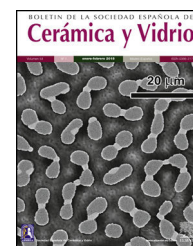




BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio

www.elsevier.es/bsecv



Teoría del Funcional de la Densidad en cristales de silicato de potasio. Aplicación al cálculo de propiedades mecánicas y microdureza Vickers en vidrios

Thais Cleofé Linares Fuentes^a, Cecilio Julio Alberto Garrido Schaeffer^b, Wilfredo More^c, Nilo Felipe Cornejo^c, Aitana Tamayo^{c,*} y Juan Rubio^c

^a Departamento de Química Orgánica. Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM, Lima, Perú

^b Departamento de Operaciones Unitarias. Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM, Lima, Perú

^c Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, España

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 20 de junio de 2020

Aceptado el 7 de agosto de 2020

On-line el 25 de agosto de 2020

Palabras clave:

DFT

CASTEP

Cristal

Vidrio

Silicato de potasio

Dureza Vickers

R E S U M E N

En este trabajo se presenta un estudio en el que se aplica la teoría funcional de densidad (DFT), utilizando el software CASTEP, para cristales de silicato (K_2SiO_3 , $K_2Si_2O_5$ y $K_2Si_4O_9$) y de óxido de silicio (cuarzo). La densidad de estados (DOS) de estos silicatos muestra que los dos tipos de átomos de oxígeno, puente (BO) y no puente (NBO), tienen una distribución electrónica significativamente diferente en los orbitales 2p y 2s, debido a un ambiente químico inmediato diferente. Esto lleva a un desplazamiento a energías menores de las bandas de valencia s y p de la densidad de estados parcial (PDOS) del NBO de alrededor de 2 eV respecto de la PDOS del BO. En el cristal de menor contenido en K_2O ($K_2Si_4O_9$), se incrementan los enlaces covalentes Si-O debido a la transferencia de carga electrónica del orbital 4s del átomo de potasio al NBO, y de este NBO al átomo de silicio y, finalmente, a todos los átomos del tetraedro, lo que permite mejorar la fuerza de enlace del sistema. Este hecho resulta en que el material final tenga una mayor resistencia mecánica. Por otro lado, en el $K_2Si_2O_5$ (el cual posee un NBO por tetraedro) el enlace Si-O es más débil con respecto al del $K_2Si_4O_9$, tendencia que se acentúa en el K_2SiO_3 (que posee dos NBO por tetraedro). Esta misma tendencia sigue la dureza Vickers calculada teóricamente. Este estudio se ha aplicado a vidrios de silicato de potasio obtenidos experimentalmente y se han comparado varias propiedades mecánicas con las teóricas de los respectivos cristales de igual composición química. Los NBO tanto de cristales como de vidrios se han cuantificado a partir de las unidades estructurales Q^n . Se ha observado que las propiedades mecánicas de los vidrios no pueden ser explicadas únicamente por las contribuciones de los tetraedros libres unidos por el vértice y caracterizados por sus BO y NBO como función de la concentración en K_2O , es decir por los Q^n . Esto es debido a que la DFT de CASTEP para sistemas cristalinos considera todo orden de interacción. Por ello es necesario utilizar estructuras a alcance intermedio, denominadas como unidades estructurales rígidas (RSU). La contribución de los tetraedros

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: aitanath@icv.csic.es (A. Tamayo).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.08.001>

0366-3175/© 2020 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

libres se ha calculado usando la dureza Vickers del cristal y un factor de apantallamiento por la pérdida de la interacción de medio y largo alcance. En el trabajo se explica el comportamiento de la dureza Vickers y módulo de Young de vidrios de $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ en un amplio rango de composiciones molares.

© 2020 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Density Functional Theory on potassium silicate crystals. Application to mechanical properties and Vickers microhardness calculus in glasses

S U M M A R Y

Keywords:

DFT
CASTEP
Crystal
Glass
Potassium silicate
Vickers hardness

In this work, a study is presented in which the density functional theory (DFT) is applied, using the CASTEP software, for crystals of silicate (K_2SiO_3 , $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) and of silicon oxide (quartz). The Density of State (DOS) of these silicates shows that the two types of oxygen atoms, bridging (BO) and non-bridging (NBO), have a significantly different electron distribution in the $2p$ and $2s$ orbitals, due to a different and close chemical environment. This leads to a displacement to lower energies (around 2 eV) of the s and p valence bands of the partial density state (PDOS) of the NBO regarding the PDOS of the BO. In the crystal with the lowest K_2O concentration ($\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$), the covalent Si-O bonds are increased due to the electronic charge transfer of the $4s$ orbital from the potassium atom to the NBO, and from this NBO to the silicon atom and, finally, to all the atoms of the tetrahedron, which allows to improve the bond strength of the whole system. This fact results in the final material having a higher mechanical resistance. On the other hand, in $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (which has one NBO per tetrahedron) the Si-O bond is weaker compared to $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, a tendency that is highlighted in K_2SiO_3 (which has two NBOs per tetrahedron). This same trend follows the theoretically calculated Vickers hardness. This study has been applied to experimentally obtained potassium silicate glasses and several mechanical properties have been compared with the theoretical properties of the respective crystals of similar chemical composition. The NBO of both crystals and glasses have been quantified from the Q^n structural units. It has been observed that the glass mechanical properties cannot be only explained by the contributions of the free tetrahedral joined by the vertice and characterized by their BO and NBO as a function of the concentration in K_2O , that is by Q^n . This is because CASTEP's DFT theory for crystalline systems considers every order of interaction. Therefore, it is necessary to use intermediate-range structures called rigid structural units (RSUs). The contribution of free tetrahedral has been calculated using the Vickers hardness of the crystal and a screening factor for the loss of medium and long range interactions. This work explains the behaviour of the Vickers hardness and Young's modulus of $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ glasses in a wide range of molar compositions.

© 2020 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

Es bien conocido que varios factores determinan la dureza de un material, o lo que es lo mismo, su habilidad para resistir a ser indentado por otro material. Estos factores dependen del nivel o escala que se considere, es decir escala atómica o escala molecular. Así, a escala atómica la dureza es dependiente de la fuerza, la distancia y de la densidad de enlaces (poseer una alta densidad de enlaces aumenta la dureza), densidad electrónica de valencia (a mayor densidad mayor resistencia) y direccionalidad del enlace (presencia de orbitales d o f), así como de la densidad atómica [1]. A escala molecular, la resistencia depende de la dimensionalidad de la red y de la topología estructural, es decir de la presencia de anillos,

cadenas, superestructuras atómicas, etc. [2]. Asimismo, la resistencia mecánica determinada por el módulo de volumen (B), el cual caracteriza la incompresibilidad del material, está también relacionada con la densidad electrónica de valencia. En este mismo sentido, el módulo de cizalladura (G) que a su vez caracteriza la resistencia al cambio de forma a volumen constante. Cuanto más grande es G , mayor capacidad para resistir fuerzas de cizalladura y está igualmente relacionado con la fuerza de los enlaces. Ambos módulos, B y G , están relacionados con la microdureza del material, y por lo tanto, con la fuerza de los enlaces presentes en el mismo. Debido a la importancia de las constantes elásticas de la mayoría de los materiales y de su relación con las diferentes aplicaciones de los mismos, es posible encontrar multitud de artículos en los que se resumen los valores obtenidos tanto para cristales

y vidrios, en general [2-4], como para vidrios de silicatos de potasio, en particular [5-7].

El cálculo de las propiedades mecánicas de los materiales vítreos, a partir de su estructura atómica, se basa en la composición química de éstos y en considerarlos como cristales iónicos. Según estas consideraciones, se calculan dichas propiedades a partir de la densidad de empaquetamiento atómico, de la densidad de la energía de enlace o energía de disociación por unidad de volumen de cada constituyente en el vidrio y de su concentración molar. Una de las primeras aproximaciones fue la de Makishima y Mackenzie [8], si bien en los últimos años se han desarrollado métodos basados en la dinámica molecular con muy buenos resultados. Por otro lado, a escala molecular, los procedimientos se basan en la teoría de las restricciones topológicas que considera la presencia de anillos, cadenas, superestructuras atómicas, y otras similares en la estructura vítrea y que dichas estructuras son las que determinan la resistencia mecánica del vidrio. En las últimas décadas, estas dos teorías, la dinámica molecular y la teoría de las restricciones topológicas, han permitido obtener valores teóricos de las constantes elásticas y de la dureza Vickers en este tipo de materiales [9,10]. Mediante dinámica molecular, Pedone et al. [11] han calculado los valores teóricos de los módulos elásticos para silicatos de Li, Na y K y han comparado dichos resultados con los valores experimentales, obteniendo muy buena coincidencia. Por otro lado, la teoría de las restricciones topológicas, según el modelo propuesto por Sidebottom [12] basado en las diferentes unidades estructurales existentes en el vidrio, o el modelo propuesto por Mauro [13], K. Yang [14] y Phillips [15], basado en ángulos y distancias de enlace, permite predecir las principales propiedades de vidrios, en particular la dureza Vickers, en función de su composición y de la temperatura [16]. Es necesario tener en cuenta que la teoría de las restricciones topológicas es una herramienta trascendente para el desarrollo de vidrios y posibles nuevas aplicaciones de los mismos.

En las dos teorías mencionadas se considera que la estructura vítrea corresponde al modelo descrito por Zachariasen [17], quien propuso que el vidrio puede describirse como una red aleatoria, pero continua, en la que no tiene lugar el orden a medio y largo alcance y en la que existen oxígenos puente (BO) y oxígenos no puente (NBO), siendo los primeros aquellos donde los átomos de oxígeno actúan como puentes entre átomos del catión formador (Si, B, P, Ge, etc.), mientras que en los segundos los átomos de oxígeno no unen a los átomos del correspondiente catión. Así, en un vidrio formado solamente por SiO₂ existirán tetraedros de SiO₄ unidos entre sí por los cuatro vértices, con lo que la conectividad será de cuatro. La incorporación de elementos alcalinos a una red de tetraedros de SiO₄ provoca la rotura de los enlaces Si-O-Si, es decir la rotura de los BO, para formar NBO con lo que la conectividad se verá reducida. El valor de la conectividad es fundamental para describir la red vítrea y, por lo tanto, sus propiedades elásticas [18,19]. La disminución de la conectividad se produce por la rotura de los enlaces T-O (T = átomo tetracoordinado) y que, en el caso del SiO₂, puede ocurrir en cualquiera de los cuatro enlaces del átomo de Si, hecho que se ha observado utilizando la resonancia magnética nuclear de Si²⁹ [20]. Mediante esta técnica se han propuesto diferentes especies Qⁿ, siendo Q el tetraedro SiO₄ y n el número de BO. Así, las especies Q⁴, Q³,

Q², Q¹ y Q⁰ corresponderían a un átomo de Si con 4, 3, 2, 1 y 0 BO, respectivamente, o lo que es lo mismo 0, 1, 2, 3 y 4 NBO. En una estructura vítrea, el número de NBO que existe en una red formada por cationes tetracoordinados (como es el Si en el caso de los vidrios de silicato) se puede calcular según la expresión:

$$\frac{NBO}{T} = 2 \frac{M_2O}{SiO_2} \quad (\text{Eq 1})$$

Siendo T la concentración de los átomos tetracoordinados formadores de red y M el catión modificador de red (Li, Na, K, etc.). Sin embargo, mediante otras técnicas experimentales, como son las espectroscopías Raman, IR, XANES, etc., se ha comprobado que la estructura del vidrio no sólo puede representarse mediante las especies Qⁿ, sino que existen también otras estructuras o superestructuras, como son los anillos de tres, cuatro y seis miembros, o los supertetraedros, anillos unidos por caras, cadenas, etc [21,22]. Dado que las propiedades de los vidrios son muy dependientes de sus características estructurales, es necesario conocer éstas para poder predecir las primeras.

En el trabajo que aquí presentamos se muestra cómo la teoría funcional de densidad (DFT) utilizada para cristales puede dar resultados comparables a las dos teorías anteriormente mencionadas y que abren una nueva vía para el estudio de la estructura del vidrio. De acuerdo con los trabajos de Ching et al. [23] y Tang et al. [24], los cuales utilizan la DFT para estudiar cristales de silicatos de Li y Na, en este trabajo nosotros hemos aplicado la DFT para estudiar cristales de silicato de potasio utilizando el método *ab initio* del software CASTEP [25]. Teniendo en cuenta que en estos sistemas cristalinos de Si y K también existen enlaces BO y NBO con el mismo software, hemos determinado sus estructuras electrónicas y sus constantes elásticas y hemos comparado los resultados con las medidas experimentales de vidrios con composiciones químicas similares, intentando establecer diferencias entre cristales y vidrios, pues en ambos existen tanto BO como NBO. Para los cristales, al utilizar la aproximación DFT es posible conocer y determinar su estructura, densidad electrónica, estructura de bandas, muchas otras propiedades o características como espectros Raman e IR, UV-vis, etc.; los resultados obtenidos en este estudio nos servirán de base para intentar predecir las propiedades de los vidrios, ya que éstos poseen estructuras intrínsecamente complejas. No obstante, y como se mostrará más adelante, no solamente las unidades Qⁿ son necesarias para predecir las propiedades mecánicas de los vidrios, sino que también ha sido necesario incorporar las diferentes estructuras de alcance intermedio (anillos, supertetraedros, tetraedros unidos por una arista, etc.) para obtener una buena coincidencia con los valores experimentales, es decir, para obtener un buen resultado deben ser aplicadas ambas teorías, las relacionadas con la escala atómica y las relacionadas con la escala molecular.

Una de las ventajas de los sistemas cristalinos de silicato es que los orbitales de valencia de todos los átomos son sólo s y p, es decir, son sistemas simples que pueden ser utilizados para su estudio mediante DFT. Así, desde hace tiempo se está llevando a cabo un estudio sistemático, tanto de vidrios como de cristales de silicato, basado en que ambos materiales poseen

características comunes en cuanto a interacciones a corto y medio alcance. En este sentido cabe destacar los estudios realizados que utilizan las técnicas XPS, RMN Si²⁹, IR y Raman tanto para vidrios como para cristales de silicato [26-29].

El estudio de materiales de silicatos de potasio (ya sea vidrios o cristales) se desarrolla en nuestro grupo de investigación para conocer su posible aplicación como vidrios fertilizantes (VF) en la agricultura industrial. Los silicatos de potasio son constituyentes importantes de los VF. Una de las ventajas de usar el VF es la posibilidad de modular su velocidad de disolución, según la necesidad de nutrientes que requieren las plantas [30]. Hay dos formas de modular la disolución del VF, una es variando el contenido de las especies Qⁿ, y la otra es la incorporación de otros óxidos de los elementos Ca, Mg, Al, B, P, entre otros. Para entender el comportamiento tanto de las especies Qⁿ como del resto de los óxidos incorporados a los VF, en este primer trabajo realizaremos un estudio teórico sobre el sistema más sencillo, el silicato de potasio.

Como primera etapa aplicaremos el cálculo *ab initio*, dentro de la teoría DF, para explorar la estructura electrónica de los silicatos de potasio cristalinos y, a partir de los resultados obtenidos, se evaluarán las constantes elásticas de los cristales de silicato. Estas propiedades se compararán con los datos experimentales obtenidos para los vidrios de silicato de potasio con composiciones químicas similares. A pesar de que el origen de la dureza no es totalmente comprendido, en este trabajo presentamos resultados teóricos de la estructura electrónica y dureza de cristales de silicatos de potasio, junto con las medidas y los resultados experimentales de *Hv* y módulo de Young (*E*) de los vidrios correspondientes.

Experimental

Fusión de vidrios. Medidas de microdureza y módulo de elasticidad

Las muestras de vidrio utilizadas en este estudio fueron obtenidas usando reactivos químicos de grado para análisis (cuarzo y carbonato de potasio). Para ello, una vez pesadas, se mezclaron en un mezclador-agitador Túrbula® durante 60 minutos y posteriormente fueron fundidas en un crisol de platino a una temperatura de 1.400 °C en un horno eléctrico durante dos horas. Los vidrios fundidos fueron vertidos en un molde metálico caliente y posteriormente las muestras sólidas fueron recocidas a 580 °C durante dos horas y enfriadas lentamente hasta temperatura ambiente. Las muestras de vidrio recocido fueron mantenidas en un desecador hasta posterior estudio. Se prepararon cinco muestras variando la composición de sílice y óxido de potasio, según xK₂O-(100-x)SiO₂ con x = 20, 30, 40 y 50. Las composiciones se analizaron mediante fluorescencia de rayos X, encontrándose variaciones muy pequeñas de la composición respecto a las teóricas.

Las medidas de microdureza Vickers (*Hv*) y módulo de elasticidad se realizaron con un nano-indentador UMT-2 (Bruker, Alemania), utilizando una punta Vickers. Este equipo se calibra con un cristal de cuarzo cuya microdureza es de 14.63 GPa en la dirección (0001). Las muestras de vidrio fueron pulidas con papel de SiC y diamante hasta obtener una superficie especular y se guardaron a vacío y a 50 °C para evitar adsorción

de agua o CO₂ ambiental. Las medidas se realizaron con una carga (*P*) de 1 N durante 10 segundos. Al menos 10 medidas fueron realizadas para cada muestra hasta obtener un error inferior a +/- 0.2 GPa en *Hv*. Los valores de *Hv* se obtuvieron a partir de la ecuación:

$$H_v = 1.5844 \frac{P}{d^2} \quad (\text{Eq 2})$$

siendo *d* el valor medio de las diagonales de indentación, en mm.

Por otro lado, el módulo de elasticidad se obtuvo mediante el método de Oliver y Pharr a partir de la curva carga-desplazamiento durante cada indentación [31]. Dado que los valores de *Hv* y *E* determinados mediante la técnica de indentación son dependientes del tipo de punta (Vickers, Knoop, etc.), carga y tiempos utilizados, los valores obtenidos en este trabajo se compararán con los recogidos en la bibliografía para condiciones experimentales similares.

Cálculo DFT

En este trabajo hemos usado el software CASTEP de Materials Studio versión 2017 R2, para estudiar tres sistemas cristalinos de silicato de potasio. Los datos de la estructura de estos cristales de silicato corresponden a los de los ficheros CIF de *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), con referencia ICSD 3121 para K₂Si₄O₉, 280480 para K₂Si₂O₅ y 201163 para K₂SiO₃. En todos los casos se usó la optimización geométrica con la opción ultra-fina (*energy cutoff* 830 eV y pseudopotenciales que conservan la normalización) y el potencial de canje y correlación de la aproximación del gradiente generalizado de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) (5). La tolerancia del ciclo autoconsistente fue de 5 x 10⁻⁷ eV/átomo. Para los tres sistemas cristalinos de silicato de potasio se usaron los orbitales de valencia del K (3s², 3p⁶, 4s¹), Si (3s², 3p²) y O (2s², 2p⁴). Asimismo, para el cálculo de las constantes elásticas se ha usado la opción ultra-fina, con un número de etapas de tensión de seis. Además, como los materiales obtenidos son sólidos, se ha utilizado el potencial de canje y correlación GGA-PBESOL, ya que es un procedimiento mejorado del funcional PBE para sólidos. Las constantes elásticas de un material describen su respuesta a una tensión aplicada y estas constantes elásticas lineales forman una matriz simétrica 6 x 6. El método para calcular la matriz de constantes elásticas consiste en aplicar una deformación homogénea en el material y calcular la tensión resultante, manteniendo fija la celda unidad. Este método se conoce como primeros principios.

En el nivel de desarrollo de la teoría existen modelos macroscópicos que relacionan los coeficientes elásticos con la dureza del material [3]. La dureza Vickers (en GPa), se evalúa con el software CASTEP usando la relación:

$$H_v = 0.92(K^{1.137})(G^{0.708}) \quad (\text{Eq 2})$$

$$k = \frac{G}{B} \quad (\text{Eq 3})$$

Siendo *B* el módulo de volumen del policristal, *G* el módulo de cizalladura y *k* el módulo de Pugh. Usando los valores de las constantes elásticas (en GPa) para materiales policristalinos y

Tabla 1 – Distancias de enlace en cristales de silicato de potasio. O(x)-Si(y), indica la distancia entre el átomo de oxígeno en posición x y el átomo de silicio en posición y

Cristal	Longitud de enlace BO (nm)	Longitud de enlace NBO (nm)
SiO ₂	0,1628	-
K ₂ Si ₄ O ₉	O(17)-Si(7) 0,1662	O(8)-Si(1) 0,1802
K ₂ Si ₂ O ₅	O(29)-Si(8) 0,1671	O(27)-Si(8) 0,1581
K ₂ SiO ₃	O(14)-Si(6) 0,1697	O(18)-Si(6) 0,1617

aplicando el método de Hill, que usa el promedio de los valores obtenidos por los métodos de Voigt y Reuss [32], la ecuación Eq 2 permite obtener valores de dureza muy próximos a los datos experimentales de cualquier material policristalino.

Resultados and discusión

Sistemas cristalinos

El software CASTEP de Materials Studio (el cual usa una base de ondas planas) aplica la técnica de Sanchez-Portal [33] para obtener una base LCAO (*linear combination of atomic orbitals*) y así conocer la carga en el átomo, la distancia de enlace, los ángulos entre átomos, entre otros, lo cual permite hacer un análisis de la población en los sistemas másicos usando el formalismo desarrollado por Mulliken [34,35]. Utilizando este software y los ficheros CIF mencionados anteriormente, se han obtenido los valores de las distancias de enlace para los BO y los NBO de los sistemas cristalinos estudiados. Estos resultados se recogen en la tabla 1 para una serie de átomos de la celda unidad de cada sistema. En esta tabla 1, los números indicados en cada átomo corresponden a la posición de cada uno de ellos en la red analizada. A partir de estos datos, se ha llevado a cabo el análisis de la población electrónica del citado software y de la estructura electrónica para cada sistema. Valores similares han sido utilizados por Pedone et al. [11] para calcular las constantes elásticas de vidrios de silicatos alcalinos.

Población electrónica

Sistema K₂Si₄O₉

Éste es el sistema más simétrico de los tres estudiados poseyendo una relación de NBO/T = 0.5 [36]. Las cargas Mulliken de los átomos de K, Si y O se recogen en la tabla 2, pudiendo comprobarse que el K pierde 1,12e (toda la carga del orbital 4s), quedando en estado iónico. La carga del Si octaédrico es de 1,93e y la del tetraédrico es de 1,92e. El NBO tiene una carga de -1,09e y el BO una de -1,13e, siendo por ello el BO más electronegativo (0,04e de diferencia). Los NBO interactúan con el K recibiendo la carga transferida del orbital 4s para luego transferirla al átomo de silicio, que se queda con una parte y el resto la distribuye a todos los BO restantes del tetraedro. Además, según la tabla 1, la mayor distancia de enlace Si-O en el NBO (0,1802 nm) se explica por la menor carga electrónica disponible en el octaedro (debida al Si) por enlace (1,93e/6 = 0,321e), respecto al tetraedro (1,92e/4 = 0,48e), lo cual hace que la distancia de enlace del BO sea menor (0,1662 nm).

Tabla 2 – Distribución de la valencia electrónica por el método de Mulliken

Cristal	Átomo	Carga (e)
SiO ₂	Si	2,38
	O	-1,19
K ₂ Si ₄ O ₉	K(1)	1,12
	Si(1) (octaedro)	1,93
	Si(7) (tetraedro)	1,92
	O(8) (NBO)	-1,09
	O(17) (BO)	-1,13
K ₂ Si ₂ O ₅	K(7)	1,03
	Si(8)	1,89
	O(27) (NBO)	-1,11
	O(29) (BO)	-1,13
	K(12)	0,74
K ₂ SiO ₃	Si(6)	1,72
	O(18) (NBO)	-1,08
	O(14) (BO)	-1,10

Sistema K₂Si₂O₅

En este sistema, a pesar de que hay 15 tipos de átomos de oxígeno en la celda primitiva (definidas por la cercanía con los átomos de potasio), tomamos como referencia un tetraedro, pues las cargas son muy parecidas. Las cargas Mulliken de los átomos de K, Si y O para este sistema también se recogen en la tabla 2. La carga disponible para los enlaces en el Si ha disminuido respecto al K₂Si₄O₉ (de 1,92e a 1,89e). A menor carga positiva en el Si, menor interacción coulombiana con los oxígenos del tetraedro y, por tanto, menor enlace covalente. La carga electrónica del orbital 4s de los átomos de K (el cual ha perdido 1,03e) es transferida a los NBO de forma similar al caso anterior. Los NBO tienen una carga de -1,11e y los BO de -1,13e. La distancia de enlace del BO es 0,1671 nm, que es un valor mayor que la distancia de enlace del NBO (0,1581 nm). Esto se explica porque, a pesar de que la carga del BO es ligeramente mayor, el NBO sólo enlaza covalentemente a un átomo de silicio y usa toda su carga disponible en este enlace, siendo por ello mayor la interacción coulombiana con la carga positiva del Si en el tetraedro y menor la distancia de enlace. El BO enlaza dos átomos de silicio (comparte su carga electrónica en dos enlaces covalentes), a la vez que el enlace del NBO con los átomos de potasio es ahora de carácter iónico.

Sistema K₂SiO₃

Este sistema está compuesto por cadenas de tres tetraedros con igual número de NBO y BO (dos por cada tetraedro). En este cristal hay nueve tipos diferentes de átomos de oxígeno, por lo que nos centraremos en uno de ellos para el análisis de carga. La carga en el potasio es 0,74e, siendo por ello casi iónico. La carga en el Si es de 1,72e (0,43e por cada enlace), valor que es menor que los de los dos sistemas anteriores. La carga en el NBO es de -1,08e y en el BO es de -1,10e. Como en el caso del K₂Si₂O₅, el NBO tiene distancia de enlace (0,1617 nm) más corta que el BO (0,1697 nm), por lo que su explicación es la descrita anteriormente.

Estructura electrónica de los sistemas

En la fig. 1 se muestran las estructuras de bandas obtenidas para los tres sistemas cristalinos en donde se pueden apreciar los *band-gap* para cada sistema. En la tabla 3 se muestran los

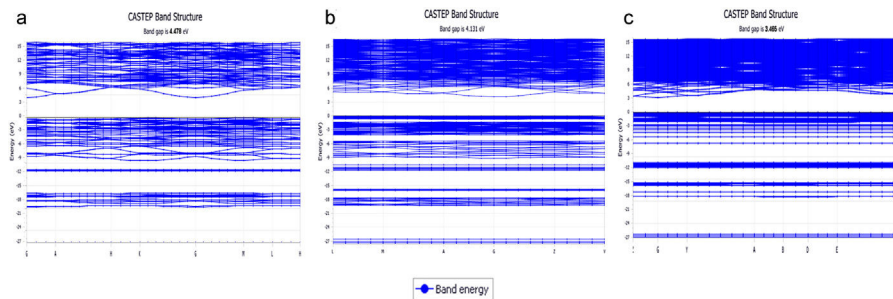


Fig. 1 – Estructura de bandas de a) $K_2Si_4O_9$, b) $K_2Si_2O_5$ y c) K_2SiO_3 .

valores del *band-gap* (eV) para estos tres sistemas, así como los desplazamientos de la densidad de estados de los NBO y BO para las bandas *s* y *p*. En esta [tabla 3](#), los valores de ΔE_{O2s} y ΔE_{O2p} corresponden a los desplazamientos de los máximos de la densidad de estados de los NBO respecto a los BO para las bandas *s* y *p*, respectivamente. El valor experimental del *band gap* para el cristal de cuarzo es 8,8 -11,15 eV, si bien correcciones adicionales en la teoría, permiten obtener valores de *band gap* entre 9,8-10,1 eV [37]. Según los valores del *band-gap*, se puede comprobar que estos sistemas poseen naturaleza aislante y, además, se observa que el *band-gap* decrece con el aumento del óxido de potasio en la composición del cristal.

Para los tres sistemas cristalinos estudiados, en los tetraedros el enlace covalente se produce a través de la hibridación de los orbitales Si 3s y Si 3p (orbital híbrido sp^3), los cuales forman con los orbitales O $2p_z$ enlaces σ . Estos estados se ubican a la misma energía en la DOS (densidad de estados), indicando la compartición electrónica del enlace covalente. Para el sistema $K_2Si_4O_9$, la [fig. 2 a](#) muestra la densidad de estados total (TDOS) y la densidad de estados parcial (PDOS) para K, Si y O, bien sean NBO o BO. La banda de valencia (VB) superior (entre -13 y 0 eV) está compuesta principalmente de O $2p$, Si $3p$ y K $4s3p$, mientras que la VB inferior (entre -30 y -13eV) lo está por O $2s$, Si $3s3p$ y K $3s$, observándose que la VB inferior del K $3s$ aparece muy localizada alrededor de -27.5 eV. La PDOS del oxígeno, ya sea de un NBO como de un BO, muestra una densidad electrónica diferente. Para este caso del $K_2Si_4O_9$ en la PDOS, los máximos de las bandas $2s$ y $2p$ del NBO están desplazados a menores energías (más cerca de la energía de Fermi, 0 eV), 1,13 eV en el caso de la banda $2s$, y 1,1 eV en el caso de las bandas $2p$. En la analogía atómica, el desplazamiento a energías menos negativas del pico máximo de la PDOS de NBO respecto BO indica que los niveles de los orbitales $2s$ y $2p$ del NBO (y también el orbital $1s$) están menos atraídos por el núcleo, es decir tienen una energía de enlace menor que los niveles BO,

resultado que está de acuerdo con los datos experimentales obtenidos por XPS para el O $1s$ [36,38,39].

En el caso del $K_2Si_2O_5$, cuyas TDOS y PDOS se muestran en la [fig. 2 b](#), las bandas $2s$ y $2p$ de los NBO siguen la misma tendencia que para el $K_2Si_4O_9$, pero están más localizadas en energía que las de los BO. En este caso, el desplazamiento de las bandas $2s$ y $2p$ es de 1,80 eV. Finalmente, para el cristal de K_2SiO_3 , cuyas TDOS y PDOS se muestran en la [fig. 2 c](#), el desplazamiento hacia menores energías de las bandas $2s$ y $2p$ es de 1,99 eV y 1,46 eV, respectivamente. Igual que en el caso anterior, las bandas *s* y *p* de los NBO están más localizadas en un menor intervalo de energías que las correspondientes del BO, pues como puede observarse para la banda *s*, los intervalos de eV están entre -20 a -16 eV (es decir 4 eV) para los BO, mientras que para los NBO están entre -17 y -15 (sólo 2 eV), y lo mismo sucede para la banda *p* (aunque está desplazada a mayor eV respecto a la *s*). En la [fig. 2](#) se han marcado las posiciones de los máximos de energía (eV) para los NBO y BO de los tres sistemas estudiados. Estos valores de energías se recogen en la [tabla 4](#).

Densidad electrónica

Con base en los resultados de los apartados anteriores, en la [fig. 3](#) se muestran las diferentes de densidades electrónicas para los tres sistemas cristalinos estudiados. En ellas se puede observar que la distribución electrónica es diferente en los BO respecto a los NBO, a la vez que los átomos de K tienen interacción preferente con los NBO, aunque la nube electrónica también solapa con los BO, es decir que existe cierto nivel de interacción entre ellos. Respecto al sistema $K_2Si_2O_5$ que se muestra en la [fig. 3 b](#), se observa que la nube electrónica asociada a los NBO es bastante esférica. Y, finalmente, en el sistema K_2SiO_3 ([fig. 3 c](#)) se observa que el NBO posee simetría esférica, mientras que el BO posee una forma distorsionada de la densidad electrónica. A su vez, los átomos de K solapan con los NBO.

Los resultados mostrados en la [fig. 3](#) están de acuerdo a con lo descrito por Nesbitt et. al. [38] para materiales de silicato de sodio. Estos autores estudiaron la transferencia de electrones $3s$ desde los átomos de Na a los NBO para dar lugar a Na^+ y NBO^- , y encontraron que se producía una transferencia razonable desde una perspectiva del enlace iónico para producir octetos estables en los núcleos de Na y O (configuración de gas noble). A su vez, utilizando la técnica XPS, Zakaznova-Herzog

Tabla 3 – Estructura de bandas de cristales de silicatos de potasio

Cristal	Band gap (eV)	ΔE_{O2s} (eV)	ΔE_{O2p} (eV)
SiO_2	5,703	-	-
$K_2Si_4O_9$	4,478	1,13	1,1
$K_2Si_2O_5$	4,131	1,80	1,8
K_2SiO_3	3,465	1,99	1,46

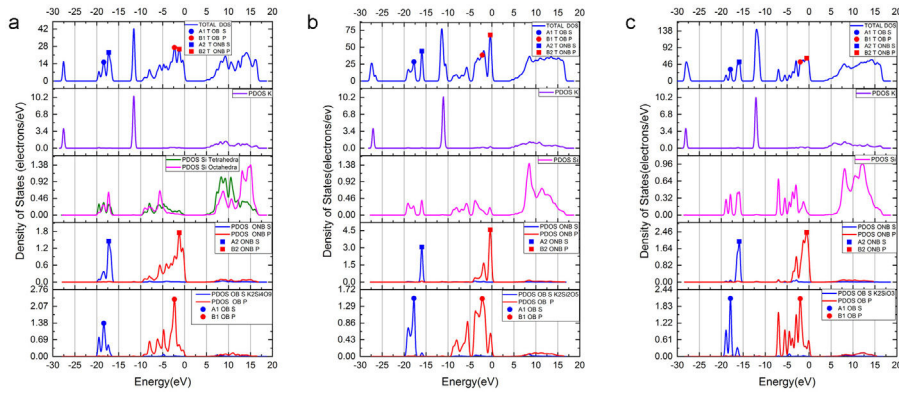


Fig. 2 – a) TDOS para el sistema cristalino $K_2Si_4O_9$ en la parte superior. Hacia abajo las DOS de K, Si, y de NBO y OB. La posición del máximo de la banda s de BO se muestra indicada (A1); b) TDOS para el sistema cristalino $K_2Si_2O_5$ en la parte superior. Hacia abajo la DOS del K, Si, NBO y BO; c) TDOS para el sistema cristalino K_2SiO_3 en la parte superior. Hacia abajo la DOS para el K, Si, NBO y BO. El máximo correspondiente a la banda s de NBO se muestra indicado (A2). Para los máximos de la banda p OB (B1) se usa un círculo y NBO (B2) un cuadrado. La posición en energía se detalla en la tabla 4.

et al. [39,40] estudiaron la banda de valencia tanto en olivinos como en piroxenos y confirmaron la transferencia casi completa de los electrones del orbital s del metal a los orbitales 2p del O. En este sentido en silicatos de potasio Nesbitt, et al. [38] también emplearon la teoría del enlace de valencia y la hibridación de orbitales atómicos para proponer un mecanismo de deslocalización de la carga sobre el tetraedro de Si. Esto significa que el electrón 4s del átomo de K se transfiere a un orbital de valencia 2p de un NBO, aumentando la densidad de electrones sobre este NBO y, también parte de la carga transferida se redistribuye al Si y a los otros átomos de BO a través de los cuatro orbitales de hibridación sp^3 (hibridación de los orbitales Si 3s y los 3 orbitales 3p).

Esta redistribución de carga para los silicatos de potasio estudiados en este trabajo se puede observar en la fig. 4, en la que se muestra el perfil de distribución de carga de electrones de valencia a lo largo de la dirección de enlace BO-Si-NBO. La carga neta sobre el catión Si es 2,38e para el cuarzo y decreciente para los demás sistemas. La carga electrónica, por lo tanto, es menor sobre el Si del cuarzo, como lo muestra el recuadro insertado de la fig. 4. A mayor contenido de K, mayor será la carga redistribuida sobre los átomos del

tetraedro conformado por BO, Si y NBO. Una mayor densidad electrónica de valencia hace que el átomo central (Si) llegue a ser menos positivo, lo que disminuye las fuerzas de interacción coulombicas entre los átomos de Si y O, debilitando el enlace Si-O. En la fig. 4 también se puede apreciar que la distancia atómica de la unión covalente de Si-BO es mayor cuanto mayor es el contenido de K_2O en el silicato.

Propiedades mecánicas de los sistemas cristalinos

Una vez analizadas las estructuras electrónicas para los tres sistemas estudiados, es posible calcular, a partir de ellas, las diferentes constantes elásticas de los correspondientes materiales. El número de estas constantes generalmente depende de las propiedades de simetría de la clase de cristal. El programa CASTEP obtiene los valores de las constantes elásticas, sometiendo a la celda cristalina un número apropiado de patrones de deformación y, posteriormente, optimiza y ajusta la energía total asociada con cada patrón de deformación [25]. Teniendo en cuenta que el K_2SiO_3 y $K_2Si_2O_5$ poseen estructuras monoclinicas y el $K_2Si_4O_9$ hexagonal, es posible obtener 13 y nueve constantes C_{ij} para las estructuras monoclinica

Tabla 4 – Posición de los picos en la densidad de estados (DOS)

Cristal	Nombre	Posición del pico máximo (eV)	Tipo de átomo de O	Orbital
$K_2Si_4O_9$	A1A2B1B2	-18,39	BO	2s2s2p2p
		-17,26	NBO	
		-2,31	BO	
		-1,21	NBO	
$K_2Si_2O_5$	A1A2B1B2	-17,77	BO	2s2s2p2p
		-15,97	NBO	
		-2,18	BO	
		-0,38	NBO	
K_2SiO_3	A1A2B1B2	-17,89	BO	2s2s2p2p
		-15,90	NBO	
		-2,00	BO	
		-0,54	NBO	

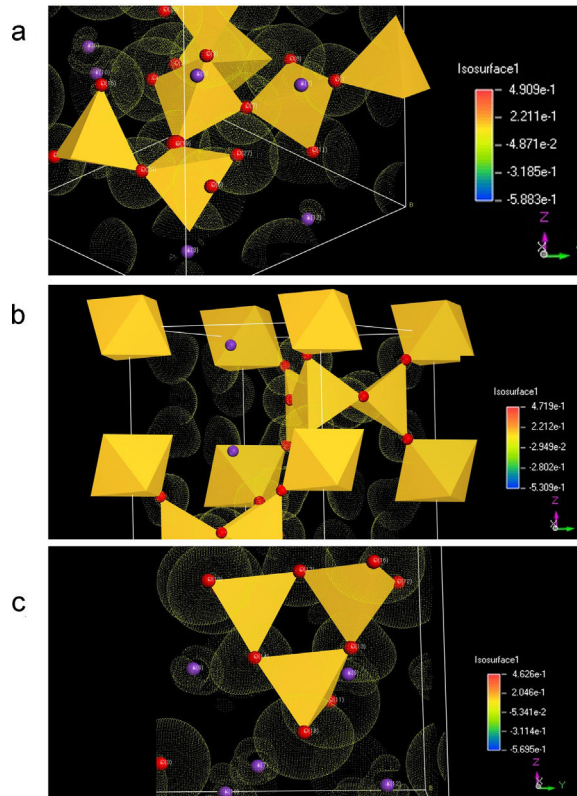


Fig. 3 – Diferencia de densidad electrónica (entre la densidad electrónica total y la suma de las densidades atómicas), mostrando las diferencias de la carga electrónica entre NBO y BO para cristales. (a) $K_2Si_4O_9$ (b) $K_2Si_2O_5$ (c) K_2SiO_3 .

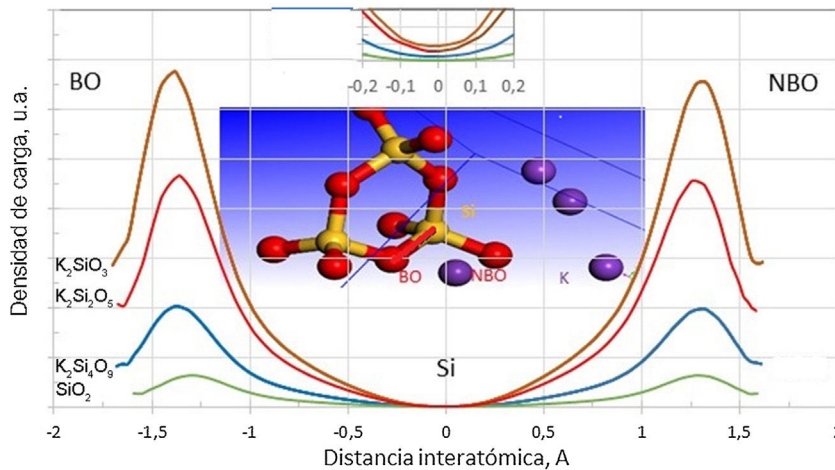


Fig. 4 – Perfil de línea de la distribución de carga de Valencia, a lo largo de la dirección de enlace BO-Si-NBO para los silicatos cristalinos y BO-Si-BO para cuarzo.

Tabla 5 – Constantes elásticas para los cristales de silicato de potasio

Especie	C_{ij} (GPa)												
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{15}	C_{22}	C_{23}	C_{25}	C_{33}	C_{35}	C_{44}	C_{46}	C_{55}	C_{66}
K_2SiO_3	82,9	24,4	26,4	-9,2	58,5	26,6	1,12	66,5	1,3	17,7	1,5	15,2	16,0
$K_2Si_2O_5$	69,5	26,8	22,0	7,9	91,6	20,6	3,4	83,5	10,1	27,8	3,7	30,2	34,2
$K_2Si_4O_9$	162,3	28,7	53,1		162,3	53,1		259,6		43,1		43,1	66,8

Tabla 6 – Módulos B (GPa), E (GPa), G (GPa) y dureza Hv (GPa) para sistemas cristalinos obtenidos mediante DFT

Especie	Monocristal				Policristal		
	B	E			G (GPa)	E (GPa)	Hv (GPa)
		Ex	Ey	Ez			
SiO ₂	28,3	72,4	72,4	90,0	44,06	87,3	21,98
K ₂ SiO ₃	39,5	61,9	44,7	50,6	17,8	46,5	2,82
K ₂ Si ₂ O ₅	40,3	57,5	79,3	72,8	29,6	71,7	6,90
K ₂ Si ₄ O ₉	88,3	149,3	149,3	230,0	58,3	144,2	9,78

y hexagonal, respectivamente. Estas constantes elásticas se resumen en la [tabla 5](#). Valores similares han sido obtenidos por Plucinski et al. para vidrios de silicato, en los que la densidad y el factor de empaquetamiento estructural pueden ser descritos de forma adecuada a modelos simulados [19].

Para el cristal hexagonal, las cinco constantes elásticas C_{ij} (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} y C_{44}) deben satisfacer las siguientes desigualdades: $C_{11} > 0$, $(C_{11} - C_{12}) > 0$, $C_{44} > 0$ y $(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2 C_{12}^2 > 0$, hecho que indica que este cristal es mecánicamente estable. En este sentido, la matriz de constantes elásticas obtenidas para el K₂Si₂O₅ y K₂Si₄O₉ ([tabla 5](#)) tiene valores positivos, hecho que prueba que, tal y como se ha mencionado anteriormente, ambos materiales poseen estructuras mecánicamente estables. Sin embargo, en la matriz de constantes elásticas del K₂SiO₃, C_{15} es negativa, indicando que el K₂SiO₃ podría ser en cierto grado inestable mecánicamente.

Las constantes elásticas (C_{11} o C_{33}) están relacionadas con la resistencia de la dirección *a* o *c* en la compresión lineal. Para el K₂Si₄O₉, C_{33} es mayor que C_{11} , lo que implica que el eje *c* es menos compresible que el eje *a*. Un mayor valor de la constante elástica C_{44} significa una mayor capacidad para resistir la deformación de cizalladura. Además, la constante elástica C_{44} también es un parámetro importante que controla indirectamente la dureza del material. Los valores de los módulos de B, E y G se calculan a partir de estas constantes elásticas y se recogen en la [tabla 6](#). El K₂Si₄O₉ tiene el mayor C_{44} y, además, tiene los mayores valores de los módulos B y G, por lo que presenta una mayor dureza respecto a los otros cristales de silicato.

Como se muestra en la [tabla 6](#), el módulo B calculado para el K₂SiO₃, K₂Si₂O₅ y K₂Si₄O₉ es 39,5 GPa, 40,3 GPa y 88,3 GPa, respectivamente. Los valores obtenidos de B indican que el K₂SiO₃ ($B = 39,5$ GPa) es más compresible que el K₂Si₄O₉ ($B = 88,3$ GPa). Dado que las estructuras monoclinica y hexagonal tienen una simetría inferior, en comparación con la estructura cúbica, los módulos E de los silicatos estudiados presentan anisotropía en los planos *x-y*, *y-z* y *x-z*, por lo que los valores de E calculados a lo largo de los ejes *x*, *y*, *z* son diferentes. Para el K₂Si₄O₉ es 57,5, 79,3 y 72,8 GPa a lo largo de los ejes *x*, *y*, *z*, respectivamente, mientras que para el K₂Si₂O₅ es 149,3, 149,3 y 230 GPa, respectivamente.

Es bien conocido que en el enlace covalente Si-O son los BO los que fundamentalmente definen la fuerza de los sistemas cristalinos de silicato de potasio. Este hecho puede comprobarse a partir de los datos recogidos en la [tabla 2](#), en la que los valores de la carga en el Si tetraédrico disminuyen al aumentar el contenido en K. Además, en la [tabla 1](#) se muestran los valores de las distancias de los enlaces Si-O

Tabla 7 – Módulo de Young, dureza Vickers y densidades experimentales

% mol (K ₂ O)	E (GPa)	H _v (GPa)	ρ (g/cm ³)
20,0	53,9	4,95	2,373
28,6	53,2	4,80	2,410
33,3	50,1	4,51	2,428
42,8	52,9	1,72	2,453
50,0	3,00	0,18	2,492

para los NBO y BO, observándose que para los BO dichas distancias tienden a aumentar con el contenido en K. Ambos factores, carga y distancia de enlace, determinan la dureza del material. Mediante el *software* CASTEP es posible predecir los valores de la resistencia (H_v , B, E y G) de un material para una estructura cristalina determinada. Los resultados obtenidos para los sistemas estudiados en este trabajo se muestran en la [fig. 5](#), donde se puede apreciar que al aumentar la distancia de enlace Si-O, la cual a su vez aumenta con el contenido en K, da lugar a una disminución tanto H_v como de los módulos B, E y G del material, es decir que, a mayor fuerza del enlace covalente, menor distancia de enlace Si-BO y mayor es la resistencia mecánica del material. A su vez se puede observar en la [fig. 5 b](#) que al aumentar el contenido en K₂O disminuyen las propiedades mecánicas (H_v , G, E y B) del material, hecho que está correlacionado con el aumento de los NBO, como se ha demostrado anteriormente

Sistemas vítreos

Constantes elásticas

Una vez analizados los sistemas cristalinos por el procedimiento DFT y habiendo calculado la relación entre su composición química y los NBO (o lo que es lo mismo, Q^n) presentes en dichos sistemas y las distintas propiedades mecánicas de los mismos, el paso siguiente ha sido la comparación con vidrios y, en concreto, con vidrios de silicato de potasio. Los valores de H_v medidos experimentalmente para las muestras de vidrio de silicato de potasio estudiadas se recogen en la [tabla 7](#). Se puede comprobar que al aumentar el contenido de K₂O en la composición del vidrio, la microdureza disminuye de 4,95 a 0,18 GPa, aunque a 33,3% mol de K₂O se observa un ligero incremento hasta 5,00 GPa. Valores similares han sido obtenidos por otros autores, bien sea de forma experimental [5] o de forma teórica, utilizando dinámica molecular [11].

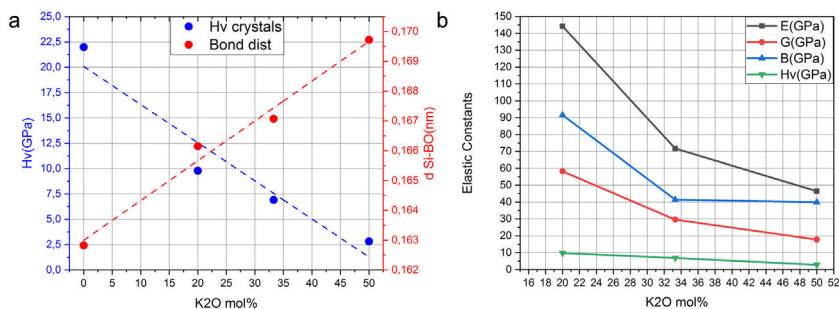


Fig. 5 – a) H_v y distancia Si-BO en función del contenido en K_2O en cristales de silicato de potasio; b) constantes elásticas (E, G, B) y H_v de cristales de silicato de potasio obtenidas por CASTEP para materiales policristalinos.

En la fig. 6 se representan los valores experimentales y teóricos para vidrios de silicato de potasio obtenidos a partir de diferentes publicaciones, junto con los obtenidos en este trabajo (tabla 7). En la fig. 6 se presentan, como puntos marcados con H_v exp, las medidas experimentales y, en línea de puntos (linear fit), su ajuste lineal. Se presenta también la dureza Vickers calculada con la Eq 2 y los datos experimentales de las constantes elásticas de Schroeder [5] (H_v Schroeder), los datos experimentales de las constantes elásticas según Pedone [11] (H_v Exp Ref Pedone) y sus módulos elásticos calculados por dinámica molecular y la dureza calculada con la Eq 2. (H_v MD Pedone), los H_v experimentales de Yamane [41] (H_v Exp Yamane) y los H_v experimentales referidos en el libro de Bansal [6] (H_v Exp Ref Bansal). Se puede comprobar cómo los resultados son bastante similares entre los diferentes trabajos, ya sean teóricos o experimentales, lo que corrobora la posibilidad del cálculo de las propiedades mecánicas mediante métodos teóricos.

Por otro lado, en la fig. 7 se muestran los valores de H_v en función del contenido en K_2O y de los correspondientes NBO para los vidrios obtenidos en este trabajo, pudiéndose observar que la relación NBO/T es un parámetro muy útil para predecir cualitativamente la microdureza de los vidrios de silicato. Así, se puede comprobar que la adición del óxido modificador K al vidrio aumenta la relación NBO/T es decir, disminuye

el grado de polimerización o conectividad de la red de vidrio debido a la ruptura de los enlaces Si-O-Si y, dado que los enlaces covalentes Si-O-Si constituyen los enlaces más fuertes en el vidrio de silicato, la fuerza de enlace promedio disminuye cuando NBO/T aumenta, los enlaces se debilitan y las uniones Si-BO aumentan en distancia y, todo esto en conjunto explica la disminución de H_v observada en los vidrios estudiados. No obstante, es preciso tener en cuenta los trabajos de Smedskjaer et al. [9], quienes indican que esta correlación entre NBO/T y H_v no es válida para todos los sistemas de vidrio de silicato, especialmente cuando hay presentes varios elementos modificadores.

Como se puede observar en la fig. 7, la cantidad de NBO influye directamente en la resistencia del vidrio. Dado que, tanto para materiales cristalinos como para vidrios, la cantidad de NBO puede ser calculada mediante la Eq 1, para un mismo contenido en óxido alcalino en un vidrio o en un cristal, la concentración de NBO debe ser la misma ya que ésta depende de la concentración del óxido alcalino. Tal y como se indicó anteriormente, los NBO pueden ser descritos por las distintas unidades estructurales Q^n ($n = 0-3$), presentes en la estructura vítrea o cristalina; sin embargo, mediante RMN Si^{29} se observó que mientras los cristales de silicatos típicamente contienen sólo una especie Q^n (Q^2 y Q^3 para los cristales de metasilicato y disilicato de potasio, respectivamente) [42,43], en el caso de sus vidrios correspondientes, es decir con el

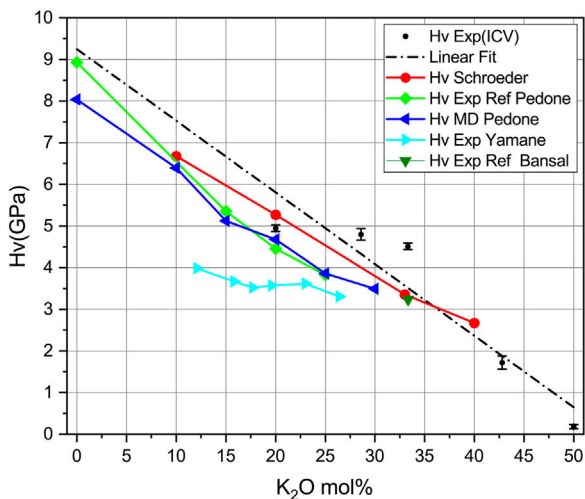


Fig. 6 – Dureza Vickers de los vidrios estudiados en función del contenido en K_2O .

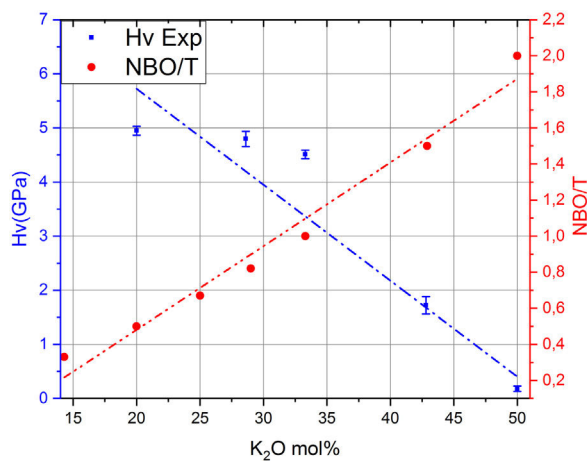


Fig. 7 – Dependencia de la dureza Vickers con el número de NBO/T en vidrios de silicato de potasio.

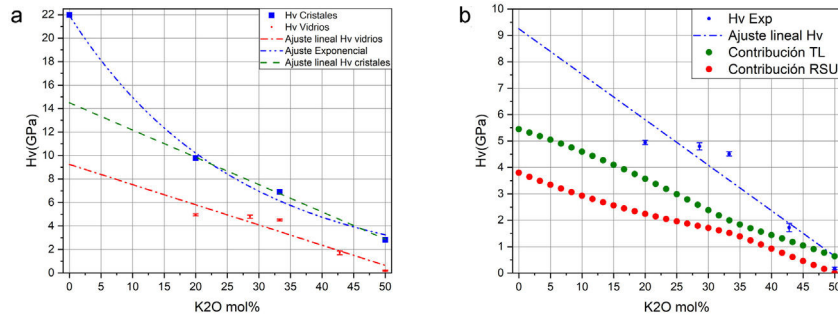


Fig. 8 – a) H_v para cristales según DFT y para los vidrios de este trabajo; b) contribución de los tetraedros libres y de las RSU a la microdureza del vidrio.

mismo contenido en óxido alcalino, los vidrios contienen una mezcla de especies Q^n , mayoritariamente de Q^2 para el vidrio de 50% mol K_2O y de Q^3 para el de 33,3% mol de K_2O [20]. Esta diferencia entre cristales y vidrios se ha comprobado en diferentes trabajos como los de Anlin et al. [43] y Kalampounias [44], los cuales utilizaron la espectroscopía Raman para estudiar los modos de vibración de las unidades estructurales de los cristales de silicato de potasio (metasilicato y disilicato) y de sus correspondientes vidrios. En dichos trabajos encontraron que las diferentes unidades estructurales Q^n de los cristales coexisten en los vidrios de silicato. También en los mismos estudios observaron que los modos de tensión en Raman (entre 900 y 1.100 cm^{-1}) de los enlaces de corto alcance Si-O del cristal coinciden con los de su vidrio correspondiente, con un ligero desplazamiento y ensanchamiento de las bandas de vibración debido al desorden estructural a medio y largo alcance existente en el vidrio. Por otro lado, en diferentes publicaciones que han utilizado la RMN Si^{29} se dan las concentraciones de especies Q^n para vidrios de silicato de sodio o potasio, en función del contenido en alcalino [5,20,36] y se ha comprobado que la concentración de dichas especies coincide con las predicciones realizadas mediante mecánica estadística y dinámica molecular [9]. En la fig. 8 a, se representa H_v en función del contenido en K_2O , tanto para cristales de SiO_2 - K_2O (según los cálculos realizados mediante DFT mostrados en la fig. 5a) como para los vidrios obtenidos en este trabajo. Aunque la concentración de NBO, tanto en los cristales como en los vidrios es la misma, sin embargo, y como era de esperar, se observa una gran diferencia entre dichos valores, pero también se aprecia que la evolución de H_v es similar para ambos tipos de materiales. En un principio, esta diferencia entre los valores de H_v de cristales y vidrio se atribuyó a la no existencia del orden a medio y largo alcance de los vidrios, y que por lo tanto, dicha diferencia podría ser calculada a partir de aproximaciones basadas en propiedades de la escala atómica, es decir propiedades de los átomos y sus enlaces (energía de enlace, ángulo de enlace, densidad de empaquetamiento, etc.) [8,45]; sin embargo, se ha comprobado que es necesario incluir otras propiedades basadas en la escala molecular como son la presencia de anillos y otras superestructuras. Estos nuevos tipos de unidades estructurales han sido consideradas por Sidebottom [12] como formadoras de un orden de alcance intermedio (IRO) existente en el vidrio y que por ello deben ser tenidas en cuenta para los cálculos de las propiedades mecánicas del mismo.

La presencia de estos tipos de unidades estructurales se basa en resultados obtenidos con diferentes técnicas de análisis como las espectroscopías Raman, IR y RMN- Si^{29} . Así, mediante espectroscopía Raman, Anlin et al. [43], entre otros, mostraron que en el intervalo de bajas frecuencias (entre 200 y 650 cm^{-1}), las bandas de los espectros presentaban variaciones asociadas con la flexión del enlace Si-O-Si y con la formación de anillos de tres o cuatro tetraedros de Si (es decir, existe orden a alcance intermedio), a la vez que también encontraron que existía una amplia distribución de longitudes y ángulos de enlace y que éstos tenían una dependencia con la historia térmica de cada vidrio. Simakin et al., utilizando la espectroscopía IR, describieron la existencia de anillos de tres, cuatro y seis miembros [22] y McMillan et al. [21] utilizando RMN- Si^{29} propusieron, además, la existencia de supertetraedros, cadenas de tetraedros y anillos unidos por caras. Todas estas superestructuras existentes en un orden de alcance intermedio han sido clasificadas por Sidebottom dentro de un grupo denominado como unidades estructurales rígidas (RSU) que, junto con los tetraedros libres de SiO_4 (*free tetrahedra*) conformarían la estructura general vítrea [46]. A partir de estas consideraciones, las diferencias existentes entre los valores de H_v de cristales y vidrios observadas en la fig. 8 a tienen que ser debidas a las citadas superestructuras existentes en el vidrio. En este sentido se puede considerar que:

$$H_V^{GlassExp} = H_V^{Tfree} + H_V^{RSU} \quad (Eq 4)$$

Es decir, la dureza Vickers de los vidrios, $H_V^{GlassExp}$, medida experimentalmente, es suma de la contribución a la dureza Vickers de los tetraedros libres, H_V^{TFree} , más la contribución de la dureza Vickers de las RSUs, H_V^{RSU} . Los tetraedros libres son todas las unidades SiO_4 existentes en el vidrio, las cuales tienen diferentes NBO y, por lo tanto, Q^n , en función de la concentración del óxido alcalino y que puede ser calculada a partir de la Eq 1.

Según los resultados obtenidos para cristales utilizando DFT y la relación entre los Q^n y la microdureza (fig. 5), es posible calcular la contribución a la dureza Vickers que está asociada con los tetraedros libres, es decir:

$$H_V^{Tfree} = fF \left(\sum_i Q^i H_V^{Q_i \text{ cristal}} \right) FA \quad (Eq 5)$$

$$\sum_i Q^i H_V^{Q_i \text{ cristal}} = Q^2 H_V^{K_2SiO_3} + Q^3 H_V^{K_2Si_2O_5} + Q^4 H_V^{SiO_2} \quad (Eq 6)$$

Donde f_f es la fracción de tetraedros libres en el vidrio para cada composición molar, cuyos valores están dados por diferentes autores [20] y f_A es el factor que relaciona los valores de H_v calculados y los H_v experimentales. A partir de la Eq 4 es posible despejar H_v^{RSU} para obtener la contribución de las superestructuras a la microdureza del vidrio y en la fig. 8 b se muestran los resultados obtenidos. En estos cálculos hay que tener en cuenta el valor de $H_v^{T free}$, ya que dicho valor influye directamente en los resultados obtenidos. Los valores de $H_v^{T free}$ para el cuarzo varían desde 21.9 GPa, según los cálculos teóricos del programa CASTEP, a 16.7 GPa o 13.9 GPa, según el plano del cristal de cuarzo medido experimentalmente [47]. Teniendo en cuenta estas consideraciones, y tras un análisis detallado de todos los posibles valores de H_v del cuarzo encontrados en la bibliografía, es difícil definir un valor único para la $H_v^{T free}$. Sin embargo, en este trabajo se ha elegido 16.31 GPa como el valor más adecuado, que es prácticamente el promedio de todos los valores anteriormente mencionados y que es el que se obtiene a partir de los datos que proporciona R. Bechmann [48]. Para confirmar la validez de este valor elegido, se ha realizado la extrapolación mediante ajuste lineal de los puntos teóricos obtenidos con el CASTEP para cristales de SiO_2-K_2O cuando la concentración de K_2O es nula (es decir, un cristal de SiO_2) y el valor obtenido es 14.50 GPa, tal como se muestra en la fig. 8 a.

En la fig. 8 b se muestra la variación de la microdureza de los vidrios estudiados y las contribuciones a dicha microdureza, tanto de los tetraedros libres (orden a corto alcance) como de las unidades RSU. Puede comprobarse cómo los tetraedros libres contribuyen más que las unidades RSU a la microdureza del vidrio, si bien a partir de una concentración alrededor del 33% de óxido modificador (K_2O en este estudio) ambas contribuciones son muy parecidas, aunque siempre la correspondiente a la de los tetraedros libres es superior. Todos estos estudios sirven para corroborar que para materiales de vidrio, la dureza está relacionada con su estructura [34]. Dado que hay pocos trabajos que hayan intentado relacionar las propiedades de los cristales con las de los vidrios correspondientes, el aporte de nuestro trabajo es que se emplean resultados experimentales determinados en vidrios y cristales de silicato y mostramos que las propiedades de los cristales contribuyen a explicar la dureza Vickers de los vidrios.

Finalmente, en la fig. 9 se muestra la relación entre el módulo E y el contenido en alcalino en el vidrio, y por lo tanto, con sus valores de NBO y de Q^n . Se muestran las medidas experimentales obtenidas en los vidrios preparados, E-icv, las medidas recogidas en los trabajos de Schroeder [5] (E-Schroeder), la referencia experimental de Pedone [11] (E-Pedone Exp Eef) y el valor teórico calculado por la dinámica molecular de Pedone [11] (E-Pedone MD). También se muestra la contribución al módulo E , tanto de los tetraedros libres como de las RSU. Puede comprobarse que esta relación similar obtenida para sistemas cristalinos (fig. 5 b) y que la variación observada es análoga a la mostrada en las fig. 7 y fig. 8 a para sistemas vítreos, es decir que en todos los casos, a medida que aumenta el contenido en NBO, en el vidrio disminuye el módulo elástico. Por otro lado, aplicando las ecuaciones Eq 4 a Eq 6, pero en este caso para el módulo E es posible calcular las correspondientes contribuciones de los tetraedros libres y de las unidades RSU, observándose que mientras que la

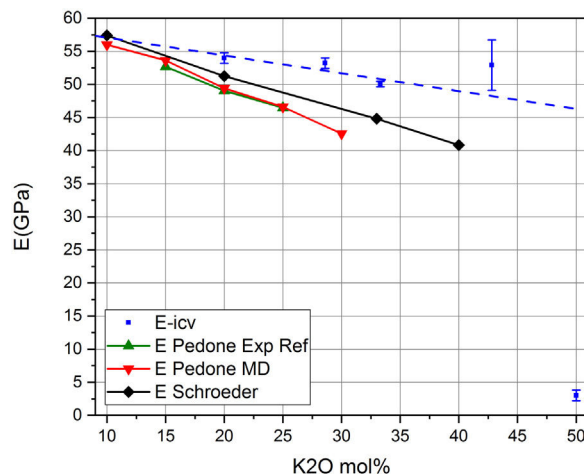


Fig. 9 – Módulo de Young para los vidrios de silicato de potasio. Las líneas punteadas se han trazado para guiar el ojo.

contribución de los tetraedros libres disminuye, la de las unidades RSU aumenta con la concentración de K_2O en el vidrio.

Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que realizando un estudio basado en primeros principios con el software CASTEP de Materials Studio y usando el funcional GGA-PBE permite el cálculo de la estructura electrónica de cristales de silicato de potasio. La magnitud del enlace covalente Si-BO define la fuerza de los sistemas cristalinos de silicato de potasio, disminuyendo al aumentar el contenido de óxido de potasio. El software CASTEP se ha usado para calcular las constantes elásticas de estos materiales cristalinos. A mayor contenido de óxido de potasio, mayor es la distancia de enlace Si-BO, lo que disminuye la fuerza del enlace covalente en los tetraedros, y por tanto un menor módulo de Young y menor dureza Vickers.

Para los vidrios de silicatos de potasio, las medidas experimentales del módulo de Young y de la dureza Vickers muestran la misma tendencia que para los cristales respecto a la variación con el contenido de K_2O , esto es, que a mayor contenido de K_2O menor es el módulo de Young y la dureza. En el silicato de potasio, la presencia de este óxido despolimeriza la red de sílice, por lo que al aumentar el contenido de K_2O se incrementa la formación de NBO, disminuyendo por tanto la conectividad de la red y su correspondiente dureza Vickers.

Las interacciones de corto alcance en cristales y vidrios son similares, esto significa que los comportamientos de la carga atómica y las distancias de enlace Si-O calculadas para los cristales se conserven en los vidrios. Sin embargo, al aplicar estos cálculos a la estructura de los vidrios estudiados se comprueba que suponiendo una estructura basada en tetraedros libres (con sus NBO y respectivas Q^n), es decir asumiendo un orden a corto alcance, los valores de las propiedades mecánicas son inferiores a lo esperado. De esta forma ha sido necesario incorporar nuevas superestructuras (estructuras no rígidas) para que los valores experimentales coincidieran con los teóricos. Estas superestructuras son consideradas como un

orden a alcance intermedio y en ellas tiene lugar una amplia distribución de los ángulos Si-O-Si y O-Si-O, formación de anillos de tres y cuatro tetraedros y otros tipos de superestructuras. El método mostrado en este trabajo hace posible el uso de la estructura cristalina, mucho más sencilla, para evaluar las interacciones de corto alcance, la carga electrónica y su redistribución en el sistema, esencial para comprender las propiedades mecánicas de cristales y ayudar a comprender la estructura de los vidrios y, entre ellas la dureza Vickers.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao, Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals, *Int J Refract Met Hard Mater.* 33 (2012) 93–106.
- [2] T. Rouxel, Elastic properties and short-to medium-range order in glasses, *J Am Ceram Soc.* 90 (2007) 3019–3039.
- [3] R.S. Carmichael, *Handbook of Physical Properties of Rocks* (1984): Volume III, CRC Press, 2017.
- [4] J.D. Bass, «Elasticity of minerals, glasses, and melts», *Mineral Physics & Crystallography: A Handbook of Physical Constants 2* (1995) 45–63.
- [5] J. Schroeder, R. Mohr, P.B. Macedo, C.J. Montrose, Rayleigh and Brillouin scattering in K_2O-SiO_2 glasses, *J Am Ceram Soc.* 56 (1973) 510–514.
- [6] N.P. Bansal, R.H. Doremus, *Handbook of glass properties*, Elsevier, 2013.
- [7] K. Takahashi, A. Osaka, Elastic properties of alkali silicate glasses, *J Ceram Assoc Jpn.* 91 (1983) 116–120.
- [8] A. Makishima, J.D. Mackenzie, Direct calculation of Young's modulus of glass, *J Non Cryst Solids.* 12 (1973) 35–45.
- [9] M.S. Bødker, S.S. Sørensen, J.C. Mauro, M.M. Smedskjaer, Predicting Composition-Structure Relations in Alkali Borosilicate Glasses Using Statistical Mechanics, *Front Mater.* 6 (2019) 175.
- [10] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, R.E. Youngman, C.L. Hogue, M. Potuzak, Y. Yue, Topological principles of borosilicate glass chemistry, *J Phys Chem B.* 115 (2011) 12930–12946.
- [11] A. Pedone, G. Malavasi, A.N. Cormack, U. Segre, M.C. Menziani, Insight into elastic properties of binary alkali silicate glasses; prediction and interpretation through atomistic simulation techniques, *Chem Mater.* 19 (2007) 3144–3154.
- [12] D.L. Sidebottom, The fragility of alkali silicate glass melts: Part of a universal topological pattern, *J Non Cryst Solids.* 516 (2019) 63–66.
- [13] J.C. Mauro, Topological constraint theory of glass, *Am Ceram Soc Bull.* 90 (2011) 31–37.
- [14] K. Yang, B. Yang, X. Xu, C. Hoover, M.M. Smedskjaer, M. Bauchy, Prediction of the Young's modulus of silicate glasses by topological constraint theory, *J Non Cryst Solids.* 514 (2019) 15–19.
- [15] J.C. Phillips, Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys, *J Non Cryst Solids.* 34 (1979) 153–181.
- [16] C.J. Wilkinson, Q. Zheng, L. Huang, J.C. Mauro, Topological constraint model for the elasticity of glass-forming systems, *J Non Cryst Solids: X.* 2 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100019>.
- [17] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J Am Chem Soc.* 54 (1932) 3841–3851.
- [18] H. He, M.F. Thorpe, Elastic properties of glasses, *Phys Rev Lett.* 54 (1985) 2107–2110.
- [19] M. Plucinski, J.W. Zwanziger, Topological constraints and the Makishima-Mackenzie model, *J Non Cryst Solids.* 429 (2015) 20–23.
- [20] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR, *J Non Cryst Solids.* 127 (1991) 53–64.
- [21] P.F. McMillan, A. Grzechnik, H. Chotalla, Structural characterization of $SiO_2-CsAlO_2$ and $SiO_2-RbAlO_2$ glasses, *J Non Cryst Solids.* 226 (1998) 239–248.
- [22] A. Simak, T.P. Salova, V.A. Zharikov, Y.V. Kuchereninenko, Influence of cation size in the sequence Na-K-Rb on the structure of quartz-feldspar melts, *Petrology.* 12 (2004) 589–597.
- [23] W.Y. Ching, R.A. Murray, D.J. Lam, B.W. Veal, Comparative studies of electronic structures of sodium metasilicate and α and β phases of sodium disilicate, *Phys Rev B.* 28 (1983) 4724–4735.
- [24] T. Tang, D.L. Luo, Density functional theory study of electronic structures in lithium silicates: Li_2SiO_3 and Li_4SiO_4 , *J At Mol Sci.* 1 (2010) 185–200.
- [25] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, et al., First principles methods using CASTEP, *Z Kristallogr.* 220 (2005) 567–570.
- [26] G.M. Bancroft, H.W. Nesbitt, R. Ho, D.M. Shaw, J.S. Tse, M.C. Biesinger, Toward a comprehensive understanding of solid-state core-level XPS linewidths: Experimental and theoretical studies on the Si 2p and O 1s linewidths in silicates, *Phys Rev B.* 80 (2009), 075405-1-175405-.
- [27] H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, High resolution core-and valence-level XPS studies of the properties (structural, chemical and bonding) of silicate minerals and glasses, *Rev Mineral Geochemistry.* 78 (2014) 271–329.
- [28] D. De Sousa Meneses, M. Eckes, L. Del Campo, C.N. Santos, Y. Vaills, P. Echegut, Investigation of medium range order in silicate glasses by infrared spectroscopy, *Vib Spectrosc.* 65 (2013) 50–57.
- [29] M. Sitarz, The structure of simple silicate glasses in the light of Middle Infrared spectroscopy studies, *J Non Cryst Solids.* 357 (2011) 1603–1608.
- [30] A. Tamayo, R. De la Torre, O. Ruiz, P. Lozano, M.A. Mazo, J. Rubio, Application of a glass fertilizer in sustainable tomato plant crops, *J Sci Food Agric.* 98 (2018) 4625–4633, <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.8992>.
- [31] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J Mater Res.* 7 (1992) 1564–1583.
- [32] H.B. Huntington, The elastic constants of crystals, *Solid State Phys.* 7 (1958) 213–351.
- [33] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler, Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals, *Solid State Commun.* 95 (1995) 685–690.
- [34] R.S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies, *J Chem Phys.* 23 (1955) 1841–1846.
- [35] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials, *Phys Rev B Condens Mater.* 54 (1996) 16317–16320.
- [36] W.J. Malfait, W.E. Halter, Y. Morizet, B.H. Meier, R. Verel, Structural control on bulk melt properties: Single and double quantum ^{29}Si NMR spectroscopy on alkali-silicate glasses, *Geochim Cosmochim Acta.* 71 (2007) 6002–6018.
- [37] D. Waroquiers, Electronic and optical properties of crystalline and amorphous silica from First-principles, *Ecole Polytechnique de Louvain*, 2013.
- [38] H.W. Nesbitt, G.S. Henderson, G.M. Bancroft, R. Sawyer, R.A. Secco, Bridging oxygen speciation and free oxygen (O $^{2-}$) in

- K-silicate glasses: Implications for spectroscopic studies and glass structure, *Chem Geol.* 461 (2017) 13–22.
- [39] V.P. Zakaznova-Herzog, H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, J.S. Tse, High resolution core and valence band XPS spectra of non-conductor pyroxenes, *Surf Sci.* 600 (2006) 3175–3186.
- [40] V.P. Zakaznova-Herzog, H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, J.S. Tse, Characterization of leached layers on olivine and pyroxenes using high-resolution XPS and density functional calculations, *Geochim Cosmochim Acta.* 72 (2008) 69–86.
- [41] M. Yamane, J.D. Mackenzie, Vicker's hardness of glass, *J Non Cryst Solids.* 15 (1974) 153–164.
- [42] J. You, G. Jiang, K. Xu, High temperature Raman spectra of sodium disilicate crystal, glass and its liquid, *J Non Cryst Solids.* 282 (2001) 125–131.
- [43] A. Li, J. You, H. Chen, Y. Wu, G. Jiang, Raman Spectroscopic Analysis for the Structure of Binary Potassium Silicate Glasses, *J Chinese Ceram Soc.* 33 (2005) 587–592.
- [44] A.G. Kalampounias, IR and Raman spectroscopic studies of sol-gel derived alkaline-earth silicate glasses, *Bull Mater Sci.* 34 (2011) 299–303.
- [45] A.G. Kalampounias, S.N. Yannopoulos, G.N. Papatheodorou, A high-temperature Raman spectroscopic investigation of the potassium tetrasilicate in glassy, supercooled, and liquid states, *J Chem Phys.* 125 (2006) 164502.
- [46] A.G. Kalampounias, S.N. Yannopoulos, G.N. Papatheodorou, Temperature-induced structural changes in glassy, supercooled, and molten silica from 77 to 2150 K, *J Chem Phys.* 124 (2006) 14504.
- [47] P.L. Guzzo, L. Jacomine, J. Biasoli de Mello, Evaluation of hardness and fracture toughness in natural quartz crystals by indentation experiments, 16th Brazilian Congress of Mechanical Engineering 2 (2001) 155–161.
- [48] R. Bechmann, Elastic and piezoelectric constants of alpha-quartz, *Phys Rev.* 110 (1958) 1060–1061.