios. Esta compleja situación de vinculación en sílice, con mezcla de iones e interacciones covalentes, hablan de la necesidad de un tratamiento *ab-initio*, de ser posible usando otros códigos alternativos, basados en orbitales localizados.

La estabilidad relativa, la ecuación de estado y la dependencia estructural de los parámetros de presión de las formas polimorfas del  $\text{SiO}_2$  han sido calculadas por F. Liu en 1994 (Liu *et al.*, 1994) usando el método teórico de primeros principios basado en la DFT, pseudopotenciales "ultra-soft" de Vanderbilt (Vanderbilt, 1985) para describir el oxígeno y ondas Planas (PP-PW) y han permitido obtener una buena descripción del sistema al compararse con los resultados experimentales disponibles.

A presión y temperatura ambientes, la fase más estable del  $\text{SiO}_2$ , es la denominada cuarzo-alfa ( $\alpha$ -Q). Las propiedades mecánicas y densidades de las distintas fases del  $\text{SiO}_2$ , varían apreciablemente con la simetría. Existe una amplia diferencia en la derivada segunda de la energía total con respecto al volumen (que a su vez determina el módulo de bulk) cerca del equilibrio de cada una de ellas (ver Fig. 1 en Liu *et al.*, 1994). Para hallar la fase más estable, es necesario apreciar *ab-initio* diferencias de energías totales por molécula por debajo del 0.1 eV (aprox. 10 mRyd). A pesar de lo dificultoso del estudio y la precisión extrema necesaria, el cálculo coincidió con la experiencia, al predecir que -entre siete fases estudiadas- la fase  $\alpha$ -Q era la de más baja energía, o sea, la más estable, dando a su vez un módulo de bulk en acuerdo con la experiencia.

En este trabajo, presentamos un estudio alternativo usando orbitales localizados. Mediante el esquema *New-Full-Potential-Linear-Muffin-Tin-Orbitals* (NFP-LMTO, Methfessel *et al.*, 2000). Se determinaron *ab-initio* los parámetros estructurales de la fase  $\alpha$ -Cuarzo y su dependencia con la presión a partir de la ecuación de estado. Además, hemos hecho uso de la teoría de la elasticidad para calcular el módulo de bulk

a partir de datos así como de valores de constantes elásticas determinadas experimentalmente. El método NFP-LMTO es un código basado en la teoría de la funcional de la densidad (DFT), en donde las funciones de onda son descritas por medio de una base localizada constituida por funciones Hankel suavizadas, así denominadas por estar dichas funciones Hankel (usadas en métodos previos LMTO) "augmentadas" por medio de un conjunto de funciones gaussianas usadas en la descripción de la región que incluye al *core*. De esta manera se evitan las singularidades características de las funciones Hankel en el origen de las coordenadas centradas en un átomo y a su vez reducir el esfuerzo de los cálculos de diversas integrales de uno y dos centros (Methfessel *et al.*, 2000).

### CONSIDERACIONES TEÓRICAS

#### Determinación de parámetros estructurales: Coordenadas atómicas

La celda  $\sqrt{3}$ -Q tiene el Grupo de Simetría P3<sub>2</sub> 21I. La celda unitaria primitiva contiene nueve átomos, tres de Si y seis de O. Para un dado volumen, existen seis parámetros que determinan la estructura: los parámetros de red "a" y "c" y los parámetros internos "U", "x", "y" y "z". El término "T" representa el tercio de la celda (T = 1/3). Bajo estas condiciones podemos expresar las coordenadas atómicas de los nueve átomos de la celda en función de los vectores de red primitivos de la red hexagonal:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= (1,0,0)a \\ \vec{a}_2 &= (0.5, \sqrt{3}/2, 0)a \\ \vec{a}_3 &= (0,0,CBYA)a \end{aligned}$$

aquí CBYA es igual a la relación c/a

**Tabla 1:** Parámetros estructurales internos de los nueve átomos de la celda en función de los vectores de red primitivos.

Atomo	$\vec{a}_1$	$\vec{a}_2$	$\vec{a}_3$
Si (1)	-U	-U	T
Si (2)	U	0	0
Si (3)	0	U	2*T
O (1)	X	Y	Z
O (2)	Y-X	-X	Z+T
O (3)	-Y	X-Y	Z+2*T
O (4)	X-Y	-Y	-Z
O (5)	Y	X	2*T-Z
O (6)	-X	Y-X	T-Z

### Determinación de las coordenadas internas de los átomos S (1), O (1)

Si<sub>1</sub> (-U; -U; T)

O<sub>1</sub> (x; y; z)

Parámetros del silicio

$$?_{Si} \quad ? \quad ? U a_1 \quad ? U a_2 \quad ? T a_3$$

$$\frac{?_{Si}}{a} \quad ? \quad ? U(1,0,0) \quad ? U(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0) \quad ? T(0,0, CBYA) \quad ? \quad ? U_i \quad ? \frac{1}{2} U_i \quad ? \frac{\sqrt{3}}{2} U_j \quad ? T CBYA_k \quad ?$$

$$? \quad ? \frac{U}{2} i \quad ? \frac{\sqrt{3}}{2} U_j \quad ? T CBYA_k$$

El valor de U es elegido como inicio para el cálculo autoconsistente, cerca del mínimo de energía, y puede ser calculado a partir de las anteriores ecuaciones:

$$\frac{? U}{2} \quad ? \quad ? 0,2314$$

$$\frac{? U \sqrt{3}}{2} \quad ? \quad ? 0,4007$$

$$? \quad U = 0,4628$$

Parámetros del oxígeno:

$$?_O \quad ? \quad ? X a_i \quad ? Y a_j \quad ? Z a_3$$

$$\text{entonces } \frac{?_{Si}}{a} \quad ? \quad ? X(1,0,0) \quad ? Y(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0) \quad ? Z(0,0, CBYA) \quad ? \quad ? X_i \quad ? \frac{1}{2} Y_i \quad ? \frac{\sqrt{3}}{2} Y_j \quad ? Z CBYA_k \quad ?$$

De forma análoga, los parámetros X, Y, Z de partida para el O(1) están dados por:

$$X \quad ? \quad \frac{Y}{2} \quad ? \quad 0,2687 \quad ? \quad X = 0,4088$$

$$\frac{Y \sqrt{3}}{2} \quad ? \quad 0,2428 \quad ? \quad Y = 0,2804$$

$$1,1246 \quad Z = 0,1236 \quad ? \quad Z = 0,1099$$

### **Detalles del cálculo con el NFP-LMTO**

Después de varias pruebas, el número de pasos autoconsistentes convergido en energías fue fijado en ochenta (80). Este gran número de pasos se debe a la necesaria relajación de los átomos de la celda, que es, en este compuesto, lento. Los programas usados durante los cálculos autoconsistentes del NFP-LMTO fueron tres (3): El

primero determina la estructura electrónica de los átomos constituyentes (NFA); luego el programa NQP determina los puntos especiales  $k$  del espacio recíproco y verifica la geometría de la celda de acuerdo a las operaciones de simetrías impuestas y por último el NFP que resuelve el problema autoconsistente y aplica una dinámica de red de los átomos que consiste en hallar la solución de las ecuaciones de movimientos atómicos incluyendo amortiguamiento viscoso. En el presente caso no se usó la polarización del spin. La parametrización usada para la densidad de energía de intercambio y correlación corresponde a Hedín-Lundqvist. Para un dado un volumen, 6 parámetros tienen que ser determinados, a saber, parámetros de red " $a$ " y " $c$ " (o  $c/a$ ) y los parámetros internos ( $u,x,y,z$ ). El cálculo es realizado en 4 puntos especiales  $k$  del espacio recíproco, los que fueron suficientes para obtener energías totales convergidas en unos pocos mRyd/átomo.

## RESULTADOS

Una estimación gruesa fue realizada calculando el modulo de Bulk cambiando el volumen, manteniendo fijas la relación  $c/a$  y las coordenadas atómicas. El valor  $B$  calculado es de 48.3 GPa. Este valor excede en gran manera los valores experimentales, ubicados en el rango 34-37 GPa. En el segundo intento, se relajaron las coordenadas atómicas, aunque manteniendo la relación  $c/a$  experimental. Se determinó el valor de  $B=40$  GPa. Nuevamente, este resultado no es satisfactorio, por ubicarse entre 3 y 6 GPa del rango experimental.

Por último, las coordenadas internas de equilibrio, constante de red de equilibrio y módulo de Bulk fueron calculados mediante la minimización total de los parámetros estructurales. Los resultados son mostrados en la Tabla II. El acuerdo entre la teoría y los experimentos son buenos para los parámetros estructurales y su dependencia con la presión. Si bien las constantes  $a=4.831$  Å y  $c=5.38$  Å son 1.7 y 0.5% menores a los valores experimentales, este comportamiento (denominado over-binding) es esperable y típico en cálculos usando la teoría DFT. Debemos resaltar que las bases usadas en Si y oxígeno son optimizadas y chequeadas extensivamente para que las energías totales estén convergidas en unos pocos mRyd/átomo, siguiendo la metodología de la Ref. 7. Por otra parte, debemos resaltar la mejora en la estimación de las coordenadas atómicas internas relativas halladas con el NFP-LMTO, (calculadas tomando valores experimentales de  $a$  y  $c$ , como en Liu *et al.*, 1994), respecto a cálculos previos mediante el PP-PW (Liu *et al.*, *op cit.*). Hemos mejorado apreciablemente la estimación de las coordenadas Si( $u$ ), O( $y$ ), O( $z$ ), mientras que no se ha verificado substancial mejora en la estimación de O( $x$ ). Así como en Liu *et al.* (*op cit.*), todas las coordenadas atómicas internas varían casi linealmente con las variaciones del volumen. Las constantes de red " $a$ " y " $c$ " decrecen monótonamente cuando el volumen decrece (o la presión aumenta) con un cambio levemente más rápido en " $a$ ", indicando un pequeño incremento en  $c/a$  con la presión. No se reporta el detalle de este comportamiento aquí. En lo que sigue nos concentraremos en la determinación del módulo de bulk usando para ello la teoría de la elasticidad.

**Tabla 2:** Parámetros estructurales y módulos de bulk experimentales y teóricos del SiO<sub>2</sub> cuarzo-alfa. Observar que las coordenadas fraccionales atómicas están calculadas (como en Liu *et al.*, 1994) en las constantes de red *a* y *c* experimentales. Los errores se refieren a la comparación de los valores teóricos respecto a los valores experimentales en Levien *et al.* (1980).

Parámetros	Experimental	NFP-LMTO	Error (%)	PP-PW <sup>d)</sup>	Error (%)	Otras teorías
a (Å)	4,9160 <sup>a</sup>	4,831	-1.7	4,8756	-0,82	4,9134 <sup>b</sup>
c (Å)	5,4054 <sup>a</sup>	5,38	-0.5	5,4052	-0,004	5,4052 <sup>b</sup>
Si (u)	0,4697 <sup>a</sup>	0,4684 <sup>e)</sup>	-0,28	0,4654	-0,92	0,4638 <sup>b</sup>
O (x)	0,4135 <sup>a</sup>	0,4127 <sup>e)</sup>	-0,2	0,4125	-0,24	0,4081 <sup>b</sup>
O (y)	0,2669 <sup>a</sup>	0,2697 <sup>e)</sup>	1,1	0,2745	2,84	0,2758 <sup>b</sup>
O (z)	0,1191 <sup>a</sup>	0,1171 <sup>e)</sup>	-1,67	0,1143	-4,03	0,1215 <sup>b</sup>
B <sub>0</sub> (Mbar)	? 0,34-0,37 <sup>b</sup>	0,34	-	0,37		0,38 <sup>d</sup>
B <sub>0</sub> <sup>c</sup>	? 5 – 6 <sup>b</sup>			4,3		3,9 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Referencia 3.

<sup>b</sup> Referencia 1.

<sup>c</sup> Referencias 3-4.

<sup>d</sup> Referencia 2.

<sup>e</sup> Este trabajo, calculados para a = 4.9160 Å y c = 5.4054 Å, respectivamente.-

<sup>f</sup> Referencia 5.

### Detalle de la determinación *ab-initio* del módulo de bulk del SiO<sub>2</sub> ? -Q

La minimización de la energía total de la red es determinada calculando su dependencia a distintos valores del parámetro de red *a* y *c*. El procedimiento fue el siguiente: dado un valor fijo *a<sub>i</sub>*, se tomaron cinco valores de *c<sub>j</sub>*. Se calcularon valores de energía de Harris EH (energía total por unidad de volumen) de la celda en un total 35 pares (*a<sub>i</sub>*, *c<sub>j</sub>*). Estos EH(*a<sub>i</sub>*, *c<sub>j</sub>*) fueron ajustados numéricamente utilizando el método de cuadrados mínimos, a una ecuación bi-cuadrática, que describe a dicha superficie, obteniéndose:

$$EH = -0.366712 - 0.0590058 c_1 + 9.1294 a_0^2 + 0.030182 c_2 + 10.1444 a_0^2 \quad (\text{Ryd/au}^3) \quad (2)$$

luego si hacemos:

$EH = -0.366712 \text{ (Ryd/au}^3\text{)}, c_0 = 10.1444 \text{ a.u.}$

$c_1 = 0.0590058 \text{ (au/Ryd)}, c_2 = 0.030182 \text{ (au/Ryd)}$

$a_0 = 9.1294 \text{ (Ryd/au}^2\text{)}$

La ecuación (2) se puede re-escribir de la siguiente manera:

$$F = c_1 \cdot a_0^2 \cdot u_{aa}^2 + c_2 \cdot c_0^2 \cdot u_{cc}^2$$

El segundo término del segundo miembro de (2) multiplicó y dividió por "a<sub>0</sub>" y al tercer miembro se multiplicó y dividió por "c<sub>0</sub>", obteniéndose finalmente

$$F = c_1 \cdot a_0^2 \cdot u_{aa}^2 + c_2 \cdot c_0^2 \cdot u_{cc}^2$$

En esta última ecuación, el primer término contiene la contribución de la compresión/expansión de los ejes **a** y **b**, ejes de longitud idéntica en el presente caso, aun bajo presiones. Siendo **u<sub>aa</sub>** y **u<sub>bb</sub>** las variaciones relativas de los ejes dichos ejes (que son idénticas por ser **a=b**), desdoblando esta contribución en dos partes iguales y llamando a **D** la energía libre elástica por unidad de volumen **F** (Landau y Lifshitz, 1969), se puede escribir dicha energía en el régimen elástico lineal de la siguiente manera:

$$F = \frac{c_1}{2} a_0^2 u_{aa}^2 + c_2 \cdot c_0^2 \cdot u_{cc}^2 + \frac{c_1}{2} b_0^2 \cdot u_{bb}^2 \text{ (Ryd/au}^3\text{)} \text{ (Por simetría, los ejes a y b son iguales).}$$

Es sabido que las componentes del tensor de las tensiones se pueden escribir como las derivadas de la energía libre por unidad de volumen **F** respecto al tensor de las tensiones **u<sub>ik</sub>**:

$$\frac{\partial F}{\partial u_{ik}} = u_{ik}, \text{ entonces } \frac{\partial F}{\partial u_{aa}} = c_1 \cdot a_0^2 \cdot u_{aa} \quad u_{cc} = \frac{c_1}{2c_2} \cdot \frac{a_0^2}{c_0^2} \cdot u_{aa}$$

$$F = c_1 \cdot a_0^2 \cdot u_{aa}^2 + c_2 \cdot c_0^2 \cdot \frac{c_1}{2c_2} \cdot \frac{a_0^2}{c_0^2} \cdot u_{aa}^2 \quad F = c_1 \cdot a_0^2 \cdot u_{aa}^2 + c_2 \cdot c_0^2 \cdot \frac{c_1}{4c_2} \cdot \frac{a_0^4}{c_0^4} \cdot u_{aa}^2 \quad (3)$$

$$F = 3B u_{aa}^2 \quad (4)$$

donde **B** es el Módulo de Bulk.

Si **u<sub>aa</sub>** = **u<sub>cc</sub>** (Presión hidrostática)

$$c_1 a_0^2 u_{aa}^2 + 2c_2 c_0^2 u_{cc}^2 = u_{cc} = \frac{c_1}{2c_2} \cdot \frac{a_0^2}{c_0^2} u_{aa} \quad (5)$$

Reemplazando (5) en (4) se obtiene finalmente el valor **B = 2.2889 (mRyd/au<sup>3</sup>) = 33,814 GPa**. De acuerdo a estas ecuaciones, el valor **c/a** en el equilibrio resultó igual a 1.111, (**c/a<sub>exp</sub>**=1.10, ref. 3) mientras que las deformaciones relativas (5) bajo presiones

hidrostáticas resultan ser proporcionales al cuadrado de este valor, 1.2347. Se debe resaltar que estos valores son cercanos al equilibrio, y de ninguna manera representarían lo que ocurre bajo altas presiones. En ese caso, debería tenerse en cuenta, además, que existe una transición de fase experimental de la fase  $\beta$ -Q a la fase coesita, a los 1,8 GPa, aproximadamente.

### Determinación del Módulo de Bulk a partir de la matriz de las compliancias del cristal

El tensor de las deformaciones  $u$  en función de la matriz de las compliancias  $S$  y el tensor de las tensiones  $\sigma$  se escribe en forma sintética como:

$$u = S \cdot \sigma$$

Que se expande matricialmente en:

$$\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \\ u_5 \\ u_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & S_{14} & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ S_{14} & S_{14} & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & S_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (6)$$

Donde  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  son los esfuerzos uniaxiales y  $\sigma_4, \sigma_5, \sigma_6$  los de corte. Desarrollando (6) se obtiene las componentes de tensor de deformaciones, en función de las tensiones y las compliancias:

$$\begin{aligned} u_1 &= S_{11}\sigma_1 + S_{12}\sigma_2 + S_{13}\sigma_3 + S_{14}\sigma_4 \\ u_2 &= S_{12}\sigma_1 + S_{11}\sigma_2 + S_{13}\sigma_3 + S_{14}\sigma_4 \\ u_3 &= S_{13}\sigma_1 + S_{13}\sigma_2 + S_{33}\sigma_3 \\ u_4 &= S_{14}\sigma_1 + S_{14}\sigma_2 + S_{44}\sigma_4 \\ u_5 &= S_{44}\sigma_5 + S_{14}\sigma_6 \\ u_6 &= 2(S_{11} - S_{12})\sigma_6 \end{aligned} \quad (7)$$

Si el sistema está sometido a una compresión hidrostática,  $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$  y  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma$ :

$$\begin{aligned} u_1 &= S_{11}\sigma + S_{12}\sigma + S_{13}\sigma & u_1 &= (S_{11} + S_{12} + S_{13})\sigma \\ u_2 &= S_{12}\sigma + S_{11}\sigma + S_{13}\sigma & u_2 &= (S_{12} + S_{11} + S_{13})\sigma \end{aligned} \quad (8)$$



$$\begin{aligned} u_3 &= S_{13} \sigma_1 + S_{13} \sigma_2 + S_{33} \sigma_3 \\ u_4 &= S_{14} \sigma_1 + S_{14} \sigma_2 \end{aligned} \quad \begin{aligned} u_3 &= (2S_{13} + S_{33}) \sigma \\ u_4 &= 0 \end{aligned}$$

Sumando los términos  $u_i$  de (8) se obtiene:  $u = (2S_{11} + 2S_{12} + 4S_{13} + S_{33}) \sigma$  (9)

Como el módulo de Bulk se define como  $B = V \frac{dP}{dV}$  (10)

(donde P=compresión hidrostática)

Como  $P = \frac{1}{3} \text{tr}(\boldsymbol{\sigma})$  y el término (que es la traza de  $\boldsymbol{u}$ )

$$\frac{dV}{V} = u_1 + u_2 + u_3 + u_{xx} + u_{yy} + u_{zz} \quad (11)$$

Reemplazando (9) y (11) en (10) obtenemos el Módulo de Bulk en función de las constantes  $S_{ij}$ .

$$B = \frac{1}{2(S_{11} + S_{12}) + 4S_{13} + S_{33}} \quad (12)$$

Las propiedades elásticas experimentales halladas en la bibliografía usualmente están dados en función de las constantes de rigidez elásticas  $C_{ij}$ , y cuyos valores son aquí utilizados para obtener las  $S_{ij}$  mediante la inversa de la matriz de las  $C_{ij}$ :  $\mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}$ . Las constantes experimentales  $C_{ij}$  utilizadas, en unidades de GPa son (Van Beest *et al.*, 1990):

$$\begin{aligned} C_{11} &= 86,8 \\ C_{12} &= 7,0 \\ C_{13} &= 19,1 \\ C_{14} &= -18,0 \\ C_{33} &= 105,8 \\ C_{44} &= 58,2 \end{aligned}$$

Con estos datos y teniendo en cuenta (6), (7), (8), (9), (10) y (11) se halla (12). El valor hallado de  $B$  (a partir de estos datos experimentales) es de 33,2 GPa. Debemos recordar que el valor obtenido aplicando el método NFP-LMTO fue de 33,814 GPa con lo que el error en comparación con el obtenido por datos experimentales provenientes de la determinación de constantes elásticas, es del 1,9% lo cual, en la determinación teórica de propiedades elásticas, se puede considerar un muy buen resultado.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se evalúa -por primera vez a de acuerdo a nuestro conocimiento- la capacidad del NFP-LMTO de predecir el comportamiento estructural de cristales de SiO<sub>2</sub> en la fase  $\beta$ -Q bajo presiones. Debido a la complejidad de las interacciones interatómicas Si-O-Si, de las tres metodologías seguidas para hallar B,

sólo en la última de ellas (la que relaja todas las coordenadas atómicas y ejes cristalográficos en forma simultánea) se obtienen valores con muy buen acuerdo con el experimento. Recordemos que el valor obtenido aplicando nuestro método NFP-LMTO es de  $B = 33,8$  GPa, el cual da un error comparativo respecto a datos experimentales aquí estimados mediante la teoría de la elasticidad del orden del 2%, que para un cálculo ab-initio sobre una compleja estructura como la presente y en la estimación de propiedades estructurales, indica un excelente resultado. Asimismo las coordenadas internas teóricas de los átomos del Si y O halladas mediante el NFP-LMTO, mejoran valores previos calculados con el método PP-PW. Esto constituye un aval a la precisión del método en óxidos covalentes, como el  $SiO_2$ . Deseamos resaltar, finalmente, el valor didáctico de este trabajo, desarrollado como parte del trabajo final de Licenciatura en Ciencias Físicas de la Facena-UNNE por D.A. Pedrini, el cual permitió acumular una importante experiencia en Física Teórica de Sólidos, combinando la teoría de elasticidad tradicional y un método de primeros principios, para resolver estructuras de cristales que van más allá de las simples simetrías cúbicas, como por ej. Si estructura diamante (semiconductor covalente) y Al-fcc (metal), materiales también estudiadas con el NFP-LMTO en el transcurso de dicho trabajo final.

#### BIBLIOGRAFÍA

- ALLAN, D.C. & M.P. TETER, 1990. *Phys. Rev. Lett.* 59, 1136 (1987); *ibid. J. Am. Ceram. Soc.*, 73: 3274.
- BOTT, E.; M. METHFESSEL; W. KRABS & P.C. SCHMIDT, 1998. *Journal of Math. Phys.*, 39: 3393.
- CHELIKOWSKY, J.R.; N. TROULLIER; J.L. MARTINS & H.E. KING JR., 1991. *Phys. Rev.* B41: 489.
- CHELIKOWSKY, J.R.; H.E. KING JR.; N. TROULLIER; J.L. MARTINS & J. GLINNE MANN, 1990. *Phys. Rev. Lett.* 65: 3309.
- HAZEM, R.M.; L.W. FINGER; R.J. HEMLEY & H.K. MAO, 1989. *Solid State Commun.*, 72: 507.
- METHFESSEL, M.; M. van SCHILFGAARDE & R.A. CASALI, 2000. A full-potential LMTO method based on smooth Hankel functions. In: H. Dreyse (ed.): *Electronic Structure and Physical Properties of Solids: The Uses of the LMTO Method, Lecture Notes in Physics*, 535. Springer-Verlag, Berlin.
- NYE, J.F., 1969. *Physical Properties of Crystals. Their representation by tensors and matrices*. Ed. Oxford University Press, 5<sup>th</sup>. Ed.
- LANDAU, L.D. & E.M. LIFSHITZ, 1969. *Teoría de la Elasticidad, Curso de Física Teórica, Volumen 7*. Ed. Reverté.
- LEVIEN, L.; C.T. PREWITT & D.J. WEIDNER, 1980. *Am. Mineralog.*, 65: 920.
- LIU, F; S.H. GAROFALINI; D. KING-SMITH & D. VANDERBILT, 1994. *Phys. Rev.*, B 49: 12528-12534.
- VAN BEEST, B.W.H.; G.J. KRAMER, & R.A. VAN SANTEN, 1990. *Phys. Rev. Lett.*, 64: 1955.
- VANDERBILT, D., 1985. *Phys. Rev.*, B 32: 8412.

*Recibido/Received/:* 07-Jun-05  
*Aceptado/Accepted/:* 26-Ago-06