

## Estudio comparativo de cálculos semiempíricos y ab/initio en el sistema Fe-C

Sandra Simonetti <sup>1,2†</sup>, Graciela Brizuela <sup>2††</sup> y Alfredo Juan <sup>2†††</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones en Mecánica Teórica y Aplicada – Universidad Tecnológica Nacional

11 de Abril 461, (8000) Bahía Blanca, Argentina - <sup>†</sup>e-mail: [ssimonet@uns.edu.ar](mailto:ssimonet@uns.edu.ar).

<sup>2</sup> Departamento de Física – Universidad Nacional del Sur

Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina – e-mail: <sup>††</sup>[brizuela@criba.edu.ar](mailto:brizuela@criba.edu.ar),  
<sup>†††</sup>[cajuan@uns.edu.ar](mailto:cajuan@uns.edu.ar)

### RESUMEN

Fenómenos como las reacciones gas-sólido, la corrosión, la catálisis, la difusión superficial, la recristalización, la adhesión, la fricción, etc. son influenciadas por la presencia indeseable de impurezas adsorbidas sobre la superficie. Particularmente, los átomos de carbono como impurezas son frecuentes en los aceros y pueden causar influencias drásticas en las propiedades del hierro así como establecer fuertes interacciones con los defectos presentes en el material.

La estructura electrónica de dos átomos de carbono en la región cercana a una vacancia en Fe bcc fue analizada utilizando cálculos semi-empíricos basados en el método de orbitales moleculares de Superposición Atómica y Delocalización Electrónica (ASED) y cálculos ab/initio basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Para simular el sistema utilizando el método ASED se diseñó una celda constituida por 125 átomos de Fe, mientras que los cálculos DFT se ejecutaron en una celda constituida por 14 átomos de Fe. Los átomos de carbono fueron localizados en su posición de mínima energía. Con ambas metodologías, la posición más estable para los átomos de carbono en la zona de la vacancia se encontró en la región cercana a los sitios octaédricos primeros vecinos; y a 1.23 Å y 0.96 Å del centro de la vacancia, utilizando la metodología ASED y DFT respectivamente. En los resultados obtenidos con ambos métodos, se observaron cambios en la estructura electrónica de los átomos de Fe cercanos a la vacancia cuando los átomos de carbono se encuentran presentes. Se produce un debilitamiento del enlace Fe-Fe como consecuencia de la formación del enlace Fe-C. La interacción Fe-C ocurre principalmente a través del orbital 4s de Fe, con menor participación de los orbitales 4p y 3d del Fe. Pudo observarse una transferencia de carga a los átomos de carbono desde los átomos de Fe primeros vecinos. Para la distancia C-C de 1.46 Å existe un enlace entre los átomos de carbono. Pudo observarse que la interacción Fe-C es más fuerte que la interacción C-C. Pudo corroborarse una buena concordancia entre los resultados obtenidos con ambas metodologías.

**Palabras claves:** Simulación computacional; vacancia; hierro; carbono.

## 1. INTRODUCCIÓN

Existe un marcado interés por estudiar la forma en que los átomos aislados de carbono interaccionan con las superficies de los aceros, como un primer paso para comprender las reacciones que se producen durante esta interacción y que pueden finalizar en la formación de carburos en la matriz del hierro.

En Fe- $\alpha$ , los átomos de carbono ocupan posiciones octaédricas causando una distorsión en la red debido al tamaño de su radio atómico [1]. Mc. Lellan y col. presentan un modelo donde proponen que los átomos de carbono difunden en la red del hierro ocupando sitios tetraédricos y octaédricos sucesivamente [2]. Grabke propone a los sitios intersticiales de la superficie como el lugar de adsorción más probable para el carbono, el cual se encontraría rodeado por cuatro átomos de hierro [3].

Las impurezas poseen fuertes interacciones con los defectos de la red. Domain y col. estudiaron mediante cálculos DFT, la interacción de átomos aislados de carbono con vacancias, encontrando una fuerte energía de enlace vacancia-carbono [4].

Wu y col. estudiaron el efecto del carbono en la cohesión del borde de grano en la matriz del hierro y determinaron que la hibridización de los orbitales p y la anisotropía espacial del enlace resultante son los factores que determinan el comportamiento de fragilización o de cohesión en el metal debido a la presencia de la impureza [5].

El objetivo del presente trabajo es estudiar la interacción entre dos átomos de carbono y una vacancia de Fe bcc, realizando consideraciones sobre el enlace y la estructura electrónica. Para tal fin se realizaron cálculos utilizando dos metodologías: cálculos semiempíricos basados en la Teoría de Orbitales Moleculares de Superposición Atómica y Delocalización Electrónica (ASED) y cálculos ab-initio basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), con el propósito de comparar los resultados obtenidos con ambas metodologías. Los modelos y los programas computacionales utilizados se describen en la siguiente sección.

## 2. MODELOS Y MÉTODOS COMPUTACIONALES

Como es conocido, la estructura del Fe bcc tiene un parámetro de red de 2.86 Å y una distancia entre los primeros vecinos Fe-Fe de 2.48 Å [6]. Los resultados se obtuvieron realizando cálculos semi-empíricos basados en el método de Superposición Atómica y Delocalización Electrónica (ASED) implementados con el programa YAeHMOP [7] y cálculos ab/initio basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) implementados con el programa Amsterdam Density Functional 2000 package (ADF2000) [8, 9]. Con la finalidad de optimizar el tiempo de cálculo, para simular el sistema utilizando el método ASED se diseñó una celda constituida por 125 átomos de Fe (ver Fig. 1 (a)), mientras que los cálculos DFT se ejecutaron en una celda constituida por 14 átomos de Fe (ver Fig. 1 (b)). En ambos modelos, la vacancia se encuentra en el centro del cluster con el fin de evitar efectos de borde. Buscamos la posición para el par de átomos de carbono que minimiza la energía de los clusters que

contienen a la vacancia. Luego de encontrar la posición más estable para ambas impurezas en la zona de la vacancia estudiamos las interacciones Fe-C y C-C. La densidad de estados fue calculada para analizar las interacciones matriz metálica-impurezas. El análisis del enlace químico se realizó mediante el cálculo de las poblaciones de solapamiento orbital cristalino (OP).

La estabilidad de aglomeración de los átomos de carbono en la matriz del hierro, también fue computada:

$$\Delta E_{agl, total} = E(Fe_m C_n) - E(Fe_m) - n[E(Fe_m C_1) - E(Fe_m)] \quad (1)$$

donde m es el tamaño de la celda y n es el número de átomos de carbono.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Localización de los átomos de carbono en la zona de la vacancia

Los cálculos efectuados con la metodología ASED muestran que la configuración más estable se obtiene cuando los átomos de carbono ocupan los sitios octaédricos cercanos a la vacancia (ver Fig. 1 (a)), ubicándole a una distancia vacancia-carbono de 1.23 Å y a una distancia Fe-C del primer vecino metálico de 1.68 Å. Por otro lado, mediante cálculos DFT se determinó que la configuración más estable corresponde a los dos átomos de carbono ocupando la zona de la vacancia cercana a los sitios octaédricos primeros vecinos y alineados a lo largo de la dirección

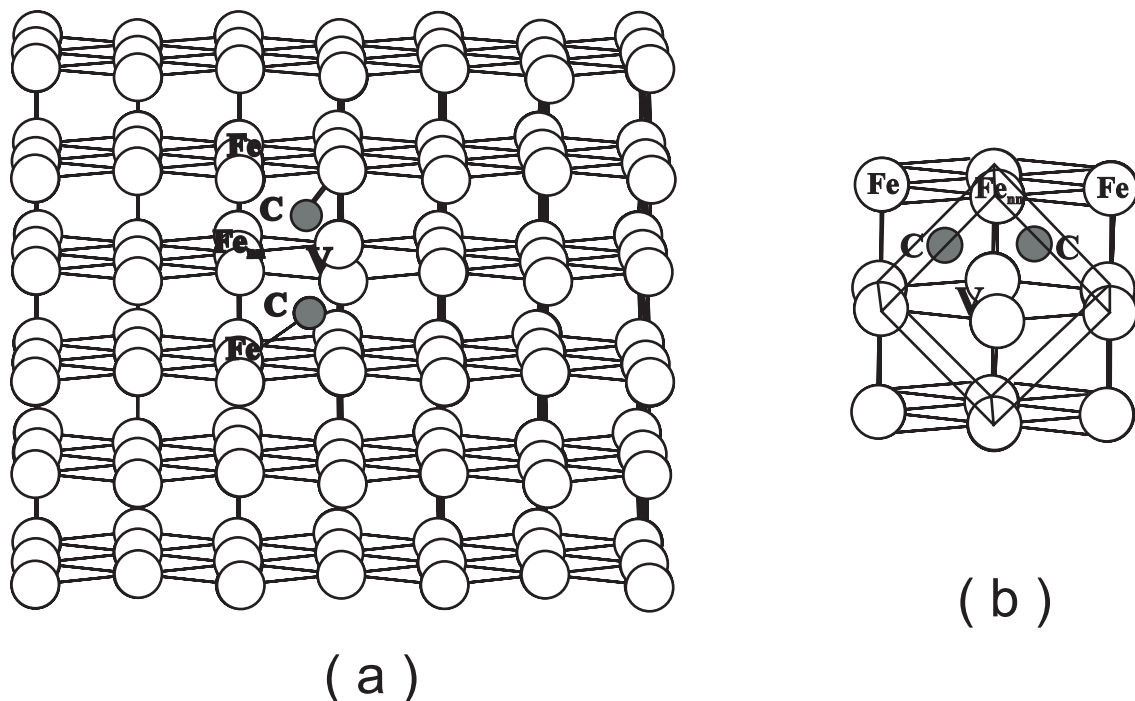


Figura 1 Vista esquemática de la (a) celda de  $Fe_{125}$  utilizada para los cálculos ASED y (b) celda de  $Fe_{14}$  utilizada para los cálculos DFT.

<110> (ver Fig. 1 (b)). La distancia de enlace vacancia-carbono encontrada es de 0.96 Å y la mínima distancia Fe-C es de 1.92 Å. Los valores obtenidos están en muy buen acuerdo con los reportados en la literatura [10, 11, 4, 12]. Utilizando ambas metodologías, la distancia C-C es 1.46 Å, la cual corresponde a la distancia típica de un enlace covalente para el C (1.38-1.48 Å para el enlace  $sp^2$  [13]). Domain y col. encontraron una distancia C-C de 1.42 Å y proponen que se forma un enlace covalente entre ambos carbonos [4].

La energía de aglomeración (Ecuación (1) de la sección 2) indica que para el C, es más favorable unirse a otro C que a un par vacancia-carbono ya formado. Debemos enfatizar que estamos trabajando con una monovacancia como modelo, en una situación más realista debería de haber más vacancias que pudieran actuar como trampas para los átomos carbonos. Domain y col. proponen que una vacancia puede enlazarse con hasta dos átomos de carbono, en una configuración donde los dos átomos de C ocupan los sitios octaédricos primeros vecinos y cuyas menores distancias son perpendiculares una con la otra [4]. Según nuestros cálculos, utilizando ambas metodologías, la energía de dos átomos de carbono asociados con una vacancia es cercana a la energía de un solo átomo de carbono asociado con una vacancia. Este resultado indica que para el C existe probablemente una competencia entre la formación de un nuevo par vacancia-carbono y la formación de un complejo triple vacancia-carbono-carbono. Takaki y col. reportaron que las monovacancias contienen una cantidad limitada de átomos de carbono [13]. Otros resultados muestran una cinética claramente bimolecular, indicando que solamente un átomo de carbono se asocia con una vacancia [14]. Bajo condiciones normales y aún bajo irradiación, la concentración de vacancias en hierro es pequeña comparada con la concentración de átomos de carbono (para Fe puro y aleaciones de Fe), y una gran proporción de vacancias puede estar asociada con uno o con dos átomos de carbono, con fuertes energías de enlace.

### 3.2 Estructura electrónica

Los enlaces Fe-Fe vecinos a los átomos de C reducen su población de solapamiento debido a la localización del C en los clusters (ver Tabla 1). La energía de Fermi cambia ligeramente con respecto al cluster metálico sin impurezas y pueden observarse más estados antienlazantes ocupados para la interacción Fe-Fe. Con la introducción de los átomos de C en la zona del defecto, la población de solapamiento (OP) de los enlaces Fe-Fe vecinos a los carbonos decrece de acuerdo a los cálculos semiempíricos y ab-initio.

Según la metodología ASED, la población del orbital Fe 4s disminuye alrededor de un 15% mientras que la de los orbitales Fe 4p y Fe 3d disminuye alrededor de un 4% y un 5%, respectivamente. Según la metodología DFT, el orbital Fe 4s disminuye su población alrededor de un 31% mientras que los orbitales Fe 4p la disminuyen aproximadamente un 13% y la población del orbital Fe 3d aumenta menos que un 1%. Ambas metodologías muestran la participación mayoritaria del orbital Fe 4s en los enlaces. Los átomos de C interactúan con los

átomos de Fe vecinos desde los cuales reciben una carga negativa, actuando los átomos de C como aceptores de electrones. En general, se produce una transferencia de carga desde los átomos de Fe primeros vecinos a los átomos de C y el efecto de las impurezas prácticamente no se extiende a los segundos vecinos metálicos. Se forma un enlace Fe-C a expensas del debilitamiento del enlace Fe-Fe de los primeros vecinos. En la Tabla 1 se encuentran resumidas las distancias y las poblaciones de solapamiento para los enlaces más

Tabla 1 Distancias y poblaciones de solapamiento (OP) para las interacciones más importantes que se producen en los clusters de Fe.

## ASED

Átomo	s	p	d	Carga	Enlace	Distancia (Å)	OP
C	1.54	3.70		-	C-Fe	1.68	0.68 <sup>a</sup>
							0.40 <sup>c</sup>
					C-C	1.46	0.05 <sup>a</sup>
							0.50 <sup>c</sup>
Fe	0.69	0.29	5.72 <sup>b</sup>	-	Fe-Fe <sub>nn</sub>	2.48	0.30 <sup>b</sup>
							0.59

## DFT

Átomo	s	p	d	Carga	Enlace	Distancia (Å)	OP
C	1.41	3.20	0.08	-0.69 <sup>a</sup>	C-Fe	1.92	0.34 <sup>a</sup>
							0.30 <sup>c</sup>
					C-C	1.46	0.05 <sup>a</sup>
							0.50 <sup>c</sup>
Fe	0.97	0.37	6.83 <sup>b</sup>	-0.16 <sup>b</sup>	Fe-Fe <sub>nn</sub>	2.48	0.21 <sup>b</sup>
							0.67

<sup>a</sup> En el sistema Fe-C-C.

<sup>b</sup> En el cluster aislado de Fe.

<sup>c</sup> En el vacío

importantes que se producen en los clusters de Fe. El C como impureza debilita los enlaces Fe-Fe. El C disminuye la OP entre los átomos de Fe primeros vecinos. No obstante, la distribución espacial de los orbitales del C crea la posibilidad de que se establezca una especie de "puente" Fe-C-Fe que podría proveer un efecto compensador a la matriz de hierro. El enlace entre los átomos de C y el cluster de Fe se produce debido a la cercanía de los niveles de valencia correspondientes a las bandas s-d de los niveles atómicos del Fe y a la disponibilidad de los orbitales 2p del C para formar enlaces con los orbitales d del Fe [15]. La anisotropía

espacial del enlace resultante es el factor que determina la fragilización relativa o el comportamiento de cohesión de la impureza [15].

La OP del enlace C-C utilizando ambas metodologías, es 0.05 a la distancia C-C de 1.46 Å mientras que la OP para el enlace C-C a la misma distancia interatómica en el vacío es de 0.50. Nuestros cálculos muestran una interacción C-C de pequeña magnitud que ocurre como consecuencia de la ocupación de estados antienlazantes C-C a energías cercanas al nivel de Fermi. La zona de la vacancia ofrece más lugar para acomodar los átomos intersticiales de C y cada átomo de C tiene más preferencia a enlazarse con los átomos de Fe vecinos que a enlazarse entre ellos mismos. De allí que la interacción Fe-C es más fuerte que la interacción C-C.

#### 4. CONCLUSIONES

La interacción Fe-C en la zona de una vacancia de hierro bcc fue estudiada usando el método ASED y el DFT. Se determinó la posición más estable para dos átomos de C dentro de la matriz metálica. De acuerdo a nuestros cálculos, la interacción Fe-C se ve favorecida en la región de la vacancia. Las impurezas de carbono debilitan los enlaces Fe-Fe de sus primeros vecinos metálicos y los enlaces Fe-C se forman a expensas de este debilitamiento. El átomo de C tiene también la posibilidad de establecer un "puente" Fe-C-Fe que podría proveer un efecto compensador a la matriz de hierro y podría compensar el efecto fragilizador sobre los enlaces Fe-Fe. Pudo corroborarse una buena concordancia entre los resultados obtenidos con ambas metodologías.

#### REFERENCIAS

- [1] E. Fromm, G. Hörz, *Inter. Met. Rev.*, vol. 256, p. 5, 1980.
- [2] R. Mc Lellan, I. Ishibachi, *Trans. Aime.*, vol. 233, p. 1938, 1985.
- [3] H. Grabke, *Mater. Sci. Eng.*, vol. 42, p. 91, 1980.
- [4] C. Domain, C. S. Becquart, J. Foct, *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 144112, 2004.
- [5] R. Wu, A. J. Freeman, G. Olson, *Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 7504, 1996.
- [6] B. J. Lee, *Acta Mater.*, vol. 54, p. 701, 2006.
- [7] G. Landrum, W. Glassey, *Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package (YAEHMOP)*, Cornell University, 2004.
- [8] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (New York: Oxford University Press), 1989.
- [9] *Amsterdam Density Functional Package Release 2001* (Vrije Universiteit Amsterdam).
- [10] Y. Niu, S. Wang, D. Zhao, C. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, p. 4267, 2001.
- [11] D. E. Jiang, E. A. Carter, *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 214103, 2003.
- [12] P. Hautojärvi, J. Johansson, A. Vehanen, J. Yli-Kaupila, P. Moser, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 44, p. 1326, 1980.

[13] J. March, *Advanced Organic Chemistry* (Wiley, New York), 1985.

[14] R. A. Arndt, A. C. Damask, *Acta Metall.*, vol. 12, p. 341, 1964.

[15] A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, p. 696, 1977.

### **Agradecimientos**

Nuestro trabajo fue financiado por la UTN-FRBB y UNS. S. Simonetti, G. Brizuela y A. Juan son miembros del CONICET.