

## PROPIEDADES ELECTRÓNICAS, MECÁNICAS Y TERMODINÁMICAS DE TITANITA (CaTiSiO<sub>5</sub>)

Balter Trujillo Navarrete<sup>1</sup>, Mirza Mariela Ruiz Ramirez<sup>2</sup>,  
Rosa María Félix Navarro<sup>3</sup>, Francisco Paraguay Delgado<sup>4</sup>, Jassiel Rolando Rodríguez Barrera<sup>5</sup>

ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

Recibido: 24/05/2023    Aceptado: 20/09/2023    Publicado: 25/10/2023

**Resumen.-** Los cálculos computacionales son una herramienta que nos permite profundizar en las propiedades de los nanomateriales. En el presente trabajo de investigación, se diseñó computacionalmente y se estudiaron las propiedades de la titanita utilizando la teoría funcional de la densidad. Mediante los cálculos de la teoría funcional de la densidad se buscaron las condiciones óptimas usando la aproximación de gradiente generalizada en la forma de Perdew-Burke-Ernzerhof revisado. Se estudia la estructura de bandas electrónicas en función de la energía. También se estudian módulos elásticos, ductilidad o fragilidad, anisotropía elástica, estabilidad mecánica y rigidez de materiales sólidos. La entalpía, la entropía y la energía libre se informaron a partir de las propiedades vibratorias de los materiales. Se investigaron la capacidad calorífica dependiente de la temperatura y la temperatura de Debye. Las propiedades electrónicas mostraron que dado el valor de band gap (2.927 eV), la titanita puede usarse como un semiconductor. Las propiedades mecánicas reflejaron que el material es anisotrópico. Este estudio proporciona propiedades de la titanita obtenidas teóricamente, donde se observa la posible aplicación de la titanita como un soporte o catalizador.

**Palabras Clave:** Titanita; CaTiSiO<sub>5</sub>; esfeno; DFT; diseño computacional.

## ELECTRONIC, MECHANICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TITANITE (CaTiSiO<sub>5</sub>)

**Abstract.-** Computational calculations are a tool that allows us to delve into the properties of nanomaterials. In the present research work, the titanite was designed computationally and their properties were studied using the density functional theory. Through the calculations of the density functional theory, the optimal conditions were sought using the generalized gradient approximation in the revised Perdew-Burke-Ernzerhof form. The electronic band structure as a function of energy is studied. Elastic moduli, ductility or brittleness, elastic anisotropy, mechanical stability, and stiffness of solid materials are also studied. Enthalpy, entropy, and free energy were reported from the vibrational properties of the materials. The temperature-dependent heat capacity and Debye temperature were investigated. The electronic properties showed that given the band gap value (2.927 eV), titanite can be used as a semiconductor. The mechanical properties reflected that the material is anisotropic. This study provides properties of titanite obtained theoretically, where the possible application of titanite as a support or catalyst is observed.

**Keywords:** Titanite; CaTiSiO<sub>5</sub>; sphene; DFT; computer design.

### Introducción

Recientemente, un material que ha atraído el interés de la comunidad científica son los esfenos (CaTiSiO<sub>5</sub> o CaTiO(SiO<sub>4</sub>)) también conocidos como titanitas (Chen y Liu 1994). En su estructura cristalina esquemática (Figura 1) se puede observar que contiene cadenas retorcidas de octaedros TiO<sub>6</sub> que comparten esquinas paralelas a un eje. Estas cadenas están conectadas por tetraedros de SiO<sub>4</sub> aislados que comparten esquinas con octaedros de TiO<sub>6</sub>. La titanita

---

<sup>1</sup> Doctor en Ciencias de materiales. Profesor investigador. Tecnológico Nacional de México Instituto Tecnológico de Tijuana. Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, 22430 Tijuana, B. C. Correo: balter.trujillo@tectijuana.edu.mx ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0196-1001>. (Autor correspondiente).

<sup>2</sup> Maestra en Ciencias de la ingeniería. Tecnológico Nacional de México Instituto Tecnológico de Tijuana. Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, 22430 Tijuana, B. C. Correo: mirza.ruiz17@tectijuana.edu.mx. CVU 908766, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-1783-8419>.

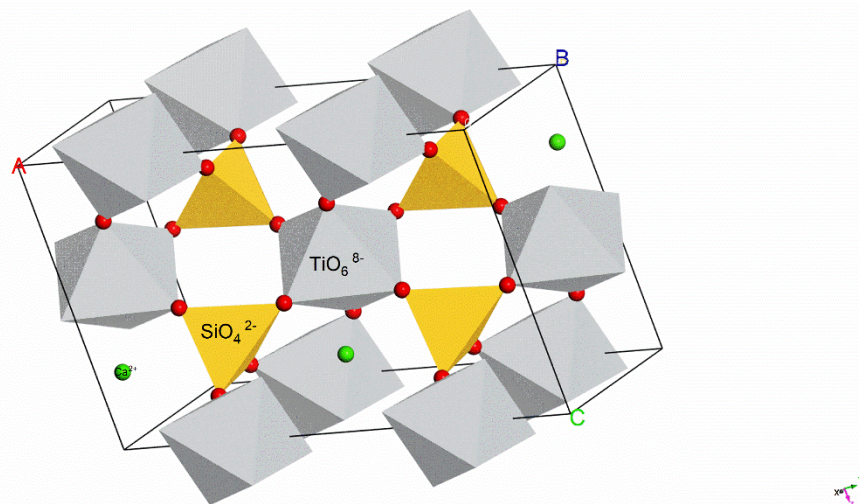
<sup>3</sup> Doctora en Ciencias químicas. Profesora investigadora. Tecnológico Nacional de México Instituto Tecnológico de Tijuana. Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, 22430 Tijuana, B. C. Correo: rmfelix2003@yahoo.com.mx Tel. (664) 221 5115 ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3178-1164>.

<sup>4</sup> Doctor en Ciencias de Materiales. Profesor investigador. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31136 Chihuahua, Chih. Correo: francisco.paraguay@cimav.edu.mx, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3764-1595>.

<sup>5</sup> Doctor en Ciencias e ingeniería de materiales. Profesor investigador. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Carr. Tijuana-Ensenada 3918, Zona Playitas, 22860 Ensenada, B.C. Correo: jassiel@cicese.edu.mx ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9881-2917>.

sufre una transición de fase del monoclinico de baja temperatura  $P2_1/a$  a una fase monoclinica  $A2/a$  (también llamado  $C2/c$ ) de alta temperatura a aproximadamente 500 K, acompañada por los desplazamientos de átomos de Ti desde su posición descentrada al centro del octaedro de  $TiO_6$  (Peng et al. 2019).

Figura 1. Estructura cristalina de esfenos.



Nota. Estructura de esfeno diseñado en Materials Studio.

A los esfenos se les conoce por mostrar una excelente estabilidad química, mecánica, térmica (Yin et al. 2018). Presentan aplicaciones variadas en la literatura como eliminación de desechos nucleares, materiales luminiscentes y pigmentos (Maletaškić et al. 2017). Cruz-Ortiz et al. 2015 evaluaron la actividad antibacteriana de los materiales  $TiO_2$ - $CaSiTiO_5$  contra *E. coli* y *S. aureus* en presencia y ausencia de luz UV. Los materiales se sintetizaron mediante reacción en estado sólido empleando  $TiO_2$  de un catalizador gastado y wollastonita como materias primas. Por otra parte, Fareed et al. 2018 reportaron el uso de nanopartículas de titanita de cadmio modificadas con zinc ( $Zn_xCd_{1-x}TiO_3$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ )) para la detección de metanol a temperatura ambiente. A su vez, Malcherek et al. 2004 reportaron el isomorfismo de transición de fase estructural de la titanita de calcio con sus variantes con litio:  $LiTiO(SiO_4)$ ,  $LiTaO(SiO_4)$  y  $LiTaO(GeO_4)$ , los cuales tiene un alto potencial como electrodos en pilas de combustible de óxido sólido.

Una herramienta eficiente que ha sido muy utilizada para diseñar y para describir las propiedades de los nanomateriales, verificar los resultados experimentales o dar una explicación más detallada son los cálculos computacionales por la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) (Niu et al. 2020; Santos y Veiros 2020; Serir et al. 2020). DFT es principalmente una teoría de la estructura electrónica del estado fundamental, expresada en términos de la distribución de densidad electrónica  $n(r)$  (Kohn, Becke, and Parr 1996). Sus aplicaciones van desde la química y la bioquímica sobre la física de la materia condensada hasta la ciencia de los materiales (Christensen, Bligaard, y Jacobsen 2020). En este último ayudando a obtener la estructura, energías y propiedades de materiales, moléculas y nanosistemas (Er y Ghatak 2020).

Entre los estudios que se han realizado utilizando la DFT se puede enlistar diversos ejemplos como Shapovalov et al. 2021, quienes demostraron la capacidad reversible de las reacciones redox de los iones de oxígeno de  $Na_{0.9}Fe_{0.45}Ti_{1.55}O_4$ . Santos y Veiros 2020 predijeron el impacto estereoquímico del tiolato en la proporción de epímeros obtenida a través de los cálculos de DFT. Mientras que Muz, Göktaş, y Kurban 2020 investigaron las propiedades estructurales y optoelectrónicas de los compuestos de pentaceno dopados con metales de transición (Cu, Fe, Mn, Ni, V y Zn) como material para dispositivos fotovoltaicos orgánicos. Sin embargo, faltan estudios complementarios de las propiedades físicas, químicas, mecánicas de titanitas, por lo que el uso de una herramienta como DFT nos permitiría profundizar en ellas. Por lo tanto, en el presente trabajo de investigación, se realizó el diseño vía el modelado y simulación basado en DFT, investigando sus propiedades electrónicas, mecánicas y termodinámicas.

## Materiales y métodos

El diseño computacional de titanita fue mediante el software Materials Studio de la compañía BIOVIA®. Tomando los datos de la tarjeta 01-076-6577 de PDF+4 de la ICDD, y usando los parámetros de red:  $a = 5.445$ ,  $b = 5.445$ ,  $c = 7.4$ ,  $\alpha = \beta = 107.348$ ,  $\gamma = 106.049$ . Se utilizó la aproximación de gradiente generalizada (GGA) en la forma de Perdew-Burke-Ernzerhof revisado (rPBE, por sus siglas en inglés) conocido como funcional GGA-rPBE. Como parámetros de tolerancia de convergencia se usó una energía total de  $1 \times 10^{-5}$  eV/átomo, la fuerza máxima de 0.03 eV/Å, la tensión máxima 0.05 GPa, las tolerancias máximas de desplazamiento de 0.001 Å. Para los parámetros electrónicos se utilizó el tratamiento relativista Koelling-Harmon, el pseudopotencial ultrasuave OTFG (“On the fly generation”), una energía de corte (energy cut-off) de 571.4 eV (calidad fina), con puntos  $k \times 3 \times 2$  para asegurar la configuración optimizada de la estructura cristalina así como la investigación de propiedades. Para calcular las propiedades eléctricas el cambio fue en los parámetros electrónicos donde se utilizó el pseudopotencial Conservador de normas y una energía de corte de 800.00 eV (calidad fina). Las propiedades electrónicas, mecánicas y termodinámicas fueron analizadas usando el módulo CASTEP (“Cambridge Serial Total Energy Package”) (Clark et al. 2005).

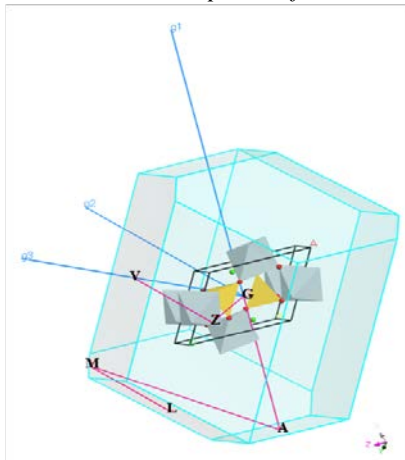
## Resultados y discusión

### Propiedades electrónicas:

Las propiedades electrónicas juegan un papel importante en la descripción del rendimiento de los materiales. Las propiedades electrónicas están determinadas principalmente por la brecha de energía entre la conducción y la banda de valencia. La brecha de energía indicará la tendencia de un electrón a moverse desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular ocupado más bajo (LUMO) y, por lo tanto, la diferencia energética del material (Lawal, Bello, and Kona 2022).

En la celda primitiva de  $\text{CaTiSiO}_5$ , hay 16 átomos, incluidos 2 átomos de Ca, 2 átomos de Ti, 2 átomos de Si y 10 átomos de O. La zona de Brillouin es una celda primitiva simétrica en el espacio vectorial de ondas, que tiene todas las simetrías del grupo de puntos de la red recíproca (J. Chen, Xu, and Chen 2020). Los puntos espaciales dentro de la zona de Brillouin para el esfero se denotan L, M, A, G, Z, V (letras griegas:  $\Lambda$ , M, A,  $\Gamma$ , Z,  $\zeta$ ) como se muestra en la Figura 2.

Figura 2. Zona de Brillouin para la fase C2/c de titanita.



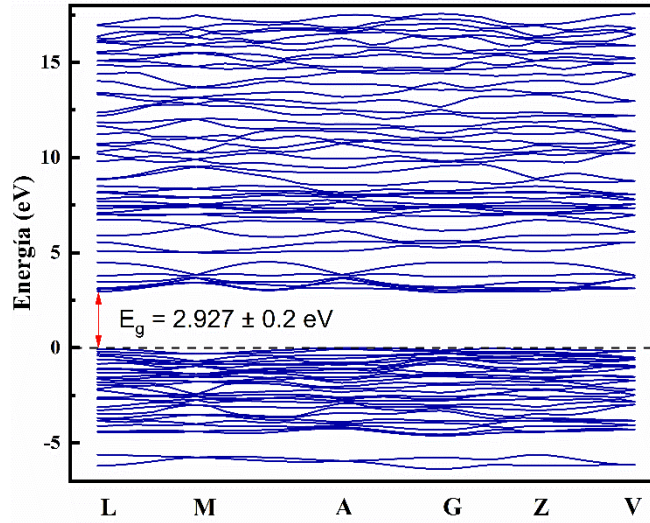
De modo que se puede calcular una estructura de bandas (Figura 3) a partir de una zona de Brillouin. La mayoría de los estados cuánticos de los electrones no juegan ningún papel. Solo los electrones en estados cercanos a la superficie de Fermi (energía cero, línea punteada), aquellos con los momentos más altos, contribuyen a la conducción (W. Chen et al. 2012; Littlewood and Kos 2005) a partir de ello se puede obtener el band gap ( $E_g$ ) de  $2.927 \pm 0.2$  eV. A su vez, Das, Mondal, y Mandal 2021 han reportado una banda prohibida de 3.2 eV para la titanita  $P2_1/a$ , de manera que necesitaría mayor energía que la calculada en este trabajo. Además, estos resultados sugieren que la titanita puede ser usada como semiconductor.

### Propiedades mecánicas:

Los módulos elásticos, la ductilidad o fragilidad, la anisotropía elástica, la estabilidad mecánica y la rigidez de los materiales sólidos son propiedades muy importantes para la ingeniería de materiales. Estas propiedades se pueden

estudiar utilizando una constante elástica que se puede calcular a partir del método de deformación-esfuerzo lineal finito utilizando la formulación CASTEP (Clark et al. 2005).

Figura 3. Estructura de bandas para la fase C2/c de titanita.



Las propiedades elásticas de un material revelan las características de respuesta a cargas externas aplicadas de diferentes maneras. La relación tensión/deformación (es decir, la ley de Hooke) de materiales generalmente anisotrópicos con comportamiento elástico lineal se puede escribir de la siguiente manera:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1)$$

donde  $\sigma_{ij}$  son los componentes de tensión,  $\varepsilon_{ij}$  los componentes de deformación y  $C_{ijkl}$  los módulos elásticos. La ecuación (1) utiliza la notación de Voigt en la que 1, 2,... y 6 representan xx, yy, zz, yz, zx, xy, respectivamente. Teniendo en cuenta las siguientes propiedades de simetría:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (2)$$

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk} \quad (3)$$

$$C_{ijkl} = C_{jikl}, \quad C_{ijkl} = C_{ijlk}, \quad C_{ijkl} = C_{klij} \quad (4)$$

la ley de Hooke generalizada se puede escribir en forma matricial como (Lamuta 2019; Liu 2020):

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Debido a que los tensores  $\sigma$  y  $\varepsilon$  tienen cada uno solo seis componentes independientes, el tensor de  $C_{ij}$  de segundo orden solo puede tener  $6 \times 6 = 36$  componentes independientes. Los componentes restantes  $(36-6)/2$  deben ser 15 pares iguales, haciendo un máximo de  $6 + 15 = 21$  componentes independientes para el tensor de módulo elástico. Un cristal con simetría monoclinica tiene 13 componentes independientes en sus constantes elásticas, viz.  $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{25}, C_{35}$  y  $C_{46}$  (Angel et al. 2009). En la Tabla 1 se observan los 13 componentes independientes calculados para el esfero C2/c a 0.05 GPa (calidad fina), lo cual es consistente con la simetría monoclinica del cristal.

La Tabla 2 muestra las propiedades mecánicas estudiadas de la titanita. La relación de Poisson ( $\nu$ ) también es un índice para distinguir entre la fragilidad o la ductilidad de los materiales, cuyo límite crítico es  $\nu = 0.26$ . El material es frágil cuando  $\nu < 0.26$  y dúctil cuando  $\nu > 0.26$ . Los datos de  $\nu$  de la titanita fueron 0.239, lo que demuestra que es un material

frágil (Mahmood et al. 2019). La temperatura de Debye ( $\Theta_D$ ) es una temperatura característica para evaluar las propiedades del material. Se puede calcular a partir de constantes elásticas tomando la velocidad promedio del sonido ( $V_m$ ), de la siguiente manera (Jiang et al. 2019):

**Tabla 1**

*Matriz de constantes de rigidez elástica Cij.*

$$\begin{pmatrix} 151.4 & 66.9 & 53.8 & 0 & 26.8 & 0 \\ 66.9 & 275.9 & 80.6 & 0 & -3.2 & 0 \\ 53.8 & 80.6 & 207.6 & 0 & -13.6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 71.8 & 0 & -12.7 \\ 26.8 & -3.2 & -13.6 & 0 & 93.3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -12.7 & 0 & 58.1 \end{pmatrix}$$

Nota. Elaboración propia con los datos obtenidos del análisis de las Constantes Elásticas usando el módulo CASTEP (Clark et al. 2005).

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B}\right) \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M}\right)\right]^{1/3} V_m \quad (6)$$

Los datos de anisotropía son un indicador significativo para exhibir la eficiencia mecánica del material en el uso práctico. El índice anisotrópico universal ( $A^U$ ) sirve para caracterizar la anisotropía elástica de un sistema cristalino. Si el valor del  $A^U$  es igual a cero, el material es isotrópico. La desviación de cero indica esa medida de la anisotropía (Özer 2019). De acuerdo con el resultado a través del cálculo de constantes elásticas, la titanita C2/c monoclinica tiene un  $A^U$  de 0.61, lo cual sugiere es un material anisotrópico. Es decir, que sus propiedades varían dependiendo de la dirección (Saxena, Krief, y Adam 2018).

El módulo de Young ( $E$ ) se define como la relación entre la tensión ( $\sigma$ ) y la deformación ( $\epsilon$ ). Se puede utilizar como una medida de su rigidez. Un material con un valor grande de  $E$  se le considera un sólido rígido (Huang et al. 2012).  $E$  se calculó vía las aproximaciones de Voigt, Reuss y Hill, obteniéndose los valores promedios de 181.98, 165.17 y 173.58 GPa respectivamente. Además, se complementó con las gráficas 3D y 2D del módulo de Young (Figura 4), usando el software ELATE (Gaillac, Pullumbi, y Coudert 2016). La construcción de la superficie esférica (3D) y circular (2D) corresponde a un módulo elástico isotrópico. De lo contrario, el módulo elástico es anisotrópico. El grado de anisotropía elástica de un sólido se puede expresar mediante el nivel de desviación de la construcción 3D y 2D de la esfera. La mayor desviación corresponde a la mayor anisotropía elástica (Qu et al. 2019). Por lo tanto, se puede visualizar el comportamiento anisotrópico elástico del material, corroborando con el resultado del  $A^U$ .

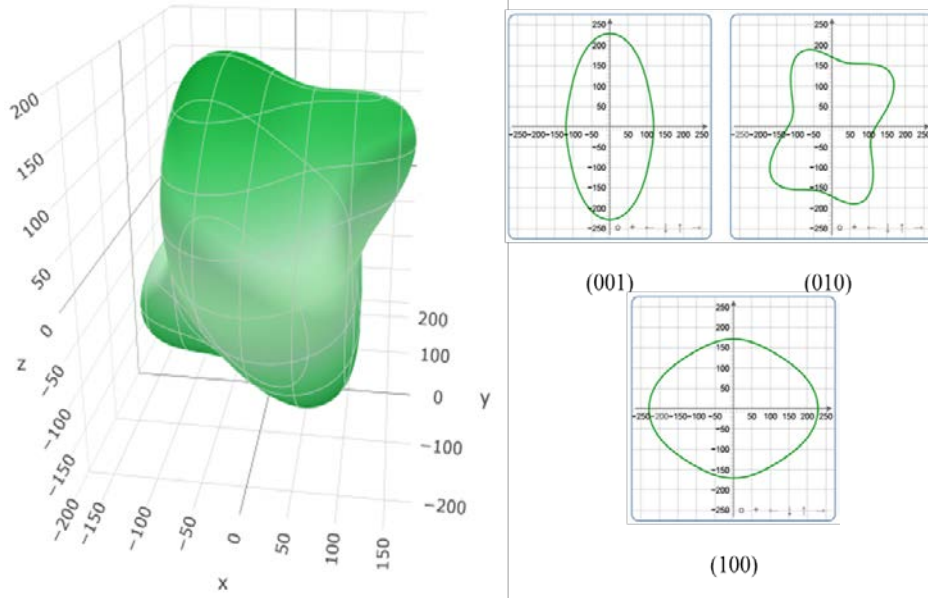
Tabla 2. El módulo de Young calculado (E), el módulo de volumen (K), el módulo de corte (G), la relación de Poisson ( $\nu$ ), la compresibilidad (K), el índice anisotrópico universal ( $A^U$ ), la temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) y la velocidad del sonido ( $V_m$ ) de titanita.

Parámetros	Valor
Módulo de Young, E (Gpa)	181.98285 <sup>V</sup> , 165.16899 <sup>R</sup> , 173.57666 <sup>H</sup>
Módulo de volumen, K (GPa)	115.28627 <sup>V</sup> , 105.58101 <sup>R</sup> , 110.43364 <sup>H</sup>
Módulo de corte, G (Gpa)	73.5634 <sup>V</sup> , 66.63964 <sup>R</sup> , 70.10152 <sup>H</sup>
Relación de Poisson, $\nu$	0.23691 <sup>V</sup> , 0.23927 <sup>R</sup> , 0.23804 <sup>H</sup>
Compresibilidad (1/GPa)	0.00947
Índice anisotrópico universal, $A^U$	0.61141
Temperatura Debye (K)	650.9476
Velocidad media del sonido (m/s)	5045.4759

Nota. Elaboración propia con los datos obtenidos del análisis de las Constantes Elásticas usando el módulo CASTEP (Clark et al. 2005). V, R y H simbolizan las aproximaciones utilizadas; V de Voigt, R de Reuss y H de Hill.



Figura 4. Representaciones gráficas de la superficie del módulo de Young en 3D y 2D para titanita.

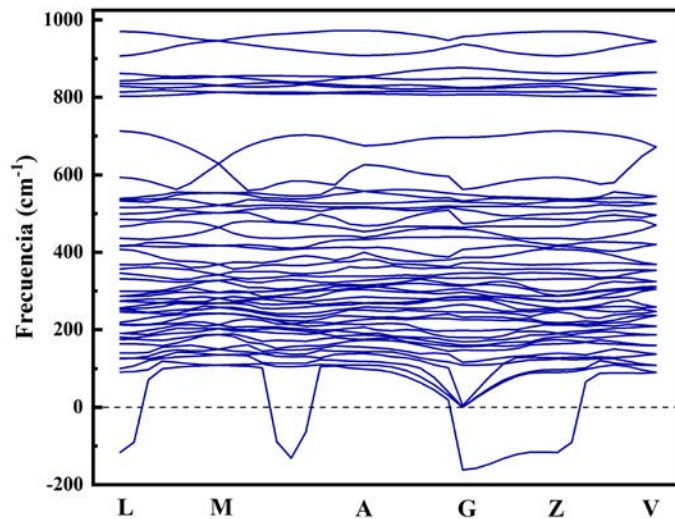


Nota. Gráficas 3D y 2D del módulo de Young obtenidas del software ELATE (Gaillac, Pullumbi, y Coudert 2016) realizadas a partir de la Matriz de constantes de rigidez elástica  $C_{ij}$ .

**Propiedades termodinámicas:**

Las propiedades termodinámicas se definen como características del sistema que pueden especificar el estado del sistema. La dinámica de red, así como las propiedades dieléctricas, las curvas de dispersión de fonones y la densidad de estados de fonones son muy significativas (Hasan et al. 2022). En la celda primitiva de  $\text{CaTiSiO}_5$ , hay 16 átomos, que producen 48 módulos de vibración, incluidas 3 ramas acústicas y 45 ramas ópticas. Figura 5 muestra las curvas de dispersión de fonones para la fase  $C2/c$  a lo largo de los puntos de alta simetría  $L-M-A-G-Z-V$ . Los modos ópticos se desplazan hacia regiones de mayor frecuencia, mientras que los modos acústicos se suavizan algunos a valores negativos. De las 45 ramas ópticas, 21 son modos activos Raman ( $9 A_g + 12 B_g$ ) y 24 son modos activos infrarrojos ( $11 A_u + 13 B_u$ ). Se encontraron frecuencias de fonones imaginarios (valores negativos), lo que indica que no puede ser estable a temperatura ambiente y presión normal (Li et al. 2016; Malcherek and Fischer 2018).

Figura 5. Dispersión de fonón para titanita.



A temperatura finita, las propiedades termodinámicas, como la entalpía ( $H$ ), la entropía ( $S$ ) y la energía libre ( $F$ ), se pueden calcular a partir de las propiedades vibratorias de los materiales,

$$H(T) = E_{tot} + \frac{1}{2} \int g(\omega) \hbar \omega d\omega + \int \frac{\hbar \omega}{e^{k_B T} - 1} g(\omega) d\omega \quad (7)$$

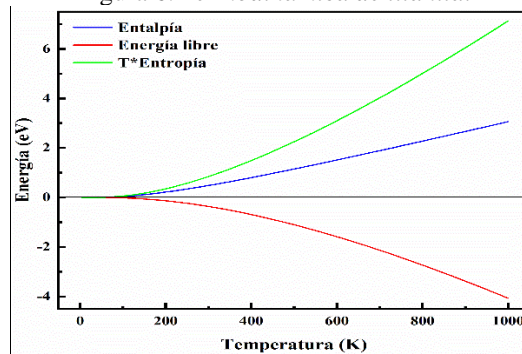
$$S(T) = k_B \left[ \int \frac{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} g(\omega) d\omega - \int g(\omega) \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \right) d\omega \right] \quad (8)$$

$$F(T) = E_{tot} + \frac{1}{2} \int g(\omega) \hbar \omega d\omega + k_B T \int g(\omega) \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \right) d\omega \quad (9)$$

donde  $g(\omega)$  es la densidad de estados de fonones (calculada junto con la dispersión de fonón) y  $k_B$  es la constante de Boltzmann (Hasan et al. 2022).

Figura 6 muestra la dependencia de la temperatura de la entalpía, la energía libre y la entropía (multiplicada por la temperatura) en un rango de 0 a 1000 K. La entalpía y la entropía aumentan con la temperatura. Dado que los iones se polarizan entre sí cuando se cierran, la línea de relación entre entropía y temperatura presenta cierta flexión. Los valores evaluados obedecieron a la tercera ley de la termodinámica ya que los valores se acercan a cero a medida que la temperatura se acerca al cero absoluto. La energía de punto cero se define como la energía más baja posible que puede tener un sistema mecánico cuántico (Jarvis 2022). La energía de punto cero de la titanita es 1.2158 eV.

Figura 6. Termodinámica de titanita.



Para predecir el comportamiento térmico del material energético, la capacidad calorífica específica es una propiedad fundamental para acceder con respecto a la temperatura (Adivaiah and Vaitheeswaran 2021). Figura 7 muestra la dependencia de la temperatura de la capacidad calorífica de las contribuciones de fonones adquirida del cálculo de la dispersión de fonón. A bajas temperaturas se debe a la limitación del modelo de Debye a bajas temperaturas. Mientras que a altas temperaturas (hasta 1000 K), la capacidad calorífica se acerca al llamado límite de Dulong-Petit, que es común en todos los sólidos a altas temperaturas.

Figura 7

Capacidad calorífica de titanita.

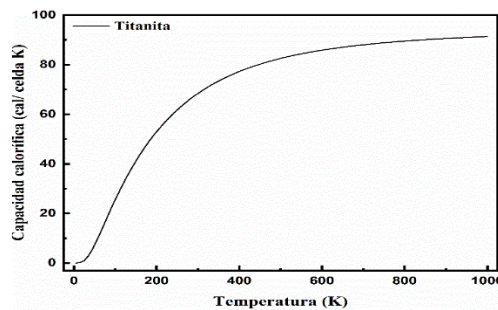
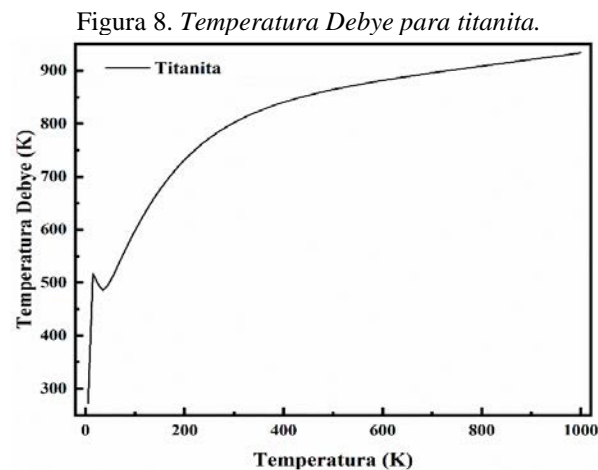


Figura 8 muestra los resultados de la temperatura de Debye de  $\text{CaTiSiO}_5$ . Se puede ver que la temperatura de Debye aumenta a bajas temperaturas, disminuye brevemente y aumenta monótonamente para acercarse a un máximo (933.53 K a 1000 K). El desnivel se ubica en  $T=35.15$  K, con la correspondiente temperatura de Debye en 485.13 K, cuyo origen aún se está discutiendo.



### Conclusiones

Se estudiaron las propiedades electrónicas, mecánicas y termodinámicas de titanita monoclinica utilizando los cálculos computacionales por la teoría funcional de la densidad. Entre los resultados relevantes, se enlista la determinación de la banda prohibida, implicando un carácter semiconductor dependiente de la dirección. A altas temperaturas la capacidad calorífica es común a la de los sólidos. Los resultados reportados muestran la potencial aplicación de la titanita en el área ambiental, donde el material se puede usar como un soporte o catalizador.

### Referencias bibliográficas

- Adivaiah, B., and G. Vaitheeswaran. 2021. "Computational Study of Lattice Dynamics and Thermodynamic Properties of Energetic Solid Cyanuric Triazide." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 148(September 2020).
- Angel, Ross J., Jennifer M. Jackson, Hans J. Reichmann, and Sergio Speziale. 2009. "Elasticity Measurements on Minerals: A Review." *European Journal of Mineralogy* 21(3): 525–50.
- Chen, Jianhua, Zhenghe Xu, and Ye Chen. 2020. "Introduction of Density Functional Theory." In *Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals*, Elsevier, 1–12.  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128179741000016> (January 20, 2022).
- Chen, S. K., and H. S. Liu. 1994. "FTIR, DTA and XRD Study of Sphene ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) Crystallization in a Ceramic Frit and a Non-Borate Base Glass." *Journal of Materials Science* 29(11): 2921–30.
- Chen, Weiguang et al. 2012. "Electronic Properties of Anatase  $\text{TiO}_2$  Doped by Lanthanides: A DFT+U Study." *Physica B: Condensed Matter* 407(6): 1038–43.
- Christensen, Rune, Thomas Bligaard, and Karsten Wedel Jacobsen. 2020. "Bayesian Error Estimation in Density Functional Theory." In *Uncertainty Quantification in Multiscale Materials Modeling*, Elsevier, 77–91.
- Clark, Stewart J. et al. 2005. "First Principles Methods Using CASTEP." *Zeitschrift für Kristallographie* 220(5–6): 567–70. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.220.5.567.65075/html> (August 10, 2022).
- Cruz-Ortiz, B. R., D. A. Cortés-Hernández, M. L. Díaz-Jiménez, and J. E. Mauricio-Benavides. 2015. "Antibacterial Activity of  $\text{TiO}_2$ - $\text{CaSiTiO}_5$  Materials Synthesised from a Spent Catalyst." *Ceramics International* 41(2): 2484–91.
- Das, Pratik Kr., Sudip Kumar Mondal, and Nibir Mandal. 2021. "First Principles Prediction of Exceptional Mechanical and Electronic Behaviour of Titanite ( $\text{CaTiSiO}_5$ )." *Materialia* 15(November 2020): 100964.
- Er, Dequan, and Kamalika Ghatak. 2020. "Atomistic Modeling by Density Functional Theory of Two-Dimensional Materials." In *Synthesis, Modeling, and Characterization of 2D Materials, and Their Heterostructures*, Elsevier, 113–23.
- Fareed, S., Arifa Jamil, M.A. Rafiq, and F. Sher. 2018. "Zinc Modified Cadmium Titanite Nanoparticles: Electrical and Room Temperature Methanol Sensing Properties." *Ceramics International* 44(5): 4751–57.
- Gaillac, Romain, Pluton Pullumbi, and François-Xavier Coudert. 2016. "ELATE: An Open-Source Online Application for Analysis and Visualization of Elastic Tensors." *Journal of Physics: Condensed Matter* 28(27):



275201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/27/275201>.
- Hasan, Mehedi, Sharifa Nasrin, M. Nazrul Islam, and A. K.M.Akther Hossain. 2022. "First-Principles Insights into the Electronic, Optical, Mechanical, and Thermodynamic Properties of Lead-Free Cubic ABO<sub>3</sub>[A = Ba, Ca, Sr; B = Ce, Ti, Zr] Perovskites." *AIP Advances* 12(8). <https://doi.org/10.1063/5.0104191>.
- Huang, Z. W., Y. H. Zhao, H. Hou, and P. D. Han. 2012. "Electronic Structural, Elastic Properties and Thermodynamics of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Si and Al<sub>2</sub>Y Phases from First-Principles Calculations." *Physica B: Condensed Matter* 407(7): 1075–81.
- Jarvis, Stephen H. 2022. *The Temporal Mechanics XEMDIR Field Resolving Zero-Point Energy , Negative The Temporal Mechanics XEMDIR Field Resolving Zero-Point Energy , Negative Energy , Anti-EM , Anti-Gravity , Symmetry Breaking , and Baryon Asymmetry*.
- Jiang, Diyou et al. 2019. "Structural Stability, Electronic Structures, Mechanical Properties and Debye Temperature of Transition Metal Impurities in Tungsten: A First-Principles Study." *Metals* 9(9).
- Kohn, W., A. D. Becke, and R. G. Parr. 1996. "Density Functional Theory of Electronic Structure." *Journal of Physical Chemistry* 100(31): 12974–80.
- Lamuta, Caterina. 2019. "Elastic Constants Determination of Anisotropic Materials by Depth-Sensing Indentation." *SN Applied Sciences* 1(10): 1–13. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1301-y>.
- Lawal, Abdullahi, Musa Bello, and Ahmed Musa Kona. 2022. "Quasi-Particle Band Structure and Optical Properties of Perylene Crystal for Solar Cell Application : A G 0 W 0 Calculations." 8(May): 187–95.
- Li, Jinping, Songhe Meng, Liyuan Qin, and Hantao Lu. 2016. "First-Principles Study of Electronic Structure, Optical and Phonon Properties of  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>." *Solid State Communications* 247: 58–63.
- Littlewood, Peter, and Šimon Kos. 2005. "Focus on the Fermi Surface." *Nature* 438(7067): 435–435.
- Liu, Zhong-Li. 2020. "High-Efficiency Calculation of Elastic Constants Enhanced by the Optimized Strain-Matrix Sets." (January). <http://arxiv.org/abs/2002.00005>.
- Mahmood, Q. et al. 2019. "The Study of Mechanical and Thermoelectric Behavior of MgXO<sub>3</sub> (X = Si, Ge, Sn) for Energy Applications by DFT." *Chemical Physics* 524: 106–12.
- Malcherek, Thomas et al. 2004. "Isomorphy of Structural Phase Transitions in LiTaOSiO<sub>4</sub>, LiTaOGeO<sub>4</sub> and Titanite, CaTiOSiO<sub>4</sub>." *Journal of Solid State Chemistry* 177(10): 3254–62.
- Malcherek, Thomas, and Michael Fischer. 2018. "Phase Transitions of Titanite CaTiSiO<sub>5</sub> from Density Functional Perturbation Theory." *Physical Review Materials* 2(2): 1–13.
- Maletaškić, Jelena et al. 2017. "Phase Evolution of Sphene Based Ceramics during Annealing." *Energy Procedia* 131: 407–12.
- Muz, İskender, Fahrettin Gökteş, and Mustafa Kurban. 2020. "3d-Transition Metals (Cu, Fe, Mn, Ni, V and Zn)-Doped Pentacene  $\pi$ -Conjugated Organic Molecule for Photovoltaic Applications: DFT and TD-DFT Calculations." *Theoretical Chemistry Accounts* 139(2).
- Niu, Juntian et al. 2020. "Methane Dry (CO<sub>2</sub>) Reforming to Syngas (H<sub>2</sub>/CO) in Catalytic Process: From Experimental Study and DFT Calculations." *International Journal of Hydrogen Energy* 45(55): 30267–87.
- Özer, Tahsin. 2019. "Study of First Principles on Anisotropy and Elastic Constants of Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> Compound." *Chinese Journal of Physics* 61: 180–89.
- Peng, Xiaoxiao et al. 2019. "Dielectric Properties of (Al<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>) Co-Doped CaTiSiO<sub>5</sub> Ceramics at Elevated Temperature." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 132: 83–88.
- Qu, Deyi, Longke Bao, Zhuangzhuang Kong, and Yonghua Duan. 2019. "Anisotropy of Elastic and Thermal Properties of TMOs<sub>2</sub> (TM = Sc, Y, Ti, Zr and Hf) from First-Principles Explorations." *Materials Research Express* 6(11): 0–11.
- Santos, Pedro Paulo, and Luís F. Veiros. 2020. "Assistance of DFT Calculations on the Design and Rationalization of Active Pharmaceutical Ingredients Synthesis – Michael Addition-Isomerization Steps in Oseltamivir Synthesis." *Tetrahedron* 76(51).
- Saxena, Vimal, Michel Krief, and Ludmila Adam. 2018. Handbook of Borehole Acoustics and Rock Physics for Reservoir Characterization *Anisotropy Evaluation*.
- Serir, N. et al. 2020. "Electronic, Elastic, Thermodynamic and Vibrational Properties of Li<sub>6</sub>BeZrF<sub>12</sub>: Insights from DFT-Based Computer Simulation." *Computational Condensed Matter* 25.
- Shapovalov, Victor et al. 2021. "Laboratory Operando Xas Study of Sodium Iron Titanite Cathode in the Li-Ion Half-Cell." *Nanomaterials* 11(1): 1–13. <https://doi.org/10.3390/nano11010156> (May 30, 2021).
- Yin, Dan et al. 2018. "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ce-Doped Sphene Mineral Using CuO as the Oxidant." *Progress in Nuclear Energy* 105: 167–74.