

SiO₂ FASE RUTILO: ESTUDIO AB-INITIO DE LA TRANSICION A LA FASE CaCl₂ POR EFECTOS DE LA PRESION Y PROPIEDADES TERMODINAMICAS BAJO PRESION Y TEMPERATURA.

Lucy A. VALDEZ y Ricardo A. CASALI⁽¹⁾

RESUMEN: En el presente trabajo se exponen los resultados alcanzados mediante el código ab-initio SIESTA, en el estudio de la transición de fase del SiO₂ desde la simetría rutilo (tetragonal) a la simetría CaCl₂ (ortorrómbica), analizando la variación de los fonones con la presión hidrostática aplicada al sistema. Asimismo se incluye el cálculo de la capacidad calorífica y del parámetro de Grüneisen en función de la temperatura y la presión del policristal de SiO₂, aplicando la aproximación cuasiarmónica de Debye mediante el código GIBBS. A nuestro conocimiento, esta estructura es analizada con estos códigos por primera vez y provee una guía para futuros cálculos en SiO₂ a muy altas presiones y temperaturas, condiciones de gran interés geológico.

ABSTRACT: In the present work we show the results achieved when the SIESTA code is applied to the study of SiO₂'s phase transition induced by pressures, between the rutilo's phase (tetragonal) and the CaCl₂'s phase (orthorhombic), by analyzing the changes in the crystal vibrational modes (phonons) when it is subjected to target hydrostatic pressures. Also, we include the calculation of the heat capacity and the polycrystal Grüneisen parameter by applying the Debye's quasi-harmonic approximation with the GIBBS code. To our knowledge, this structure is analyzed with these codes for the first time and provides a guide into future SiO₂ calculations at very high pressures and temperatures, conditions of great interest in geology.

Palabras claves: transición de fase, SiO₂-rutilo, fonones, SIESTA, GIBBS.

Key words: phase transition, SiO₂-rutilo, phonons, SIESTA, GIBBS.

INTRODUCCIÓN

El SiO₂ (sílice) es un compuesto cristalino que puede cambiar su estructura bajo presiones y temperaturas. Su fase fundamental es el α -Quartz (α -Q) y es la más probable encontrada en condiciones normales de presión y temperatura. Bajo presiones, α -Q transiciona a coesita (3 GPa) y rutilo (10 GPa). Esta última está presente en el manto terrestre en coexistencia con silicatos. Esta fase no sólo fue sintetizada, sino también hallada, en la superficie terrestre, en coexistencia con la fase coesita areniscas del cráter del meteorito de Arizona, EEUU (Baosheng *et al.*, 1996). Estudios cristalográficos (difracción de rayos X) muestran que la fase rutilo tiene grupo espacial P4/mnm con parámetros de celda $a = 4.1790 \text{ \AA}$, $c = 2.6649 \text{ \AA}$. El átomo de Si está coordinado por seis átomos de Oxígeno, a diferencia de cuatro en las fases de bajas presiones. La fase rutilo posee una densidad de 4287 Kg/m^3 , la cual excede a la densidad de las fases α -Quartz y coesita en 60 y 46% respectivamente.

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

Debido a su importancia tecnológica por sus aplicaciones en informática, puesto que se lo emplea para la fabricación de compuertas dieléctricas de dispositivos CMOS usados en microchips, el SiO₂ constituye uno de los sistemas cristalinos más estudiados en décadas pasadas (Weidner, 1982; Tsuchida *et al.*, 1989; Liu *et al.*, 1994). Aunque está bien caracterizado y se dispone de una amplia información acerca del mismo, su estudio a muy altas presiones, en condiciones de interés geológico, es incompleto. El estudio experimental de las posibles transiciones de fase a presiones del orden de los 100 GPa es costoso y se requiere de un montaje extremadamente preciso de los instrumentos (Jacobsen *et al.*, 2008; Feng *et al.*, 2010). Esto motiva la búsqueda de un método alternativo, teórico ab-initio, para predecir su comportamiento en condiciones no accesibles a través del experimento. Este estudio, por tanto permite evaluar la herramienta teórica disponible para tal fin, estudiando el compuesto en condiciones de presión (< 100 GPa) de la cual se dispone información experimental confiable.

Si bien las transiciones de fase estructurales de primer orden (por debajo de los 20 GPa) son caracterizadas mediante el estudio de la entalpía, las de segundo orden pueden ser realizadas mediante el estudio de los modos normales de vibración de la red cristalina del SiO₂ con la presión. La presión de transición es aquella a la cual el cristal cambia de simetría y las frecuencias vibracionales (aunque difieran sus dependencias con la presión) de ambas fases se igualan. Esto, junto con un análisis de sus propiedades termodinámicas permitiría simular lo que ocurre en el manto terrestre en condiciones de altas presiones y temperaturas, y realizar predicciones acerca de su estabilidad estructural, propiedades termodinámicas y electrónicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó el código de cálculo SIESTA (Spanish Initiative of Electronic Structure for Thousand of Atoms) (Soler *et al.*, 2002) desarrollado para estudiar, mediante orbitales atómicos (bases localizadas), sistemas con grandes números de átomos. Se emplearon pseudopotenciales conservadores de la norma tipo Troullier-Martins (Troullier *et al.*, 1991), proyectores Kleinman-Bylander (Kleinman *et al.*, 1982), aproximación LDA para la Teoría de la Funcional de la Densidad (Parr *et al.*, 1989) y la aproximación adiabática para el cálculo de fonones (Karki *et al.*, 1997).

Para el análisis se consideró el SiO₂ en su fase rutilo y CaCl₂, la primera de ellas puede verse en la Fig. 1.

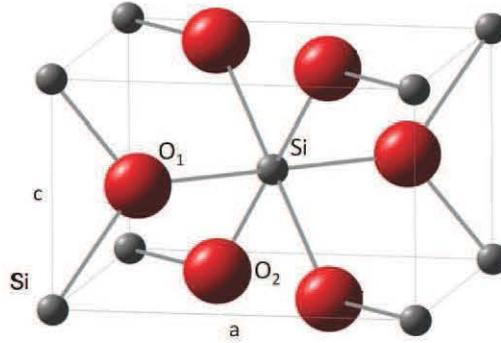


Fig. 1: Estructura cristalina del SiO₂ fase rutilo.

A partir de la resolución de las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham, se calculó la energía total del sistema electrónico E_t , tanto a presión cero como para un conjunto de presiones hidrostáticas aplicadas P_v , en cada caso se varió el volumen, se optimizaron los parámetros de red y las coordenadas atómicas.

Para cada P_v , se estudiaron las frecuencias de los modos normales de vibración mediante el método de fonón congelado, calculando con el código SIESTA la matriz de las constantes de fuerzas interatómicas en la celda primitiva, mediante un conjunto de desplazamientos atómicos prefijados entre 0.04 a 0.08 u.a. en las direcciones $\pm x$, $\pm y$ y $\pm z$. Luego, a partir del código VIBRATOR (Soler *et al.*, 2002), se invierte y diagonaliza la matriz dinámica D , que para el centro de zona $k=0 \equiv \Gamma$ queda definida:

$$D_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \frac{F_{i\alpha}}{d} \quad (1)$$

Siendo $F_{i\alpha}$ la fuerza que siente el ion i en la dirección α como consecuencia del desplazamiento pequeño d que sufre el ion j desde su posición de equilibrio en la dirección β .

Aplicando la Teoría de Grupos al SiO₂ en sus fases rutilo y CaCl₂ (Katiyar *et al.*, 1971), se identificaron los modos Raman e IR por medio del estudio de los autovectores correspondiente a cada uno de los vectores de desplazamientos de los átomos de la base para cada autovalor (ver Fig. 2). Luego, se analizó el comportamiento de dichos fonones en función de la presión, para posteriormente determinar la presión de transición. Los modos ópticos del SiO₂ en la fase rutilo en el centro de zona (Fig. 2) se expresan en la representación irreducible como:

$$\Gamma_{tetragonal} = A_{1g}^R + A_{2g} + A_{2u}^{IR} + B_{1g}^R + B_{2g}^R + 2B_{1u} + E_g^R + 3E_u^{IR} \quad (2)$$

y en la fase CaCl₂ como:

$$\Gamma_{ortorrómbica} = 2A_g^R + 2A_u + 2B_{1g}^R + B_{2g}^R + B_{3g}^R + B_{1u}^{IR} + 3B_{2u}^{IR} + 3B_{3u}^{IR} \quad (3)$$

En estas ecuaciones, A y B identifican a las representaciones irreducibles de los modos vibracionales no degenerados y E los modos vibracionales doblemente degenerados. Los modos simétricos y antisimétricos referidos a un centro de inversión se

denotan con los subíndices g y u , respectivamente. Los modos Raman llevan un supraíndice R , los Infrarrojos IR y los Silenciosos no llevan supraíndice.

En particular, se tiene en cuenta el modo B_{1g} de la fase rutilo del SiO_2 , que corresponde a un modo de baja frecuencia relacionado con la rotación de los octaedros, porque permite una mejor determinación de la presión de transición entre la mencionada fase y la CaCl_2 . Esta transición de fase de segundo orden, del tipo ferroelástica, fue hallada también en SnO_2 (Casali *et al.*, 2013) y puede compararse con datos experimentales (Hemley *et al.*, 2000).

Para el análisis de la capacidad calorífica $C_v(T)$, y del parámetro de Grüneisen $\gamma(T)$ en función de la temperatura, se utilizó el código GIBBS (Blanco *et al.*, 2004), basado en la aproximación cuasiarmónica de Debye, usando como datos de entrada el coeficiente de Poisson, la energía mínima por fórmula unitaria (por ej. SiO_2) y un conjunto valores $E_i(V)$. El coeficiente de Poisson del policristal se determinó mediante las constantes de rigidez elásticas calculadas del SiO_2 fase rutilo, a partir de la aproximación policristalina de Voigt-Reuss-Hill (Ponce *et al.*, 2008; Caravaca *et al.*, 2009).

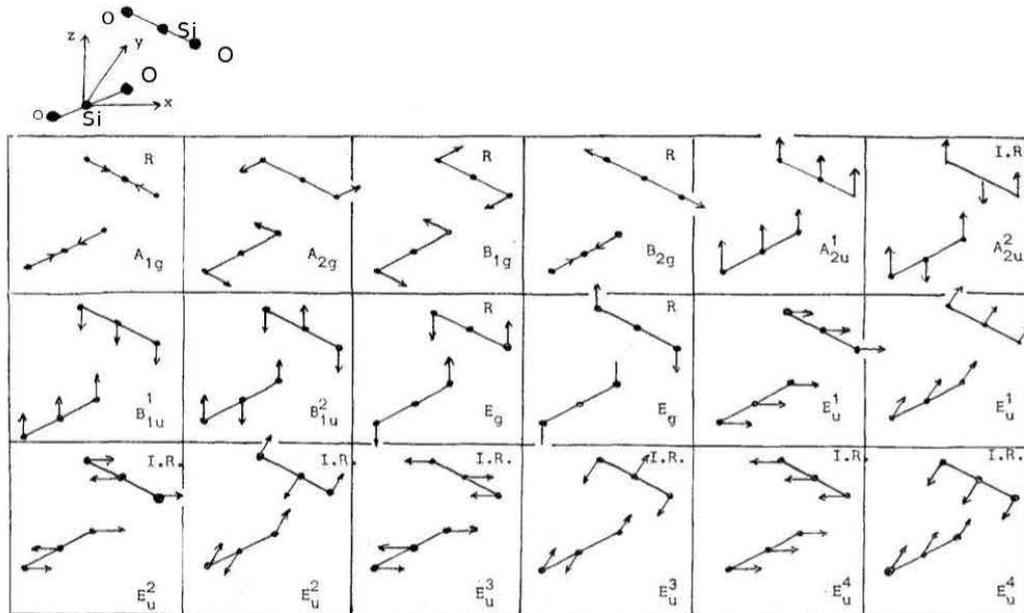


Fig. 2: Modos normales de vibración del SiO_2 fase rutilo

Detalles del cálculo

Para el análisis del SiO₂ en su fase rutilo, la celda primitiva utilizada constó de seis átomos, dos de Si y cuatro de O, expresándose los vectores de red primitivos en función de la constante de red (4.810 Å).

A partir de un estudio exhaustivo de la estructura electrónica y de los parámetros estructurales del rutilo, se eligieron usar pseudopotenciales tipo Troullier-Martins (Troullier *et al.*, 1991), funciones de onda de base atómica Doble Zeta (DZ) con un corrimiento en la energía debido al confinamiento de 100 meV, y una energía de corte E_{cut} de 800 Ry. Para la interacción electrónica de muchos cuerpos, se empleó la Teoría de la Funcional de la Densidad, en la aproximación LDA, que mejor acuerdo tiene en el presente caso con el experimento, usando la parametrización de Ceperly-Alder (Ceperly *et al.*, 1980) para incluir los efectos de correlación e intercambio. Las coordenadas atómicas y los parámetros de red de la celda fueron relajados totalmente para cada presión aplicada, bajo las condiciones siguientes: el máximo desplazamiento atómico considerado por paso fue de 0.025 Å, la tolerancia de la máxima fuerza atómica de 0.002 eV/Å, la máxima tolerancia de tensión residual en 0.05 GPa, y la presión hidrostática aplicada P_t se varió desde -3 GPa hasta los 80 GPa.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Cuando se aplica presión sobre el SiO₂ en su fase rutilo, la espectroscopía Raman del modo suave B_{1g} nos permite observar una transición de fase de segundo orden alrededor de los 50 GPa, produciéndose la transformación de la fase rutilo (tetragonal) a la fase CaCl₂ (ortorrómbica). Esta transición tiene características similares a la transición del SnO₂ pero a presiones menores (Hellwig *et al.*, 2003).

Empleando el código SIESTA se generó la matriz de fuerzas, mientras que con VIBRATOR se generó la matriz dinámica y se calcularon los modos vibracionales, contándose un total de 18 frecuencias propias (tres de las cuales pertenecen al modo acústico y quince al modo óptico). De éstas se estudiaron aquellas que se miden mediante espectroscopias ópticas IR y RAMAN. En la Fig. 3 se puede observar los modos Raman del SiO₂, y en el modo B_{1g} la mencionada transición. La frecuencia de todos los modos de la fase rutilo prácticamente coinciden con la frecuencia de todos los modos de la fase CaCl₂ entre los 35 GPa y los 50 GPa, puesto que para P_t inferiores a 50 GPa se recupera la fase rutilo a partir de la fase CaCl₂, sin embargo lo contrario no ocurre aún cuando P_t se incrementa hasta valores de 80 GPa. El modo B_{1g} del rutilo se separa del modo A_g de la fase CaCl₂ por encima de los 50 GPa. Ambos modos B_{1g} (estructura tetragonal) y A_g (estructura ortorrómbica) tienen en común un movimiento de rotación coordinada de octaedros de oxígenos (O_6) alrededor de un Si. A presión normal (0 GPa) puede verse que la frecuencia calculada de B_{1g} (227 cm⁻¹) se aproxima notablemente a la experimental (232 cm⁻¹) (Kingma *et al.*, 1995).

El modo E_g de la fase rutilo se continúa como el modo B_{3g} de la fase $CaCl_2$ por encima de los 50 GPa y muestran en sus valores teóricos excelente acuerdo con los datos experimentales entre $P_T=0$ GPa y 50 GPa (Kingma *et al.*, 1995).

Se puede observar que las frecuencias de los dos modos Raman restantes (A_{1g} , B_{2g}) están en buen acuerdo con respecto a los valores experimentales. Como puede verse en la Tabla I, la discrepancia a $P_T=0$ GPa es mínima (menor al 6 %).

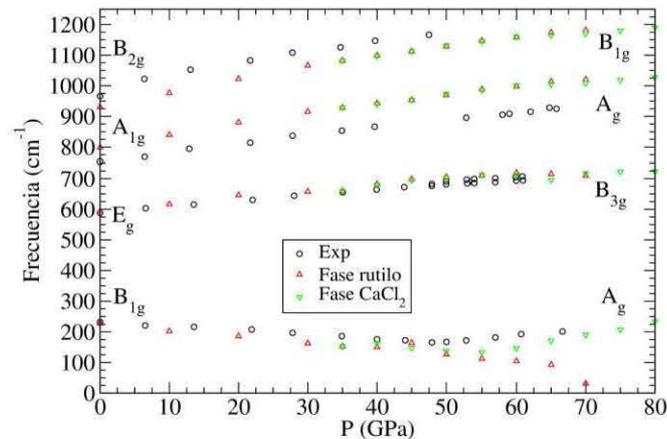


Fig. 3: Frecuencias de los modos activos Raman del SiO_2 en la fase rutilo y $CaCl_2$ bajo presión.

Tabla I: Valores de las frecuencias de los fonones en el centro de zona (cm^{-1}) para los modos activos Raman. Las últimas dos columnas indican la desviación porcentual respecto de los valores experimentales.

		Exp ^a	SIESTA	Otros ^b	$\Delta_{\%}$ (SIESTA)	$\Delta_{\%}$ Otros)
fase rutilo A 0 GPa	B_{1g}	232	227.43	222	-1.97	-4.31
	E_g	589	593.48	582	+0.76	-1.19
	A_{1g}	754	798.62	750	+5.92	-0.53
	B_{2g}	966	930.62	947	-3.66	-1.97
fase $CaCl_2$ A 50 GPa	A_g	163	137.09	174	-15.90	+6.75
	B_{2g}	684	702.43	669	+2.69	-2.19
	A_g	906	972.54	889	+7.34	-1.88
	B_{1g}	-	1131.43	1111	-	-

^a Kingma *et al.* (1995)

^b Karki *et al.* (1997)

Las frecuencias de los modos activos IR en función de la presión se pueden ver en la Fig. 4, donde se aprecia un buen acuerdo entre los resultados del código SIESTA y los experimentales para el modo E_u de la fase rutilo, en tanto que para el modo E_u^3 (678.21 cm^{-1} a $P_T=0$ GPa) las frecuencias fonónicas presentan un mayor apartamiento respecto de los valores experimentales (611 cm^{-1} a $P_T=0$ GPa). Para el modo E_u^2 sólo se dispone del

dato experimental para $P_1=0$ GPa; el acuerdo aquí es bueno, aunque se observó una desviación mayor en el modo E_u^3 en el rango de P_1 de 0 GPa a 20 GPa, disminuyendo a presiones altas.

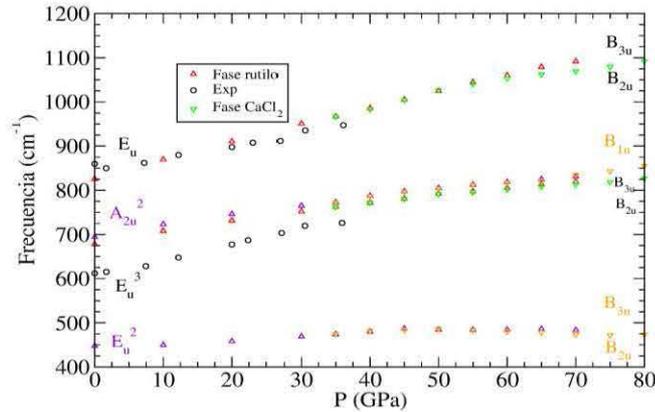


Fig. 4: Frecuencias de los modos activos IR del SiO₂ en la fase rutilo y CaCl₂ bajo presión.

Tabla II: Valores de las frecuencias de los fonones en el centro de zona (cm⁻¹) para los modos activos IR del SiO₂ fase rutilo. Las últimas dos columnas indican la desviación porcentual respecto de los valores experimentales

Modos	Exp ^a	SIESTA	Otros ^b	Δ % (SIESTA)	Δ % (Otros)
E_u^2	470	447.40	465	-4.81	-1.06
E_u^3	611	678.21	579	+11.00	-5.24
A_{2u}^2	650	694.07	651	+6.78	+0.15
E_u	861	825.48	822	-4.12	-4.53

^a Williams *et al.* (1993)

^b Karki *et al.* (1997)

Analizadas las figuras 3 y 4, excepto el B_{1g} (rutilo) y A_g (Cl₂Ca), se verifican coincidencias entre la mayoría de las frecuencias vibracionales de modos normales de ambas fases, para presiones en el intervalo entre 35 y 50 GPa, no pudiéndose determinar una presión de transición. Siguiendo las sugerencias de Hemley *et al.* (2000), una forma de obtener un valor preciso de dicha presión de transición, consiste en graficar los cuadrados de las frecuencias vibracionales de los modos normales B_{1g} de la fase rutilo y A_g de la fase CaCl₂ en función de la presión (ver Fig. 5), y ajustar estos valores empleando regresión lineal:

$$\omega^2 = 48503 - 568,88P \quad (4.1)$$

$$\omega^2 = -65163 + 1465,3P \quad (4.2)$$

Donde la ec. 4.1 corresponde a la fase rutilo y la ec. 4.2 se refiere a la fase CaCl₂. De la intersección de ambas rectas surge, en nuestro caso, la presión de transición de 53.51 GPa, la cual se aproxima notablemente bien al valor experimental de 51.6 GPa, hallado

por Hemley *et al.* (2000) para el SiO_2 , quienes además obtuvieron un cociente entre las pendientes de dichas rectas de 2.27, en tanto que en el presente cálculo dicha razón es de 2.22. En la Fig. 5 se muestran los valores calculados y los ajustes de B_{1g} y A_g .

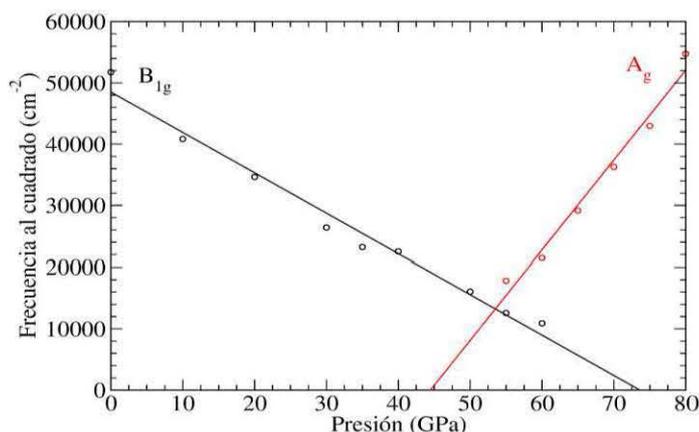


Fig. 5: Cuadrado de las frecuencias de los modos B_{1g} del SiO_2 en la fase rutilo y de A_g en la fase CaCl_2 bajo presión. Las líneas rectas representan el ajuste lineal realizado para calcular la presión de transición.

Karki *et al.* (1997) calcularon una presión de transición de 47 GPa, lo cual es menor que la obtenida en el presente trabajo. Esto es debido a la diferencia entre los métodos ab-initio empleados; en el trabajo de Karki se empleó una base de ondas planas, y en nuestro caso se emplea una combinación lineal de orbitales pseudo-atómicos (PAO), que debido a su confinamiento se obtuvieron frecuencias vibracionales ligeramente mayores a las de Karki *et al.* (1997), resultando en consecuencia una presión de transición mayor y más próxima a la experimental.

El coeficiente de Poisson (σ) calculado con la aproximación de Voigt-Reuss-Hill fue de 0.25, levemente superior al valor experimental de 0.22. Las constantes elásticas previamente calculadas, en unidades de GPa, fueron: $C_{11}=459.23$ (453), $C_{12}=285.21$ (211), $C_{13}=146.95$ (146.95), $C_{33}=773.17$ (776), $C_{55}=206.54$ (252) y $C_{66}=210.30$ (302), indicándose entre paréntesis valores experimentales (Weidner *et al.*, 1982).

El valor de σ , junto con el número de átomos en la fórmula unitaria (f.u.), su masa molar (60.083 g/f.u.) y la energía mínima para la configuración de equilibrio ($E=-36.23$ Hartree/f.u.) fueron ingresados al código GIBBS para calcular las propiedades termodinámicas.

Las ecuaciones de estado termodinámicas fueron ajustadas con la ecuación de estado de Birch-Murnaghan (Birch, 1947), incluyendo los efectos de la temperatura mediante la aproximación de Debye. Los valores iniciales del volumen ($\text{Bohr}^3/\text{f.u.}$) y energía por fórmula unitaria (Hartree/f.u.) fueron tomados de los resultados de la optimización de las estructuras realizadas con el código SIESTA. Esta energía se refiere a la energía electrónica del cristal.

En la Fig. 6 [a] se observa que los datos experimentales de la capacidad calorífica son próximos a los valores obtenidos del ajuste, especialmente a temperaturas superiores a los 300 K (Nishihara *et al.*, 2005) y menores a los 60 K, para temperaturas intermedias los valores experimentales (Holm *et al.*, 1967) son ligeramente superiores a los obtenidos del ajuste. La temperatura de Debye calculada fue $\theta_D=1137$ K, mientras la experimental es de 1192.2 K (Weidner *et al.*, 1982); el gráfico se realizó hasta los 800 K correspondiente al rango de datos experimentales disponibles. Puede observarse que la curva ya tiende a una forma de meseta a temperaturas cercanas a los 800 K, como era de esperarse y sin superar al límite clásico de la capacidad calorífica para el SiO₂ fase rutilo ($3/2nk_B T=74.85$ J.mol⁻¹.K⁻¹). En la Fig. 6 [b] puede verse que el parámetro de Grüneisen sólo se mantiene constante para temperaturas menores a los 60K y decae conforme se incrementa la temperatura, aunque la variación es despreciable (el modelo empleado no permite obtener un valor negativo de la expansión térmica, por lo tanto tampoco es posible que γ sea negativo).

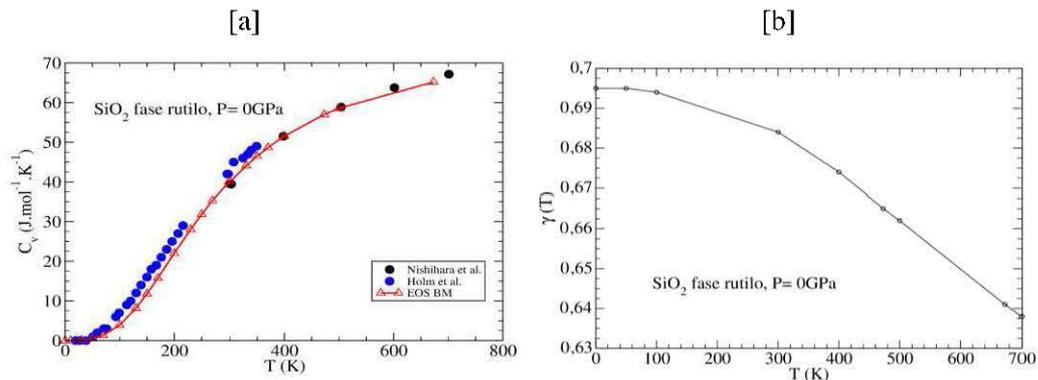


Fig. 6: SiO₂ fase rutilo: [a] Dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica, [b] Parámetro de Grüneisen en función de la temperatura.

CONCLUSIONES

Resulta importante destacar la precisión del código SIESTA para la obtención de propiedades termo-elásticas, vibracionales y la predicción de la presión de transición a partir del modo B_{1g} en el SiO₂ fase rutilo, mostrando una baja discrepancia respecto del valor experimental. Por lo tanto, la buena descripción aquí obtenida permitiría un estudio teórico de este compuesto en otras fases en condiciones reales en el interior de planetas (la tierra por ejemplo) bajo condiciones extremas de presión y temperatura, por ejemplo por encima de los 100 GPa, muy difíciles de obtener mediante técnicas de celdas de yunques de diamante. La implementación de un estudio teórico ab-initio, para el estudio las transiciones de fases a altas presiones permitiría salvar problemas experimentales y predecir el comportamiento de la materia a profundidades superiores a la del manto terrestre.

Entre las propiedades termodinámicas que el código GIBBS puede calcular, se determinó la capacidad calorífica y el parámetro de Grüneisen. Se pudo observar que el código permite realizar una estimación precisa de C_v en un amplio rango de temperaturas, con valores muy próximos a los experimentales. Esto incentivaría la aplicación del modelo a las fases por encima de las 100 GPa. Por último, para completar el estudio presente, sería óptimo poder desarrollar un estudio de todo el espectro fonónico en función de la presión, para determinar las constantes de Grüneisen asociadas a todo los modos normales de vibración.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BIRCH, F., 1947. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Phys. Rev.*, 71: 809.
- BLANCO, M.A.; E. FRANCISCO and V. LUNA, 2004. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications*, 158, 57.
- CARAVACA, M.A.; R.A. CASALI; V. PÉREZ; J. C. MIÑO and C.A. PONCE, 2009. Ab-initio study of elastic properties of mono and polycrystals of TiO_2 , HfO_2 and ZrO_2 in the cotunnite structure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 015501.
- CASALI, R.A.; J. LASAVE; M.A. CARAVACA; S. KOVAL; C.A. PONCE and R.L. MIGONI, 2013. Ab initio and shell model studies of structural, thermoelastic and vibrational properties of SnO_2 under pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25, 135404
- CEPERLEY, D.M and B.J. ALDER, 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566.
- FENG, Y.; R. JARAMILLO; J. WANG; Y. REN and T.F. ROSENBAUM, 2010. Invited Article: High-pressure techniques for condensed matter physics at low temperature. *Rev. Sci. Instrum.*, 81, 041301.
- HELLWIG, H.; A.F. GONCHAROV; E. GREGORYANZ; H. MAO and R.J. HEMLEY, 2003. Brillouin and Raman spectroscopy of the ferroelastic rutile-to- CaCl_2 transition in SnO_2 at high pressure. *Phys. Rev. B*, 67, 174110.
- HEMLEY, R.J.; J. SHU; M.A. CARPENTER; J. HU; H.K. MAO and K.J. KINGMA, 2000. Strain/order parameter coupling in the ferroelastic transition in dense SiO_2 . *Solid State Comm.*, 114, 527.
- JACOBSEN, S.D.; C.M. HOLL; K.A. ADAMS; R.A. FISCHER; E.S. MARTIN; C.R. BINA; J.F. LIN; V.B. PRAKAPENKA; A. KUBO and P. DERA, 2008. Compression of single-crystal magnesium oxide to 118 GPa and a ruby pressure gauge for helium pressure media. *American Mineralogist*, 93, 1823.
- KARKI, B.B.; W. WARREN; L. SILXTRUDE; G.J. ACKLAND and J. CRAIN, 1997. Ab initio studies of high-pressure structural transformations in silica. *Phys. Rev. B*, 55, 3465.
- KATTIYAR, R.S. *et al.*, 1971. Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO_2 . *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 4, 2421. (aquí poner todos los autores...)
- KINGMA, K.J.; R.E. COHEN; R.J. HEMLEY and H.K. MAO, 1995. Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature*, 374, 243.
- KLEINMAN, L. and D.M. BYLANDER, 1982. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48, 1425
- LI, B.; S.M. RIDGEN and R.C. LIEBERMANN, 1996. Elasticity of stishovite at high pressure. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 96, 113.

- LIU, F.; S.H. GAROFALINI; D. KINGSMITH and D. VANDERBILT, 1994. First-principles study of crystalline silica. *Phys. Rev. B*, 49, 12528.
- HOLM, J.L.; O.J. KLEPPA and E.F. WESTRUM Jr., 1967. Thermodynamics of polymorphic transformations in silica. Thermal properties from 5 to 1070°K and pressure-temperature stability fields for coesite and stishovite. *Geochim, Cosmochim. Acta* 31, 2289.
- NISHIHARA, Y.; K. NAKAYAMA; E. TAKAHASHI; T. IGUCHI and K. FUNAKOSHI, 2005. P-V-T equation of state of stishovite to the mantle transition zone conditions. *Phys. Chem. Mine.*, 31, 660.
- PARR, R.G. and W. YANG, 1989. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, International Series of Monographs on Chemistry, Oxford University Press.
- PONCE, C.A.; R.A. CASALI and M.A. CARAVACA, 2008. Ab-Initio Study of Mechanical and Thermo-acoustic properties of tough ceramics: Applications to HfO₂ in its Cubic and Orthorhombic phases. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 45213.
- SOLER, J.M.; E. ARTACHO; J.D. GALE; A. GARCIA; J. JUNQUERA; P. ORDEJON and D. SANCHEZ-PORTAL, 2002. The SIESTA method for *ab initio* order-*N* materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 2745.
- TROULLIER, N. and J.L. MARTINS, 1991. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43, 1993.
- TSUCHIDA, Y. and T.YAGI, 1989. A new, post-stishovite high pressure polymorph of silica. *Nature*, 340, 217.
- WEIDNER, D.J.; J.D. BASS; A.E. RINGWOOD and W. SINCLAIR, 1982. The single-crystal elastic moduli of stishovite. *Geophys. Res. Lett.* 87, 4740.
- WILLIAMS, Q.; R.J. HEMLEY; M.B. KRUGER and R. JEANLOZ, 1993. High pressure infrared spectra of α -quartz, coesite, stishovite, and silica glass. *Geophysics Res.*, 98, 22 157.

Recibido/Received/: 06-Jun-2013
Aceptado/Accepted/: 22-Oct-2013