



---

**Universidad de Valladolid**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

---

**Trabajo de Fin de Grado**

---

**Caracterización a nivel mecánico-cuántico  
de la fricción por deslizamiento entre dos  
nanoestructuras de hierro**

Iris del Bosque Fernández

Grado en Física

Tutores:

Andrés Vega Hierro

Rodrigo Humberto Aguilera del Toro

2024



# ÍNDICE GENERAL

Resumen . . . . .	4
1. Introducción . . . . .	6
1.1. Tribología a escala atómica . . . . .	6
1.2. Historia temprana . . . . .	7
1.3. Propiedades relevantes . . . . .	9
1.4. Interfases masivas . . . . .	10
1.5. Objetivos . . . . .	11
2. Modelo teórico . . . . .	11
2.1. Hamiltoniano molecular . . . . .	11
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer y teorema de Hellman - Feynman . . . . .	12
2.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT) . . . . .	13
2.4. Teoremas de Hohenberg - Khon . . . . .	15
2.5. Modelo de Kohn y Sham . . . . .	15
2.6. Energía de intercambio y correlación y sus aproximaciones . . . . .	16
2.7. Cálculo autoconsistente . . . . .	18
3. Metodología . . . . .	18
3.1. Código VASP . . . . .	19
3.2. Densidad de carga electrónica. Método Bader . . . . .	20
4. Resultados . . . . .	21
4.1. Fricción por deslizamiento de dos cadenas monoatómicas de Fe . . . . .	21
4.1.1 Geometría de equilibrio . . . . .	21
4.1.2 Superficie de energía potencial (PES) . . . . .	22
4.1.3 Propiedades relevantes . . . . .	23
4.2. Fricción por deslizamiento de dos nanofilms de Fe . . . . .	23
4.2.1 Geometría de equilibrio . . . . .	24
4.2.2 Superficie de energía potencial (PES) . . . . .	25
4.2.3 Propiedades relevantes . . . . .	27
4.2.4 Distribución electrónica en la interfase . . . . .	28
4.2.5 Cargas y momentos magnéticos locales . . . . .	31
5. Conclusiones y perspectivas . . . . .	32
Bibliografía . . . . .	33
Apéndice: Relación con las asignaturas del Grado en Física . . . . .	35



## Resumen

En este estudio, se han investigado las propiedades de fricción seca y deslizamiento entre dos superficies homogéneas de  $\alpha$ -Fe utilizando simulaciones *ab initio* mediante el paquete VASP, que es una implementación eficiente de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). El objetivo principal fue comprender los mecanismos subyacentes a la fricción a nivel atómico y establecer una metodología robusta para futuras investigaciones en nanotribología. Inicialmente, se analizó una cadena unidimensional de hierro deslizando sobre otra. Posteriormente, se abordó un sistema más realista de un nanofilm de hierro deslizando sobre otro. Mediante el mapeo de la superficie de energía potencial (PES), se calcularon propiedades relevantes como la corrugación, las energías de adhesión, las fuerzas de fricción o la resistencia a la cizalladura y se analizó la distribución electrónica en la interfase en conexión con el enlace entre las dos nanoestructuras.

## Abstract

In this study, the dry friction and sliding properties between two homogeneous surfaces of  $\alpha$ -Fe have been investigated using *ab, initio* simulations with the VASP package, which is an efficient implementation of Density Functional Theory (DFT). The main objective was to understand the underlying mechanisms of friction at the atomic level and to establish a robust methodology for future research in nanotribology. Initially, a one-dimensional chain of iron sliding over another was analyzed. Subsequently, a more realistic system of a nanofilm of iron sliding over another was addressed. By mapping the potential energy surface (PES), relevant properties such as corrugation, adhesion energies, friction forces, and shear resistance were calculated, and the electronic distribution at the interface was analyzed in connection with the bonding between the two nanostructures.



## 1. Introducción

### 1.1. Tribología a escala atómica

La tribología es una disciplina dedicada al estudio de la fricción, el desgaste y la lubricación en el contacto entre superficies. La búsqueda del ser humano en pos de influir en la fricción y el desgaste es tan antiguo como la propia historia de la humanidad. El rozamiento tiene una gran importancia tanto a nivel económico como energético.

Históricamente, el estudio del rozamiento comenzó con Leonardo da Vinci, el cual formuló las leyes del rozamiento seco. Trató el tema de la fricción al examinar el coeficiente de rozamiento (coeficiente de rozamiento estático) en un plano inclinado. En el siglo XVII, el científico francés Guillaume de Amontons, estudió el deslizamiento seco de dos superficies planas y formuló una ley que establece que, a escala macroscópica, la fuerza de fricción entre dos cuerpos es directamente proporcional a la carga normal aplicada e independiente del área de contacto. Si bien las leyes de Amontons funcionan a estas escalas, sus supuestos fundamentales comienzan a fallar a nivel micro y nano.

Comprender cómo la fuerza de fricción y la carga aplicada dependen del área de contacto a escala atómica, es esencial para el diseño de materiales o dispositivos miniaturizados con un rendimiento óptimo.

La mayoría de las superficies, aún las que se consideran pulidas son extremadamente rugosas a escala atómica. Por ello, es necesario definir el área real de contacto, el cual es una pequeña proporción del área aparente en el cual los picos de las dos superficies se ponen en contacto, [Figura 1a](#).

Yifei Mo et al., [\[1\]](#) en Madison, Estados Unidos, utilizaron simulaciones por ordenador de dinámica molecular (MD) para establecer leyes de fricción en contactos secos a nanoescala, demostrando cómo la fuerza de fricción depende linealmente del número de átomos que interactúan a través del área de contacto, [Figura 1b](#) y como la ruptura de la mecánica continua puede entenderse como resultado de la naturaleza rugosa del contacto.

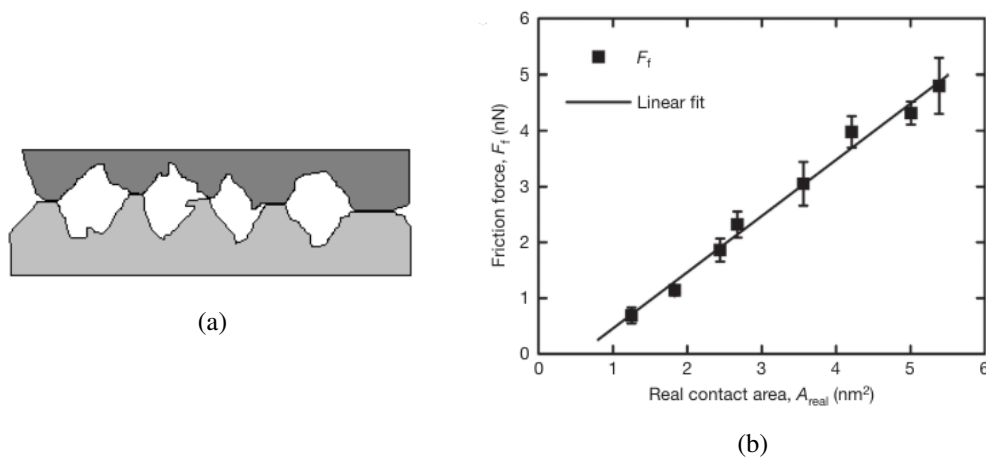


Figura 1: (a) Deformaciones de los picos de las dos superficies de contacto. El área de contacto real es una pequeña fracción de la superficie aparente de contacto. (b) Área de contacto vs. fuerza de fricción para contactos secos a nanoescala. Imagen extraída de [\[1\]](#).

Con el avance en la fabricación y caracterización de materiales a escala nanométrica, el comportamiento tribológico de estos materiales se ha vuelto accesible experimentalmente gracias a técnicas como la microscopía de fuerza atómica (AFM) [2] y la microscopía de fuerza de fricción (FFM) [3]. Es imperativo contar con una sólida comprensión teórica que permita acompañar, explicar y predecir los resultados de estos experimentos mediante modelos numéricos y simulaciones.

La técnica del AFM [4] utiliza una sonda extremadamente fina para escanear la superficie de una muestra a escalas nanométricas. La sonda se acerca a la muestra y se aplica una pequeña fuerza entre la punta y la superficie. La interacción entre la punta y la muestra provoca la curvatura o flexión de la sonda, la cual se detecta mediante un láser que incide en la punta y se refleja hacia un detector. Al mover la sonda sobre la superficie de la muestra y registrar la respuesta de la sonda en cada punto, se genera una imagen de alta resolución de la topografía de la muestra. Por otro lado, el FFM es una técnica derivada del AFM, la cual en lugar de medir la topografía de la muestra, se enfoca en estudiar las fuerzas de fricción entre la punta de la sonda y la superficie de la muestra. La sonda se mueve lateralmente a través de la muestra mientras se mapea en este caso las fuerzas de fricción laterales.

## 1.2. Historia temprana

Los primeros avances en la tribología a escala atómica se remontan a los trabajos pioneros realizados por Prandtl y Tomlinson a finales de la década de 1920. Estos investigadores sentaron las bases para modelos fundamentales como el Prandtl-Tomlinson (PT) [5] y su extensión periódica, el modelo de Frenkel-Kontorova-Tomlinson (FKT) [6], los cuales proporcionan una visión simplificada pero poderosa de los mecanismos subyacentes a la fricción a nivel atómico.

El modelo PT (Figura 2a) es el modelo minimalista más simple empleado para interpretar las principales observaciones experimentales de la fricción en el caso de un experimento de deslizamiento, donde el voladizo y la punta del AFM (Figura 2b) son sustituidos por dos masas puntuales conectadas por un resorte, y el sustrato subyacente se describe mediante un potencial periódico sinusoidal con altura  $U_0$  y periodicidad  $a$ . La punta está sujeta a través de un muelle de constante elástica efectiva  $k$  a un soporte móvil con velocidad  $v_0$ . Esta elasticidad representa la rigidez combinada de la punta y de la interfase de contacto punta-superficie. Por otro lado, en el modelo FKT (Figura 2c) las masas puntuales son reemplazadas por una cadena de átomos, lo que permite incorporar la elasticidad de la capa u objeto deslizante en el análisis de la fricción a nivel atómico y tener en cuenta la estructura interna.

La ecuación que describe el movimiento del objeto deslizante es:

$$m\ddot{x}(t) = k(v_0 t - x(t)) - \eta\dot{x}(t) - U_0 \sin(2\pi x(t)/a) \quad (1.2.1)$$

donde para un medio real, la constante elástica  $k$  entre las partículas impulsoras y deslizantes, representaría en primera aproximación la resistencia a la cizalladura del material. El modelo PT predice dos tipos de movimientos de la punta dependiendo del coeficiente de amortiguación,  $\eta$ . Como este depende de la relación entre  $U_0$  y  $k$ , el deslizamiento puede ocurrir de manera continua ( $U_0/k < 1$ ) o con saltos repentinos del objeto entre los mínimos de la superficie de energía potencial ( $U_0/k > 1$ ), denominado régimen de adherencia y deslizamiento o stick - slip. [7]



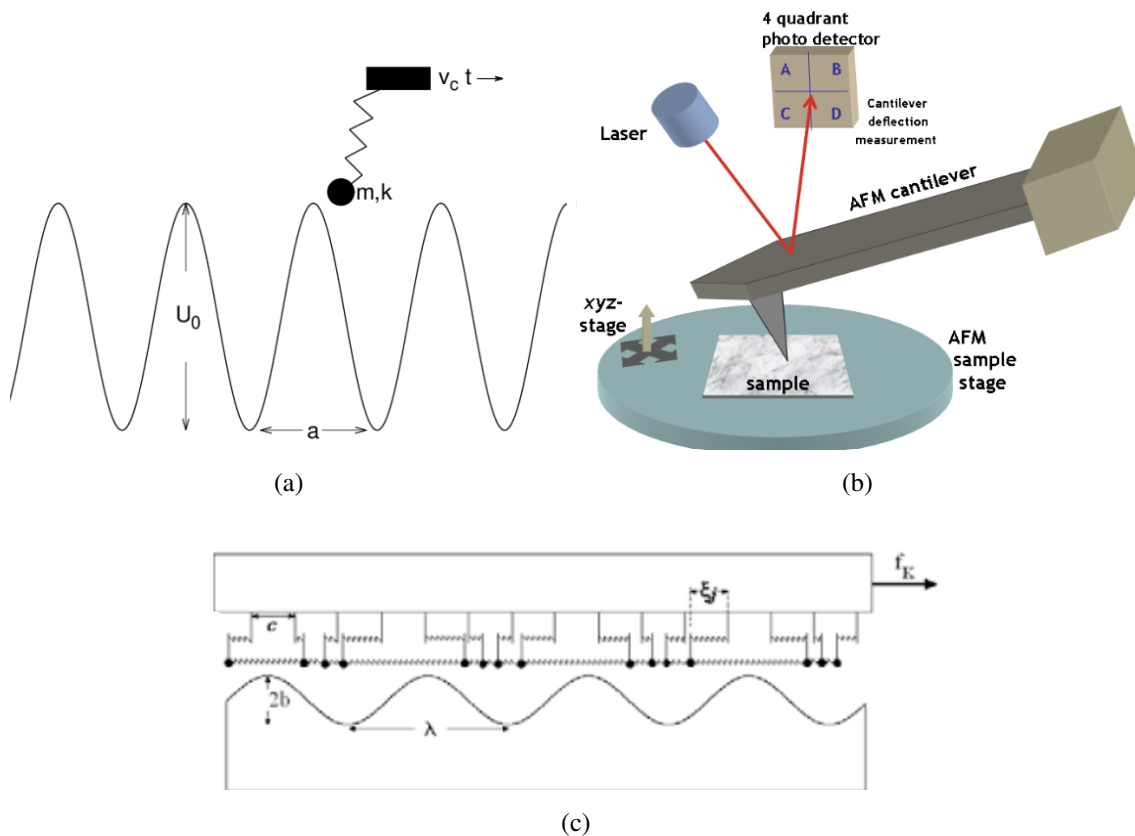


Figura 2: (a) El modelo PT. Un objeto deslizante se mueve con velocidad constante a lo largo de una línea recta arrastrando un segundo objeto de masa  $m$  a lo largo de una superficie. La superficie está modelada por un potencial sinusoidal de amplitud  $U_0$ . (b) Técnica del AFM donde se observa la interacción de una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible con la superficie de la muestra manteniendo constante una pequeña fuerza de interacción. (c) El modelo FKT. Una generalización del modelo PT donde el objeto deslizante se reemplaza por una matriz periódica de masas.

Zhong y Tomanek [8], introdujeron una descripción mecánico cuántica de la fricción utilizando la teoría del funcional de densidad (DFT), ilustrando el cálculo de las fuerzas de fricción laterales para un sistema modelo de un solo átomo de Pd deslizándose sobre una superficie de Pd. Este trabajo seminal abrió la puerta al campo de la simulación computacional de la fricción por deslizamiento a escala atómica.

La investigación en tribología moderna a nanoescala se lleva a cabo principalmente utilizando una de las dos siguientes familias de métodos. Métodos de dinámica molecular (MD) clásicos [9] y métodos de estructura electrónica, como DFT. Los primeros, basados en potenciales interatómicos, pueden modelar sistemas más grandes y a temperaturas finitas, mientras que los métodos DFT están limitados a celdas de simulación más pequeñas y a menudo a temperatura cero pero aportando gran precisión. La dinámica molecular *ab initio* (AIMD) [10] se ha vuelto más accesible con el avance de los recursos computacionales y los algoritmos innovadores como los basados en redes neuronales.

Los métodos DFT estáticos tienen el potencial de describir con precisión interacciones interfaciales y transferencia de carga, permitiendo la investigación del efecto de diversos parámetros

sobre las propiedades nanotribológicas de la interfase.

### 1.3. Propiedades relevantes

(a) **PES (Potential Energy Surface), MEP (Minimum Energy Path) y corrugación:** El PES de una interfase entre dos superficies, describe la energía potencial del sistema en términos de las posiciones relativas de los átomos. Como únicamente es relevante las diferencias de energía entre configuraciones atómicas, el PES a menudo se calcula en referencia al mínimo global de energía en el sistema. Para mapear el PES, los dos materiales que componen la interfase se desplazan a lo largo de una cuadrícula bidimensional dentro de los límites de su celda de simulación. Suponiendo que la interfase se encuentra en el plano XY, plano donde se produce el deslizamiento, el PES se mapea calculando la energía del sistema correspondiente a la distancia de separación que de la energía mínima de los dos materiales en cada punto  $(x, y)$ .

$$E(x, y, z_0) = E_{tot}(x, y, z_0) - E_{min} \quad (1.3.1)$$

donde  $x$  e  $y$  corresponden al desplazamiento relativo de las dos superficies con respecto a alguna ubicación de referencia y  $z_0$  indica la altura que produce la energía mínima para  $x$  e  $y$  dadas. Se suele poner el cero en el mínimo del PES,  $E_{min}$ .

El MEP es la trayectoria a lo largo del PES que conecta dos mínimos de energía y que requiere la menor cantidad de energía posible para ser recorrida. Esta trayectoria es fundamental para entender las rutas de deslizamiento más óptimas y las barreras de energía que deben superarse durante el deslizamiento entre las superficies.

Una característica fundamental que se desprende del PES en relación con las fuerzas de fricción es la diferencia entre el máximo y el mínimo de energía, conocida como la corrugación.

$$\Delta E = E_{max} - E_{min} \quad (1.3.2)$$

(b) **Energía de adhesión,  $E_{adh}$ :** Es la energía de formación del sistema a partir de los dos bloques que se deslizan entre sí. Se suele expresar comúnmente normalizada por el área de la celda unidad.

$$E_{adh} = E_{int} - E_{S1} - E_{S2} \quad (1.3.3)$$

donde  $E_{int}$  es la energía total de los dos bloques de la interfase juntos en el mínimo global y a la separación de equilibrio, mientras que  $E_{S1}$  y  $E_{S2}$  se refieren a las energías de los dos bloques aislados. Al valor cambiado de signo de la energía de adhesión, se le llama energía de separación. Este valor es el trabajo necesario para separar las dos superficies del sistema.

(c) **Resistencia a la cizalladura,  $\tau$ :** Representada por  $k$  en la ecuación 1.2.1, determina la facilidad del movimiento lateral y la capacidad de romper enlaces o superar fuerzas intermoleculares que mantienen un material unido mientras una superficie desliza sobre otra. No solo se refiere a los materiales individuales que componen la interfase sino también a sus interacciones. Se puede extraer del valor negativo máximo de la primera derivada de la PES a lo largo de la dirección de

máxima curvatura dividido entre el área de la superficie. También la segunda derivada del PES en el mínimo nos puede hacer una idea de la resistencia a la cizalladura.

(d) **Diferencia de densidad de carga,  $\Delta\rho$** : Indica como se distribuyen los electrones de valencia entre las superficies que se deslizan (exceso y defecto de electrones). Se puede calcular mediante técnicas de post-procesado basadas en cálculos DFT como la diferencia entre la densidad carga del sistema global menos las de las superficies por separado [11], donde los términos tienen interpretaciones similares a los de la ecuación 1.3.3.

$$\Delta\rho(x, y, z) = \rho_{tot}(x, y, z) - \rho_{S1}(x, y, z) - \rho_{S2}(x, y, z) \quad (1.3.4)$$

(e) **Momentos magnéticos locales,  $\mu$** : Se define como la diferencia entre el número de electrones con espín up y down correspondiente a un átomo específico. Esta diferencia no tiene que estar uniformemente distribuida por todo el sistema. El valor obtenido solo nos informa acerca de la media del momento magnético en esa región particular del átomo. Para obtener estos valores, se hace un cálculo autoconsistente a partir de técnicas de post-procesado.

$$\mu = N(\uparrow) - N(\downarrow) \quad (1.3.5)$$

(f) **Fuerzas laterales de fricción,  $F_f$** : Por definición, es siempre en dirección opuesta del movimiento del objeto que se desliza. Por lo tanto, se puede calcular sumando los componentes de la fuerza atómica en la dirección opuesta a la dirección de movimiento o también de la derivada primera de la PES. La fuerza de fricción promedio, será entonces un promedio sobre los valores negativos excluyendo las fuerzas laterales positivas si las hubiera.

Es posible obtener una estimación del límite superior de las fuerzas de fricción dividiendo la corrugación por la distancia entre el mínimo y el máximo de energía a lo largo del recorrido.

$$F_f \approx \frac{\Delta E}{\Delta l} \quad (1.3.6)$$

En un estudio detallado realizado por Wolloch et al. [12], se analizaron interfases cristalinas metálicas, unidas vdW y unidas covalentemente. Se establecieron tendencias entre la energía de adhesión, la carga interfacial y la corrugación. Los resultados indicaron que la adherencia y la corrugación de los materiales unidos con vdW tienden a ser más bajas, seguidas por los metales, y las más altas se encuentran en los materiales unidos covalentemente.

#### 1.4. Interfases masivas

Las interfases libres de defectos, formadas a través de la separación de materiales de un bulk unidos covalentemente en dos superficies, suelen exhibir altas energías de adhesión, lo que conlleva a altas fuerzas de fricción. Esta característica se atribuye a la perfecta coincidencia atómica (conmensuración) y a la tendencia a la formación de enlaces covalentes en estas interfases. Para contrarrestar este fenómeno en el contexto de la tribología, se recurre al uso de lubricantes para reducir la fricción. Por otro lado, los estudios de estas interfases mediante cálculos DFT son cruciales para actuar como base en los esfuerzos dirigidos a reducir la fricción en estas.

Restuccia et al. [13], llevaron a cabo un estudio exhaustivo sobre una amplia gama de interfaces utilizando un enfoque basado en DFT. Se encontró que la resistencia a la cizalladura y la energía de separación se correlacionaban casi perfectamente. Se observó que los metales nobles mostraban una energía de separación más baja, mientras que se encontró que aumentaba al aumentar el carácter covalente de los enlaces.

La introducción de lubricantes en la interfase proporciona una estrategia efectiva para reducir la fricción y el desgaste. Los lubricantes están diseñados para interactuar tanto con el líquido lubricante como con las superficies deslizantes, pudiendo ser reactivos o inertes según las necesidades de la aplicación. Existe una amplia gama de lubricantes disponibles, desde agua simple hasta polímeros orgánicos e inorgánicos complejos. [14], [15],[16].

## 1.5. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es explorar las propiedades nanotribológicas en interfaces de Fe mediante simulaciones utilizando DFT. Primero, nos hemos entrenado con un sistema compuesto por dos cadenas de Fe deslizándose entre ellas. Gracias a esta configuración hemos podido comprender los aspectos fundamentales de la fricción y el deslizamiento a nivel atómico en un contexto más simple y controlado. Esto nos ha permitido posteriormente enfocarnos en un sistema más complejo y realista, una película delgada (nanofilm) de Fe-BCC (cúbico centrado en el cuerpo) deslizándose sobre otro en la superficie (0 0 1); este sistema no ha sido investigado hasta el momento en este contexto.

## 2. Modelo teórico

### 2.1. Hamiltoniano molecular

En el ámbito de la mecánica cuántica, la resolución de un problema implica obtener la función de onda del sistema a partir de su Hamiltoniano, donde se almacena toda la información del sistema  $\psi(r_1^{\vec{r}}, r_2^{\vec{r}}, \dots, r_N^{\vec{r}})$ . Para un sistema de M núcleos y N electrones este Hamiltoniano viene determinado por la expresión:

$$H = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{n,N} \frac{e^2 Z_j}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<i}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<i}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - r_j|} \quad (2.1.1)$$

Sin embargo, mientras que los núcleos atómicos pueden tratarse de manera semi-clásica debido a su masa, los electrones requieren un tratamiento cuántico. Esto conlleva un manejo numérico complejo de la función de onda en sistemas multi-electrónicos, siendo una función de 3n variables para n partículas, lo que involucra un gran coste computacional. Por esta razón, el uso de aproximaciones se vuelve esencial.

## 2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer y teorema de Hellman - Feynman

Teniendo en cuenta que la masa de los núcleos es casi 2000 veces mayor que la de los electrones, podemos suponer que los electrones seguirán casi instantáneamente la dinámica nuclear, ya que la variación en la escala nuclear temporal de los núcleos será muy lenta en comparación con el movimiento electrónico. [17] De esta forma, considerando los núcleos fijos, podemos resolver la parte electrónica utilizando el método de separación de variables, ya que nuestra función de onda se puede escribir como el producto de la función de onda electrónica  $\phi(Q, q)$  y la función de onda nuclear  $\chi(Q)$ .

$$\psi(Q, q) = \phi(Q, q)\chi(Q) \quad (2.2.1)$$

donde  $Q$  son las coordenadas de los núcleos,  $q$  las de los electrones y  $\chi(Q)$  es una solución de la parte nuclear de la ecuación de onda.

Siendo el Hamiltoniano nuclear:

$$H_n = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{-1}{2M} \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + \epsilon_{elec}(Q) \right] \quad (2.2.2)$$

donde la energía electrónica  $\epsilon_{elec}$  actúa como un potencial efectivo dependiente de las posiciones de los núcleos. Dado que el potencial de interacción entre los núcleos es constante ( $V_{n-n} = \sum_{k \neq l}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$ ), podemos añadir el valor correspondiente al final del cálculo.

El Hamiltoniano electrónico así definido queda:

$$H_{elec} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2.3)$$

Como podemos ver, tanto la función de onda electrónica  $\phi(Q, q)$  como los valores propios de este Hamiltoniano  $\epsilon_{elec}$  dependen de las coordenadas nucleares, que de ahora en adelante consideraremos como parámetros fijos. Por tanto, podemos determinar los valores propios de un estado electrónico particular  $\phi(Q, q)$  para posiciones nucleares conocidas  $Q$ , de modo que solo tenemos que resolver la ecuación de Schrödinger electrónica.

La resolución del Hamiltoniano electrónico puede partir de una función de onda de prueba, en la forma de un determinante de Slater que verifica las condiciones de antisimetría. Un cálculo de variaciones conduce a las ecuaciones de Hartree-Fock autoconsistentes que han de verificar los orbitales monoparticulares. El coste computacional es alto incluso en esta aproximación de electrones independientes sometidos a un potencial efectivo debido a los núcleos y al resto de electrones.

Cuando los electrones no interactúan entre sí, las soluciones de la ecuación de Schrödinger pueden escribirse como un determinante de Slater de los orbitales monoeléctricos ocupados. Estos estados propios proporcionan una base completa y ortonormal en la cual se pueden expandir los estados propios del Hamiltoniano para sistemas donde sí exista interacción electrónica.

La ecuación de Schrödinger es equivalente al principio variacional de la función de onda:

buscar los extremos del funcional  $\langle \psi | H | \psi \rangle$  con la condición  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ . Así, la energía del estado fundamental y la función de onda se obtienen minimizando:

$$\delta \left\{ \langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \right\} = 0. \quad (2.2.4)$$

Podemos encontrar los valores propios de la energía electrónica de la forma:

$$\epsilon_{elec} = \int \phi^*(Q, q) H_{elec} \phi(Q, q) d\tau_q \quad (2.2.5)$$

donde  $\tau_q$  es el elemento de volumen en el espacio de  $n$  coordenadas electrónicas  $q$ .

Se puede demostrar que:

$$\frac{\partial \epsilon_{elec}}{\partial Q} = \int \frac{\partial \phi^*}{\partial Q} H_{elec} \phi d\tau_q + \int \phi^* \frac{\partial H_{elec}}{\partial Q} \phi d\tau_q + \int \phi^* H_{elec} \frac{\partial \phi}{\partial Q} d\tau_q \quad (2.2.6)$$

Como  $H_{elec}$  es hermítica:

$$\int \phi^* H_{elec} \frac{\partial \phi}{\partial Q} d\tau_q = \int \frac{\partial \phi}{\partial Q} H_{elec} \phi^* d\tau_q = \epsilon_{elec} \int \frac{\partial \phi}{\partial Q} \phi^* d\tau_q \quad (2.2.7)$$

Debido a esto se puede afirmar:

$$\int \frac{\partial \phi^*}{\partial Q} H_{elec} \phi d\tau_q + \int \phi^* H_{elec} \frac{\partial \phi}{\partial Q} d\tau_q = \epsilon_{elec} \int \left( \frac{\partial \phi^*}{\partial Q} \phi + \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial Q} \right) d\tau_q \quad (2.2.8)$$

$$\epsilon_{elec} \int \left( \frac{\partial \phi^*}{\partial Q} \phi + \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial Q} \right) d\tau_q = \epsilon_{elec} \frac{\partial}{\partial Q} \int \phi^* \phi d\tau_q = 0 \quad (2.2.9)$$

Finalmente:

$$\frac{\partial \epsilon_{elec}}{\partial Q} = \int \phi^*(Q, q) \frac{\partial H_{elec}}{\partial Q} \phi(Q, q) d\tau_q \quad (2.2.10)$$

Este es el teorema de Hellman-Feynman, [18] que relaciona la derivada de la energía de un sistema con respecto a un parámetro (en este caso las coordenadas nucleares), con el valor esperado de la derivada del Hamiltoniano con respecto al mismo. Las fuerzas de los núcleos se definen entonces como:

$$F = - \left\langle \frac{\partial \epsilon_{elec}}{\partial Q} \right\rangle_{\phi(Q, q)} = - \langle \phi(Q, q) | \frac{\partial H_{elec}}{\partial Q} | \phi(Q, q) \rangle \quad (2.2.11)$$

### 2.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) ha impulsado nuestra comprensión de la estructura electrónica de la materia desde su aparición en la década de 1960. Walter Kohn, galardonado con el Premio Nobel de Química en 1998 por su contribución a esta teoría, sentó las bases de un

enfoque innovador en la computación cuántica de materiales. [19] La DFT se ha convertido en una herramienta esencial para predecir y entender las propiedades de átomos, moléculas, sólidos, fluidos y sistemas complejos en general.

Su característica distintiva radica en su habilidad para ofrecer información detallada del estado fundamental de un sistema, utilizando la densidad electrónica como la magnitud relevante, en lugar de la función de onda. Esta estrategia ha demostrado ser altamente precisa en la predicción de una amplia variedad de propiedades, desde estructuras atómicas hasta características eléctricas y magnéticas.

La DFT ha revolucionado el campo de la física computacional y de materiales al proporcionar una alternativa eficiente y precisa a los métodos convencionales.

En el caso específico de la DFT, se destaca la facilidad de manejo de la densidad, ya que esta siempre es una función de solo 3 variables, independientemente del número de partículas en el sistema. Esto simplifica significativamente los cálculos y hace que la DFT sea una herramienta poderosa.

Si sustituimos la función de onda por la densidad electrónica como el objeto variacional básico, donde  $N$  es el número de electrones en el sistema, se puede expresar:

$$\rho(r) = N \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\psi(r, r_2, \dots, r_N)|^2 \quad (2.3.1)$$

$$\int d^3 r \rho(r) = N \quad (2.3.2)$$

El propósito es encontrar un funcional de densidad que pueda ser sometido a un criterio variacional. La energía del estado fundamental se puede obtener minimizando  $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$  sobre todas las funciones de onda antisimétricas y normalizadas del sistema de  $N$  electrones. (Se empleará de ahora en adelante el símbolo gorro para referirse a las unidades naturales, en las que la carga del electrón, la constante reducida de Planck y la velocidad de la luz toman el valor de la unidad, simplificando así las expresiones). Alternativamente, se puede minimizar primero sobre todas las funciones de onda que generan la misma densidad  $\rho(r)$ , y luego minimizar sobre todas las densidades.

$$E = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \min_{\rho} \left\{ \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \right\} = \min_{\rho} \left\{ \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \right\} \quad (2.3.3)$$

Donde:

$$\min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \int d^3 r v(r) \rho(r) \quad (2.3.4)$$

Este término depende del sistema y es conocido a partir del potencial externo,  $v(r)$ .

Definimos un funcional válido para cualquier potencial externo como:

$$\min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle = F[\rho] \quad (2.3.5)$$

Introduciendo un multiplicador de Lagrange  $\mu$ , imponemos una restricción para mantener fijo el número de electrones,  $N$ . Esto equivale a la ecuación de Euler:

$$\delta \left\{ F[\rho] + \int d^3r v(r) \rho(r) - \mu \int d^3r \rho(r) \right\} = 0 \quad (2.3.6)$$

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(r)} + v(r) = \mu \quad (2.3.7)$$

El potencial externo  $v(\vec{r})$  queda determinado de manera única por la densidad del estado fundamental.

## 2.4. Teoremas de Hohenberg - Kohn

El primer teorema de Hohenberg – Kohn [20] establece que la densidad de electrones determina de forma única el operador hamiltoniano y, por consiguiente, todas las características del sistema, siempre que el funcional  $F[\rho]$  no dependa del potencial externo.

Inicialmente, demuestran que dos estados no degenerados de sistemas de  $N$  electrones con potenciales externos diferentes en más de una constante deben tener funciones de onda distintas.

Surge la pregunta de si las densidades electrónicas correspondientes pueden ser idénticas. La respuesta es negativa y está fundamentada en el primer teorema de Hohenberg y Kohn.

Dos sistemas con hamiltonianos distintos, cuyos potenciales externos difieren más allá de una constante, no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica. En otras palabras, el potencial externo se determina completamente por la densidad electrónica del estado fundamental.

El segundo teorema de Hohenberg - Kohn establece que  $F[\rho]$ , el funcional que describe la energía del estado fundamental del sistema, minimiza la energía solo cuando la densidad de entrada coincide con la densidad real del estado fundamental. Esto se reduce al principio variacional.

## 2.5. Modelo de Kohn y Sham

De acuerdo con este modelo, el problema de un conjunto de partículas interactuantes es análogo al de un conjunto correspondiente de partículas independientes, donde se reemplaza el potencial externo por un potencial efectivo  $v_S(r)$ .

En el caso de un problema de partículas independientes, si  $\hat{V}_{ee}$  se anula en la ecuación 2.3.5, entonces  $F[\rho]$  se reduce a la energía cinética del sistema de electrones,  $T_S[\rho]$ . La función de onda que minimiza este funcional para una densidad dada es un único determinante de Slater  $\phi_\rho^{min}$ :

$$T_S[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \langle \phi_\rho^{min} | \hat{T} | \phi_\rho^{min} \rangle \quad (2.5.1)$$

Para un potencial externo dado  $v_S$  se cumple:

$$\frac{\delta T_S}{\delta \rho(r)} + v_S(r) = \mu \quad (2.5.2)$$



Al definir  $E_{xc}[\rho]$  para incluir todos los términos de energía de intercambio y correlación presentes en un sistema de partículas interactuantes, y  $U_H[\rho]$  como la energía de repulsión Coulombiana de Hartree de la densidad de carga, se obtiene:

$$F[\rho] = T_S[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.5.3)$$

Al introducir la ecuación 2.5.1 en 2.3.5 y junto con 2.3.7, se deriva una expresión para  $v_S(r)$ , que constituye la base del método Kohn-Sham:

$$v_S(r) = v(r) + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.5.4)$$

Si fuera posible obtener una expresión exacta para  $E_{xc}$ , el método Kohn-Sham sería exacto. Sin embargo, obtener esta energía de manera exacta no es factible, por lo que es necesario recurrir a aproximaciones. Aunque  $E_{xc}$  representa solo una fracción mínima de la energía total del átomo o molécula (del orden del 1 %), dada la magnitud similar de las energías de enlace interatómicas, un error del 1 % en la energía total se traduce en un error cercano al 100 % en la energía de enlace.

## 2.6. Energía de intercambio y correlación y sus aproximaciones

La energía de Hartree trata incorrectamente a los electrones como una distribución continua de carga estática. Es la energía de intercambio y correlación la que da cuenta de este error en la energía del estado fundamental de un sistema multielectrónico. [19]

La energía de intercambio y correlación se descompone en dos componentes:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.6.1)$$

donde las energías de intercambio  $E_x[\rho]$  y correlación  $E_c[\rho]$  se definen, respectivamente como:

$$E_x[\rho] = \langle \phi_\rho^{min} | \hat{V}_{ee} | \phi_\rho^{min} \rangle - U_H[\rho] \quad (2.6.2)$$

$$E_c[\rho] = \langle \psi_\rho^{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_\rho^{min} \rangle - \langle \phi_\rho^{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \phi_\rho^{min} \rangle \quad (2.6.3)$$

Dado que  $\psi_\rho^{min}$  es la función de onda que minimiza  $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$ ,  $E_c[\rho] \leq 0$

En el límite de electrones no interactuantes,  $\hat{V}_{ee} = 0$  y  $\psi_\rho^{min} = \phi_\rho^{min}$ , la energía de intercambio  $E_x[\rho] = -U[\rho]$  y  $E_c[\rho] = 0$ . Por tanto, en este límite, la energía de intercambio y correlación se limita a cancelar la interacción de los electrones consigo mismos.

Para comprender de manera más intuitiva el significado físico de estas energías en sistemas con interacción, se introduce la constante de acoplamiento  $\lambda$ . Para  $\lambda = 1$  (correspondiente al problema real)  $\psi_\rho^{min,\lambda} = \psi_\rho^{min}$ . Por el contrario,  $\lambda = 0$  corresponde al sistema de electrones no interactuantes, donde  $\psi_\rho^{min,\lambda} = \phi_\rho^{min}$ , un único determinante de Slater. Variar  $\lambda$  entre estos dos extremos equivale a moverse entre el sistema real y el sistema ficticio de electrones no interactuantes.

$$E_{xc}[\rho] = \langle \psi_{\rho}^{min,\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \psi_{\rho}^{min,\lambda} \rangle_{|\lambda=1} + \langle \psi_{\rho}^{min,\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \psi_{\rho}^{min,\lambda} \rangle_{|\lambda=0} - U[\rho] \quad (2.6.4)$$

La interacción electrón-electrón se puede expresar como:

$$\langle \hat{V}_{ee} \rangle = \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\rho(r)\rho_2(r,r')}{|r-r'|} \quad (2.6.5)$$

Donde  $\rho_2(r, r')$  puede interpretarse como la densidad media de electrones en  $r'$ , dado que haya otro electrón en  $r$ .

$$\int d^3 r' \rho_2(r, r') = N - 1 \quad (2.6.6)$$

Se deduce que habrá una diferencia en la densidad de probabilidad de presencia de electrones en  $r'$  debido a la existencia de otro electrón en  $r$ . A esta reducción de la probabilidad se la denomina hueco de intercambio y correlación. Para la función de onda  $\psi_{\rho}^{min,\lambda}$ :

$$\rho_{xc}^{\lambda}(r, r') = \rho_2(r, r') - \rho(r) \quad (2.6.7)$$

Si un electrón está presente en  $r$ , está ausente en el resto del sistema. Esto implica que el efecto de intercambio y correlación genera un hueco que contiene exactamente un electrón.

Así, la ecuación 2.6.1 se puede reescribir como:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\rho(r) [\rho_{xc}^{\lambda}(r, r') + \rho(r')]}{|r-r'|} - \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.6.8)$$

Definiendo  $\rho_{xc}(r, r')$  como la densidad del hueco de intercambio y correlación promediado con respecto a la constante de acoplamiento, se obtiene:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\rho(r)\rho_{xc}(r, r')}{|r-r'|} \quad (2.6.9)$$

Por lo tanto, la energía de intercambio y correlación es la interacción electrostática entre cada electrón y el hueco promedio de intercambio y correlación que lo rodea.

La aproximación más simple es la de densidad local o LDA (Local Density Approximation):

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3 r \rho(r) e_{xc}[\rho(r)] \quad (2.6.10)$$

Donde  $e_{xc}[\rho(r)]$  es la energía de intercambio y correlación de cada electrón en un gas de electrones uniforme de densidad  $\rho$ .

Esta aproximación es efectiva solo para densidades casi constantes o que varían lentamente en el espacio, y para altas densidades donde la contribución de la energía cinética a la energía de cohesión es mucho más significativa que la contribución de los efectos de intercambio-correlación.

Aproximaciones más sofisticadas se obtienen permitiendo que  $e_{xc}$  dependa no solo de las densidades locales, sino también de la tasa de cambio de estas; estas aproximaciones se denominan GGA (Generalized Gradient Approximations):

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3\rho(r) e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (2.6.11)$$

Al añadir esta dependencia con el gradiente de la densidad, el funcional ya no depende solamente de la densidad en un punto, y el funcional deja de ser estrictamente local. A estos funcionales se les denomina semi-locales y son los que se usaran en nuestro estudio.

## 2.7. Cálculo autoconsistente

Las ecuaciones de Kohn-Sham representan un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas y no lineales, debido a la dependencia funcional del potencial con la densidad. Estas ecuaciones se resuelven de manera iterativa hasta alcanzar la auto-consistencia.

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_S[\rho](r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.7.1)$$

Para iniciar los cálculos, se proporciona una densidad inicial. Con esta densidad, se evalúa el potencial de Kohn-Sham, donde el potencial externo proviene de los núcleos situados en las posiciones atómicas.

Una vez obtenido el potencial  $v_S(r)$ , se resuelve la ecuación 2.7.1 para obtener una nueva densidad electrónica:

$$\rho(r) = \sum_i^{occ} |\psi_i(r)|^2 \quad (2.7.2)$$

Con la nueva densidad electrónica se vuelve a calcular el potencial  $v_S(r)$  y se repite el proceso. El ciclo de auto-consistencia se detiene cuando la diferencia entre las densidades de dos iteraciones consecutivas es menor que una cierta tolerancia definida por el usuario.

## 3. Metodología

Como se ha mencionado previamente, el propósito principal de este estudio es obtener características relevantes asociadas al fenómeno de fricción por deslizamiento entre superficies de Fe- $\alpha$ . Para ello, la aproximación de Born-Oppenheimer facilita la separación de los problemas nuclear y electrónico. La metodología desarrollada en la sección anterior proporciona una manera de obtener la energía mínima de la parte electrónica en función de una disposición específica de núcleos, la cual proporciona el PES que será indispensable para obtener las propiedades requeridas. No obstante, se debe tener en cuenta que distintas configuraciones nucleares daran lugar a potenciales distintos en los que se moverán los electrones. Por ende, se requerirá repetir el cálculo electrónico para cada conjunto de posiciones nucleares, lo que definirá la superficie de energía potencial que determinará la dinámica nuclear.

El estudio se realizará en el marco de la DFT, es decir, mediante un enfoque de primeros principios o *ab initio*, utilizando el paquete de simulación Vienna Ab initio Simulation Package.

### 3.1. Código VASP

Se ha utilizado el código computacional Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) para realizar los cálculos *ab initio* de la estructura electrónica. VASP es un software de simulación mecánico-cuántico que resuelve iterativamente las ecuaciones de Kohn-Sham de la DFT, utilizando bases de ondas planas y condiciones de contorno periódicas. La aproximación Projector Augmented Wave (PAW) se emplea para describir las interacciones de los electrones del core, lo que permite una representación precisa del potencial electrónico y la densidad de carga con una base de ondas planas relativamente pequeña, lo que resulta en un costo computacional razonable. En este contexto, se han definido los espacios de valencia como  $3p^63d^74s^1$  para los átomos de Fe. Para modelar el potencial de intercambio y correlación se ha utilizado, el funcional de Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE) dentro de la aproximación de gradientes generalizados (GGA). El funcional PBE es semilocal, su valor en un punto depende de la densidad electrónica en dicho punto y también de su gradiente, sin introducir parámetros experimentales fijos. Está probado que este funcional proporciona resultados precisos para las propiedades estructurales y electrónicas de diversos sistemas de Fe.

La descripción detallada del funcional PBE se puede encontrar en el artículo [21], mientras que la información sobre el pseudopotencial utilizado (PAW) está disponible en el artículo [22]. Es importante destacar que los potenciales PAW distribuidos por VASP fueron generados por G. Kreese siguiendo la metodología expuesta en [23].

A continuación, se presentan las decisiones adoptadas para realizar los cálculos, sus implicaciones y la justificación detrás de ellas.

En una fase inicial del trabajo, se dedicó tiempo a determinar los parámetros de entrada adecuados para las estructuras objeto de estudio.

Se pretende analizar el comportamiento y propiedades de dos sistemas, creando para ello una interfase altamente simétrica, para simular un experimento de deslizamiento entre dos nanofilms de Fe.

Como ejercicio preliminar, la primera estructura de estudio será una cadena unidimensional de Fe deslizándose sobre otra en la dirección  $x$ . Esta configuración nos ayudará a comprender los aspectos fundamentales de la fricción en un contexto en principio simple y controlado. Se realizó un análisis de la convergencia del muestreo de la zona de Brillouin, seleccionando una malla de puntos  $k$  de  $12 \times 1 \times 1$ . El valor de corte (cutoff) establecido para la base de ondas planas fue de 450 eV, siguiendo las recomendaciones de VASP, que sugiere tomar 1.5 veces la energía del ENMAX (ENCUT) cuando se utilizan pseudopotenciales PAW. La estructura se definió dentro de una caja de dimensiones  $9 \times 9 \times 20 \text{ \AA}$ , lo suficientemente grande como para evitar interacciones entre las imágenes del sistema repetidas periódicamente en el espacio durante el cálculo autoconsistente.

Más tarde, pasaremos a una estructura más realista como es la de los nanofilms de Fe - BCC deslizando entre si, formado cada uno por 8 monocapas. Aquí, se utilizó una malla de puntos  $k$  de  $8 \times 8 \times 1$ , un cutoff de 600 eV, y el sistema se definió dentro de una caja con dimensiones  $3 \times 3 \times 34 \text{ \AA}$ ,

nuevamente lo suficientemente grande como para evitar interacciones entre las imágenes.

En la primera iteración, la densidad de carga considerada por VASP es una superposición de las densidades de carga atómica de los átomos en la estructura. Por lo tanto, se estableció  $ISTART = 0$ .

El siguiente parámetro importante define las restricciones geométricas durante la relajación y ejecución del proceso autoconsistente, así como si se calcula o no el tensor de esfuerzos en cada paso. Se llevaron a cabo varios tipos de cálculos en las estructuras:

(1) Cálculos con relajación de las posiciones atómicas y la forma de la celda unitaria, manteniendo fijo el volumen. Esto nos definirá la estructura del sistema con mínima energía. (ISIF=4, IBRION=2)

(2) Cálculos sin ninguna relajación para determinar la altura de mínima energía de la interfase. (IBRION=-1)

(3) Cálculos sin relajación iónica o *single point*, donde solo se relaja la densidad electrónica. Se utilizó el parámetro *Selective dynamics*, para relajar exclusivamente la coordenada normal a la interfase entre superficies,  $z$ . (ISIF=2)

Otros parámetros relevantes son el número de pasos electrónicos e iónicos en cada cálculo. Se lleva a cabo una convergencia de la densidad electrónica hacia el mínimo en cada iteración, seguido por el desplazamiento de los iones en distancias adecuadas para permitir el deslizamiento de una superficie sobre otra. Estos parámetros se seleccionan para optimizar el tiempo de cómputo y evitar problemas con los algoritmos utilizados. (NELMIN, NELM, NSW)

Para mejorar la convergencia del proceso iterativo, se definió un número de pasos iónicos no consistentes inicialmente. Esto se debe a que las densidades asociadas a los orbitales en los primeros pasos pueden ser erráticas, por lo que es recomendable realizar un cierto número de pasos previos manteniendo fijo el hamiltoniano inicial del sistema, que suele ser determinado por la superposición de las densidades atómicas de los elementos del sistema.

Dado que los procesos iterativos tienen como condición de salida una diferencia de energía entre dos etapas, se establecieron dos criterios de salida: uno para la relajación electrónica y otro para la relajación iónica. Para la relajación electrónica se estableció una diferencia de energía entre dos pasos consecutivos de  $1 \cdot 10^{-6}$  eV, (EDIFF); mientras que para la relajación iónica, se estableció como condición que la fuerza máxima sobre los iones de la estructura fuera menor en magnitud que  $0,005$  eV/Å. (EDIFFG)

Además, en la relajación puede ser útil introducir condiciones de simetría. En este caso particular, no fue necesario, pero si se cumple la simetría  $\psi_k = \psi_{-k}^*$ , se reduce el muestreo en la zona de Brillouin. (ISYM)

### 3.2. Densidad de carga electrónica. Método Bader

Richard Bader, de la Universidad McMaster, desarrolló una manera intuitiva de segmentar moléculas en átomos, conocida como Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM). En su enfoque, la definición de la región atómica se fundamenta exclusivamente en la densidad de carga electrónica. [24] Bader emplea las denominadas superficies de flujo cero para llevar a cabo

esta división. Una superficie de flujo cero es una superficie bidimensional en la que la densidad de carga es mínima perpendicular a la superficie. En los sistemas moleculares, la densidad de carga tiende a alcanzar un mínimo entre los átomos, lo que proporciona un punto natural para separarlos. La teoría de Bader sobre los átomos en moléculas resulta particularmente útil para el análisis de la distribución de carga. Por ejemplo, la carga contenida dentro del volumen de Bader ofrece una aproximación precisa a la carga electrónica total de un átomo. Se utilizará este método para analizar la distribución local de carga de la interfase entre las superficies y la distribución de momentos magnéticos por átomo. [25]

## 4. Resultados

A lo largo de este capítulo, se presentarán los resultados obtenidos en la parte computacional del trabajo. Inicialmente, se mostrarán los resultados directamente derivados de los cálculos realizados en VASP. Posteriormente, se abordarán los resultados y análisis derivados del post-procesado de los datos previos.

### 4.1. Fricción por deslizamiento de dos cadenas monoatómicas de Fe

#### 4.1.1. Geometría de equilibrio

En un primer paso, se busca identificar la estructura más estable para una única cadena unidimensional de Fe. Para este fin, se procede a la construcción y posterior relajación de la estructura. Se observa que la estructura más estable corresponde a una configuración en la cual la cadena se encuentra dimerizada. La distancia entre dímeros es de 2,075 Å. La rotura del dímero puede llevar a incrementos de energía de hasta 0,55 eV.

Posteriormente, se procede a la superposición de dos cadenas idénticas, como se ilustra en la [Figura 3](#). El objetivo es determinar la distancia de separación  $z$  en la interfase entre las dos cadenas que minimice la energía, llegando a que esta es de 2,09 Å.

Una vez hallada esta distancia, se inicia el deslizamiento de una cadena sobre otra utilizando los puntos de alta simetría para lograr una mayor eficiencia. Se desplaza la cadena superior en incrementos de 0,1 Å, (lo cual equivaldría a desplazar hacia la derecha 0,05 Å la cadena superior y hacia la izquierda 0,05 Å la cadena inferior) mediante una relajación para cada posición, permitiendo únicamente la relajación de la coordenada normal a la interfase  $z$ , manteniendo  $x$  fijo. Con pleno conocimiento de la energía en función de los desplazamientos laterales, se puede identificar la ruta de deslizamiento más probable, que conecta los mínimos del PES atravesando los puntos de silla más bajos. Al tratarse de una estructura unidimensional, esta ruta será única. Este camino de energía mínima (MEP), fue introducido en la sección anterior y tendrá mayor sentido cuando se traten los nanofilms como veremos en la siguiente subsección.

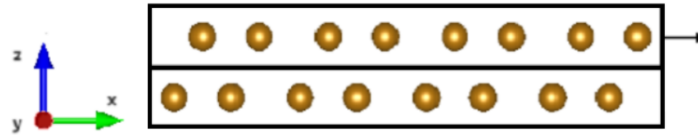


Figura 3: Deslizamiento en la dirección  $x$  de una estructura unidimensional formada por la superposición de dos cadenas idénticas de Fe dimerizadas.

#### 4.1.2. Superficie de energía potencial (PES)

Directamente de los datos proporcionados por VASP, se obtiene el PES para este sistema unidimensional, representado en la [Figura 4a](#). Además, mediante un ajuste polinomial a la función calculando su derivada se pueden obtener las fuerzas de fricción para cada posición del sistema durante el deslizamiento, [Figura 4b](#).

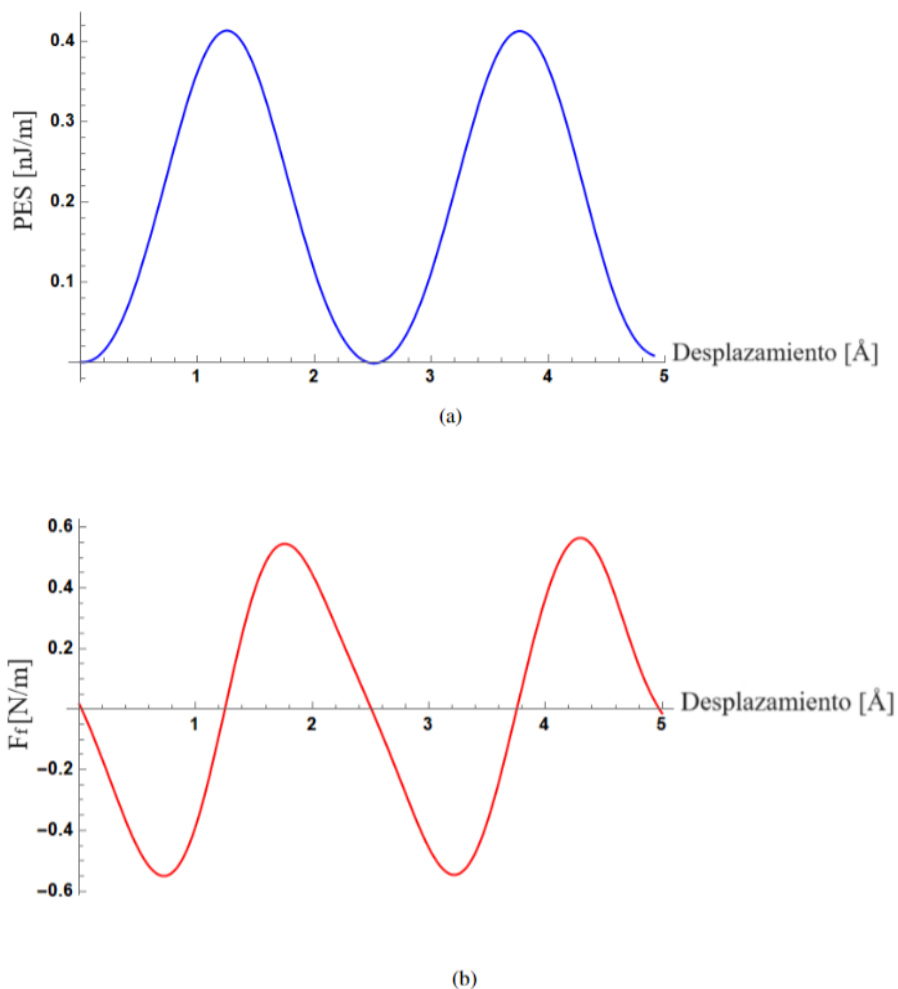


Figura 4: (a) Representación del ajuste polinomial del PES debido al desplazamiento en incrementos de  $0, 1\text{\AA}$  de la cadena superior dimerizada, revelando un perfil ondulado que indica la presencia de posiciones de mínimos y máximos de energía. Este desplazamiento al ser único coincide con el MEP. (b) Representación del ajuste polinomial de la primera derivada del PES, mostrando las fuerzas de fricción en función del desplazamiento de la cadena superior dimerizada. Se puede observar el perfil característico de diente de sierra o régimen stick - slip.

### 4.1.3. Propiedades relevantes

Durante el flujo de trabajo llevado a cabo se han realizado cálculos de los parámetros mencionados en la subsección 1.3 los cuales se recogen en la [Tabla 1](#). Es importante destacar que estos resultados presentan una limitada comparabilidad con los valores de la literatura. Esto se debe a que el sistema analizado exhibe deficiencias en su representación de la realidad, lo cual restringe su validez para propósitos comparativos. Sin embargo, es pertinente reconocer que el estudio ha resultado útil en el sentido de proporcionar una mayor comprensión del funcionamiento intrínseco del sistema en consideración.

La corrugación, se obtiene de la diferencia entre el mínimo y máximo del PES por unidad de longitud (celda unidad) en la [Figura 4a](#).

Para calcular las fuerzas de fricción,  $F_f$ , a lo largo de la única dirección de deslizamiento del sistema, se utiliza la derivada del PES ajustada a un polinomio desde su mínimo global. Se puede observar el comportamiento de estas fuerzas en la [Figura 4b](#), donde se muestra el régimen stick-slip, caracterizado por el conocido perfil de diente de sierra de la fuerza de fricción. Este perfil corresponde al modelo teórico discutido en el trabajo PT.

La resistencia a la cizalladura,  $\tau$ , se determina a partir de esta gráfica, como el valor negativo máximo de la fuerza de fricción, dividido por unidad de longitud (celda unidad). Cabe destacar que este valor se asocia con la fuerza de fricción estática, que generalmente es mayor que la fuerza de fricción cinética.

Otra propiedad de gran interés es la energía de adhesión,  $E_{adh}$ , que se debe esencialmente a los enlaces metálicos en nuestro sistema. Un alto valor de  $E_{adh}$  implica que se necesita una mayor energía para separar las superficies, lo que resulta en mayores fuerzas de fricción y un mayor coste para superar las barreras potenciales que surgen durante el movimiento. Este proceso también implica una reorganización de los átomos en cada superficie a medida que se reduce la interacción entre ellas. [13]

En la tabla siguiente se recogen los datos obtenidos:

Corrugación ( $nJ/m$ )	$E_{adh}$ ( $nJ/m$ )	$\tau$ ( $N/m$ )
0,41	1,21	0,56

Tabla 1

## 4.2. Fricción por deslizamiento de dos nanofilms de Fe

Un sistema como el descrito anteriormente es poco realista para obtener conclusiones precisas. Sin embargo, ha sido útil como ejercicio preliminar para comprender las propiedades, el comportamiento y el manejo de la estructura. Ahora abordaremos un sistema más realista, consistente en películas delgadas (nanofilms) de Fe con estructura BCC deslizándose una sobre otra en la superficie (0 0 1).

Se llevaron a cabo pruebas de convergencia para los puntos k y para la energía de corte (cutoff). Los puntos k en las direcciones x,y y z se probaron desde 2x2x2 hasta 18x18x18.



La elección de un número par de puntos  $k$  es crucial para la correcta descripción de las propiedades electrónicas del sistema. Esta elección garantiza que los puntos de alta simetría estén correctamente representados, con puntos situados dentro de cada átomo y en el centro de cada celda atómica.

Después de un análisis detallado, se determinó que una red de  $8 \times 8 \times 8$  puntos  $k$  proporciona una energía convergida hasta los niveles requeridos para nuestros propósitos. Una vez realizada dicha convergencia de energía, procedimos a determinar el número de capas necesarias para nuestro sistema.

Para describir un sistema finito en la dirección  $z$ , solo es necesario utilizar un punto  $k$  en esta dirección. Por lo tanto, emplearemos una red de  $8 \times 8 \times 1$  puntos  $k$  para nuestras simulaciones, lo que permite una descripción precisa y eficiente de las propiedades electrónicas y de fricción.

Basándonos en nuestros cálculos se utilizaran dos nanofilms de Fe con 8 monocapas cada uno con la superficie  $(0\ 0\ 1)$ , suficientes para que los efectos de la interfase no lleguen a la superficie de los films.

#### 4.2.1. Geometría de equilibrio

En primer lugar, de forma similar al sistema anterior, se busca identificar la estructura más estable para un solo fragmento (nanofilm de 8 monocapas). Para este propósito, se construye y se relaja la estructura con los mismos criterios de convergencia de fuerzas y energía establecidos en la sección anterior. La distancia entre átomos resulta ser de  $2,83 \text{ \AA}$ .

Posteriormente, se superponen dos nanofilms idénticos, como se ilustra en la [Figura 5](#). El objetivo es determinar la distancia de separación  $z$  en la interfase entre las dos estructuras que minimiza la energía. Se ha determinado que esta distancia es de  $1,42 \text{ \AA}$  que es similar a la que se tiene en la parte central de un nanofilm de 8 monocapas. Esto sugiere que nuestro sistema simula bien el deslizamiento entre dos fragmentos del bulk a través de la superficie  $(0\ 0\ 1)$ .

Una vez determinada esta distancia, se inicia el proceso de deslizamiento de un fragmento sobre el otro, utilizando los puntos de alta simetría para maximizar la eficiencia. El nanofilm superior se desplaza en incrementos de  $0,3 \text{ \AA}$  mediante una relajación para cada posición, permitiendo únicamente la relajación de la coordenada normal a la interfase  $z$ , manteniendo  $x$  e  $y$  fijas. Esta optimización se aplica únicamente a las ocho monocapas más cercanas a la interfase entre los bloques, manteniendo fijas las ocho restantes. Esta relajación permite disipar parte de la energía en esta región. Con pleno conocimiento de la energía en función de los desplazamientos laterales, se puede identificar la ruta de deslizamiento de mínima fricción, que conecta los mínimos del PES atravesando los puntos de silla más bajos. Este camino de energía mínima será el MEP que presentaremos más adelante.

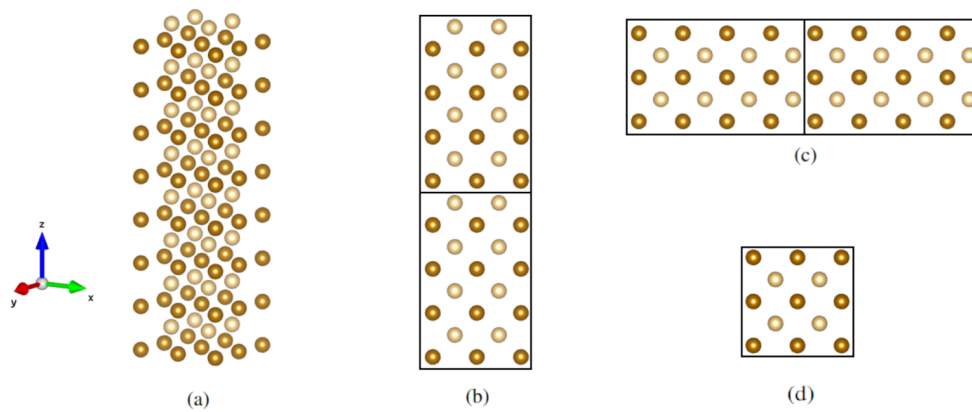


Figura 5: (a) Nanofilm de Fe, dirección  $(0\ 0\ 1)$  de la estructura BCC, en distintos tonos de color naranja las diferentes capas de átomos de Fe, los más oscuros corresponden a los vértices de una estructura BCC, y los más tenues los átomos en el centro de la BCC. (b) Vista frontal. (c) Vista lateral. (d) Vista zenital.

#### 4.2.2. Superficie de energía potencial (PES)

Se puede mapear el PES para este sistema, representado en la Figura 6. Mediante un ajuste polinomial (Figura 7a) se puede observar como varía el PES en dos direcciones de deslizamiento concretas, como son el  $[1\ 1\ 0]$  y el  $[1\ 0\ 0]$  que corresponde al MEP. Además, se pueden calcular su primera y segunda derivada en estas direcciones (Figura 7b y Figura 7c respectivamente), las cuales proporcionarán información sobre parámetros de fuerza de rozamiento y resistencia a la cizalladura.

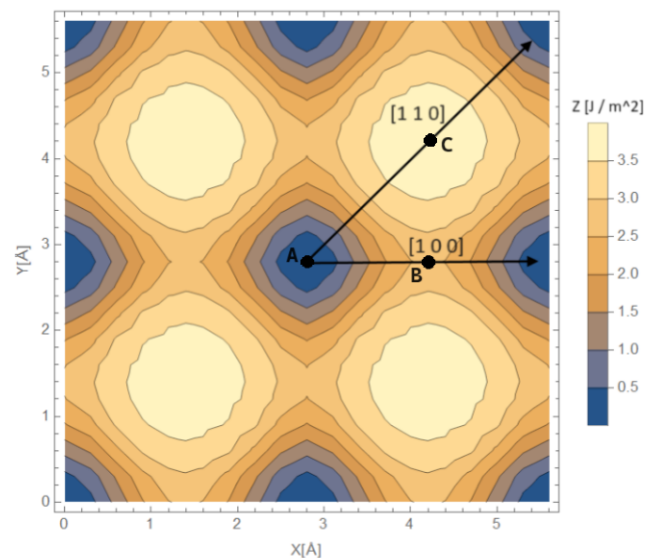


Figura 6: Representación del PES de dos nanofilms de  $Fe(00\ 1)/Fe(00\ 1)$  con cortes en las direcciones  $[1\ 0\ 0]$  y  $[1\ 1\ 0]$ . Las regiones de menor energía (azul oscuro) representan configuraciones más estables, mientras que las áreas de mayor energía (amarillo claro) corresponden a configuraciones menos estables. Los puntos A, B y C, que representan diferentes valores de energía del PES, respectivamente. Estos puntos se utilizarán posteriormente en el análisis de la distribución electrónica en la interfase.

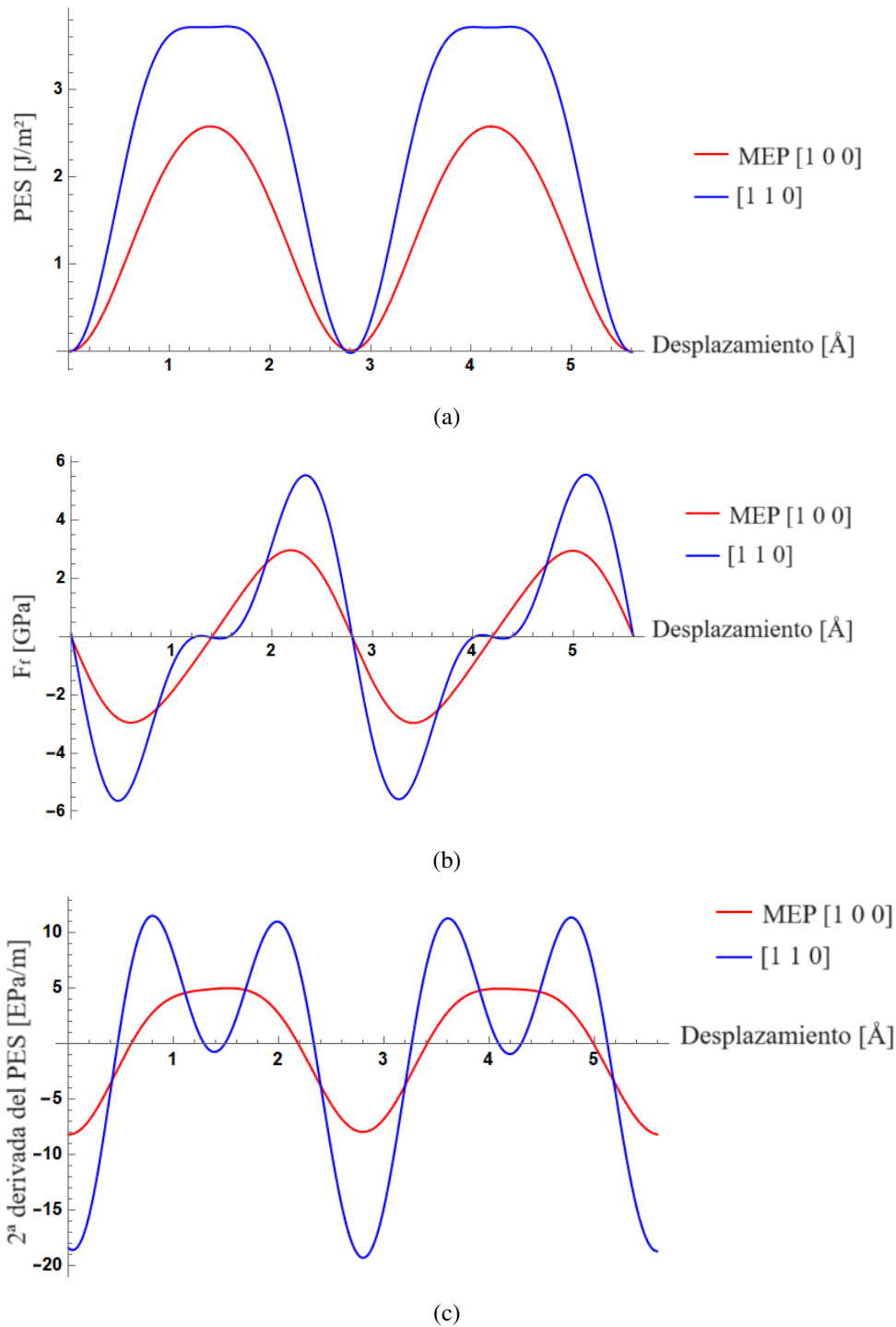


Figura 7: (a) Representación del ajuste polinomial del PES para el desplazamiento del nanofilm superior en las direcciones [1 0 0] (MEP) y [1 1 0], revelando un perfil ondulado que indica la presencia de posiciones de mínimos y máximos de energía. (b) Representación del ajuste polinomial de la primera derivada del PES, mostrando las fuerzas de fricción en función del desplazamiento del nanofilm en las direcciones de interés. Se puede observar el perfil de diente de sierra o régimen stick - slip. (c) Representación del ajuste polinomial de la segunda derivada del PES en función del desplazamiento en las direcciones de interés.

### 4.2.3. Propiedades relevantes

Del PES a lo largo del desplazamiento en la dirección [1 1 0], se puede extraer el valor de la corrugación observando la diferencia entre el mínimo y máximo por unidad de área (celda unidad). De nuevo todos los valores están recogidos en la [Tabla 2](#).

Las fuerzas de fricción,  $F_f$ , representadas en la [Figura 7b](#) frente al desplazamiento en las direcciones [1 0 0] y [1 1 0], muestran el régimen stick- slip, donde se aprecia el característico perfil de diente de sierra de la fuerza de fricción.

La resistencia a la cizalladura,  $\tau$ , se calcula en la dirección [1 1 0] (la de mayor curvatura), como el valor negativo máximo a lo largo de esta dirección dividido entre el área de la superficie, asociado con la fuerza de fricción estática. La segunda derivada representada en la [Figura 7c](#), también es otra forma de proporcionarnos información sobre los cambios de curvatura en el deslizamiento y la resistencia a la cizalladura, que claramente es mayor en la dirección [1 1 0] que en [1 0 0].

Estas diferencias sugieren que el comportamiento de fricción y deslizamiento es altamente anisotrópico con la dirección [1 1 0] presentando mayores fluctuaciones en la energía potencial y mayores fuerzas de fricción y resistencia a la cizalladura.

Otra propiedad de gran interés es la energía de adhesión,  $E_{adh}$ , debida a los enlaces metálicos en nuestro sistema. Un alto valor de  $E_{adh}$ , implica que se necesita una mayor energía para separar las superficies, lo que resulta en mayores fuerzas de fricción y un mayor coste para superar las barreras potenciales que surgen durante el movimiento. [\[13\]](#).

En la tabla siguiente se recogen los datos obtenidos en los cálculos:

Corrugación ( $J/m^2$ )	$E_{adh}$ ( $J/m^2$ )	$\tau$ ( $GPa$ )
3,73	5,14	5,73

Tabla 2

Los datos obtenidos para la energía adhesión y resistencia a la cizalladura se pueden utilizar como límites superiores para materiales reales, que contienen rugosidades, impurezas, defectos estructurales y otras imperfecciones. Sin embargo, el conocimiento de los límites superiores de las capacidades de dos superficies en contacto para resistir fuerzas de desprendimiento y corte es útil, por ejemplo, para comparar diferentes materiales y elegir el más adecuado para aplicaciones específicas. Los datos también pueden ser útiles como parámetros de entrada físicos para modelos de mecánica continua.

Al comparar estos resultados con los cálculos disponibles en la literatura, realizados utilizando el mismo funcional PBE dentro de la aproximación de gradientes generalizados (GGA), se observa que nuestros resultados se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que dichos valores, como se muestra en la [Figura 8](#).

Sin embargo, es importante mencionar que en el estudio realizado por Restuccia et al. [\[13\]](#), se relajó la distancia  $z$  en bloque, mientras que en el nuestro relajamos la distancia  $z$  de cada uno de los átomos de la interfase. Además de nuestro sistema estar formado por 8 monocapas en lugar de 6. Esta metodología bastante más costosa computacionalmente hablando aunque más

realista, resulta en una menor corrugación, ya que se disipa más energía en los grados de libertad de relajación de nuestro sistema. Aun habría sido una aproximación mejor si se hubieran relajado todas las coordenadas  $x$ ,  $y$  y  $z$ .

La resistencia a la cizalladura y la energía de adhesión se correlacionan casi perfectamente. También estos parámetros tienen una fuerte correlación con la redistribución de la carga interfacial.

De acuerdo a las superficies de Fe estudiadas por Restuccia et al.:

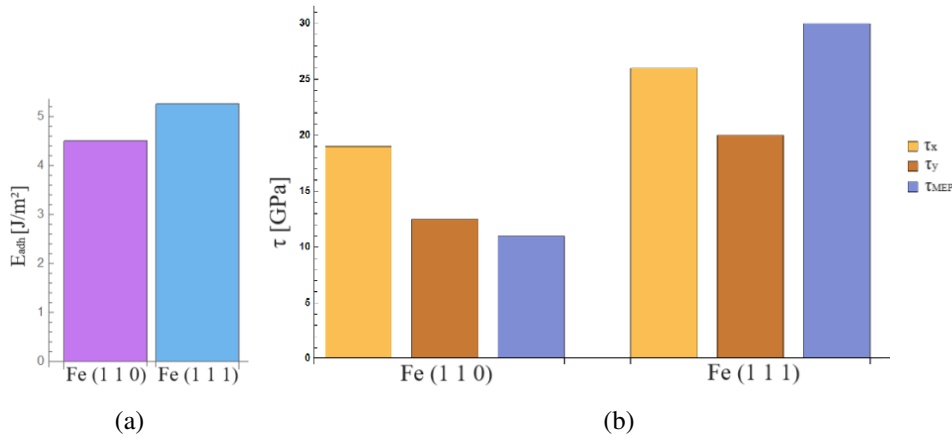


Figura 8: Imágenes extraídas de [13]. (a) Energía de adhesión para diferentes interfases de Fe calculadas usando DFT. (b) Resistencia a la cizalladura ideal para diferentes interfases de Fe calculadas usando DFT.

#### 4.2.4. Distribución electrónica en la interfase

A continuación, se ilustrarán representaciones gráficas realizadas con el programa VESTA de cómo se ha redistribuido la carga alrededor de los átomos de la interfase. Para ello se calcula la  $\Delta\rho$ , con el objetivo de visualizar con mayor claridad las regiones que presentan exceso y deficiencia de electrones.

De manera uniforme, en todas las figuras que prosiguen, se representan las zonas en que hay defecto de carga en un tono azul y las zonas donde hay exceso de carga en un tono amarillo. Ese defecto o exceso es relativo a las densidades de carga que tendrían por separado los dos nanofilms de Fe, pues el objetivo es ver como se redistribuye la carga en la interfase al estar unidos. La interpretación de todas las figuras expuestas en esta sección es cualitativa y no cuantitativa, siendo esta una representación que da cuenta de cómo es nuestro sistema desde el punto de vista del enlace.

Este análisis se ha realizado para tres valores del PES, (A, B y C) señalados en la Figura 6. Esta es la colocación en la que se encuentran en las figuras siguientes de izquierda a derecha respectivamente. En el mínimo, A, se puede observar que el sistema está fuertemente ligado, lo que se evidencia por las numerosas áreas de deficiencia y exceso de carga. Esto indica una mayor deslocalización de la carga, la cual está más distribuida en comparación con los demás puntos. Esta deslocalización contribuye a una mayor energía de adhesión,  $E_{adh}$ . A medida que nos desplazamos, las interacciones atómicas disminuyen progresivamente y consecuentemente lo hacen también las

ligaduras hasta alcanzar el punto máximo, C, donde las ligaduras son mínimas. En este punto, el exceso de carga se localiza únicamente en dos áreas específicas, indicando una carga mucho más localizada y una energía de adhesión,  $E_{adh}$ , mucho menor.

Para una observación más detallada de estas ligaduras, se puede reducir la cantidad de electrones representados, lo que permitirá una visualización más clara de la distribución de carga y una mejor comprensión de las interacciones presentes en el sistema, [Figura 10](#).

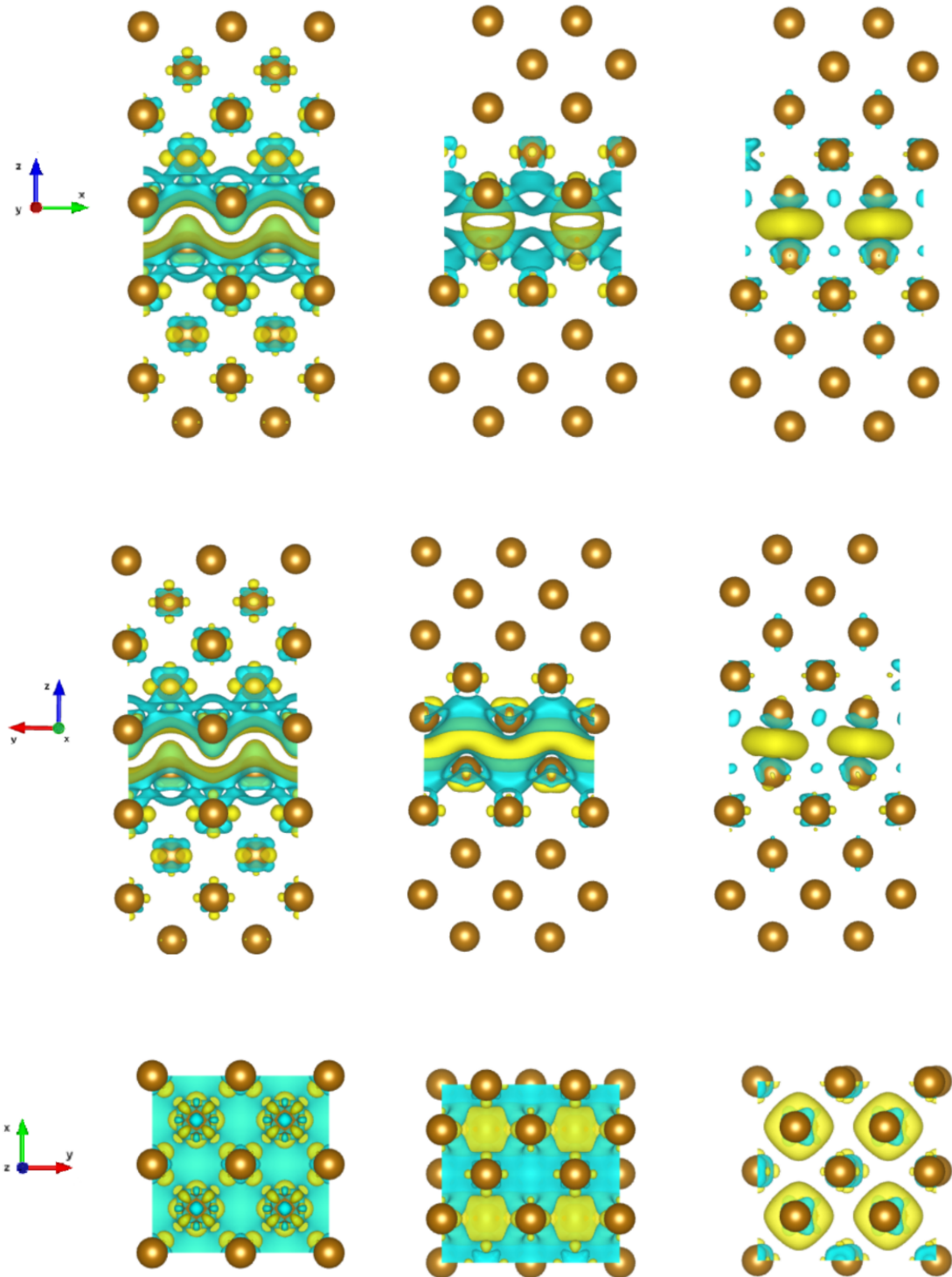


Figura 9:  $\Delta\rho$  al 90 % desde tres vistas. En las superficies están contenidos el 90 % de los electrones.

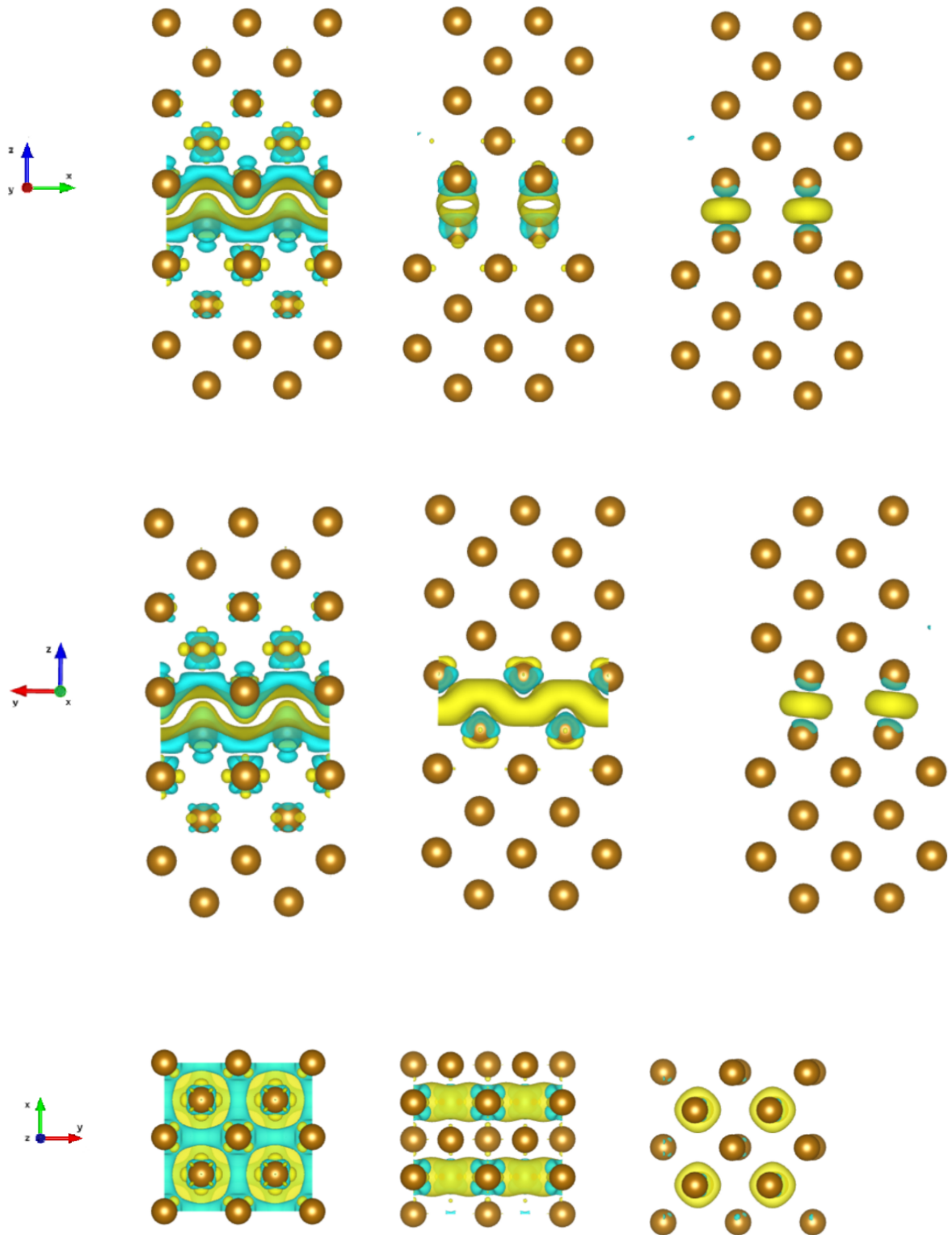


Figura 10: 80 % del valor máximo de la  $\Delta\rho$  desde tres vistas. En las superficies están contenidos el 80 % de los electrones.

La redistribución de carga se produce en un entorno muy local de la interfase por lo que el efecto no llega a la superficie para un nanofilm de 8 monocapas. Por ello, es una buena representación del deslizamiento de dos sistemas semi-infinitos de Fe.

#### 4.2.5. Cargas y momentos magnéticos locales

Integrando la densidad de carga y de spin en los volúmenes de Bader se obtiene la distribución de carga y de momento magnético por átomo. Al analizar la carga local mediante el método de Bader, no se observa una transferencia significativa de carga entre los átomos, ya que todos los valores obtenidos para cada átomo son del orden de la carga del PAW escogido para el Fe, 14. No obstante, se detecta una disminución notable del momento magnético total en el deslizamiento en la dirección  $[1\ 1\ 0]$ , como se muestra en la [Figura 11](#). Esta variación del momento magnético influirá en las propiedades del sistema. En la dirección del MEP  $[1\ 0\ 0]$ , el momento magnético total se mantiene constante, sin presentar cambios apreciables. Sin embargo, en la dirección  $[1\ 1\ 0]$ , la variación del momento magnético es considerablemente pronunciada.

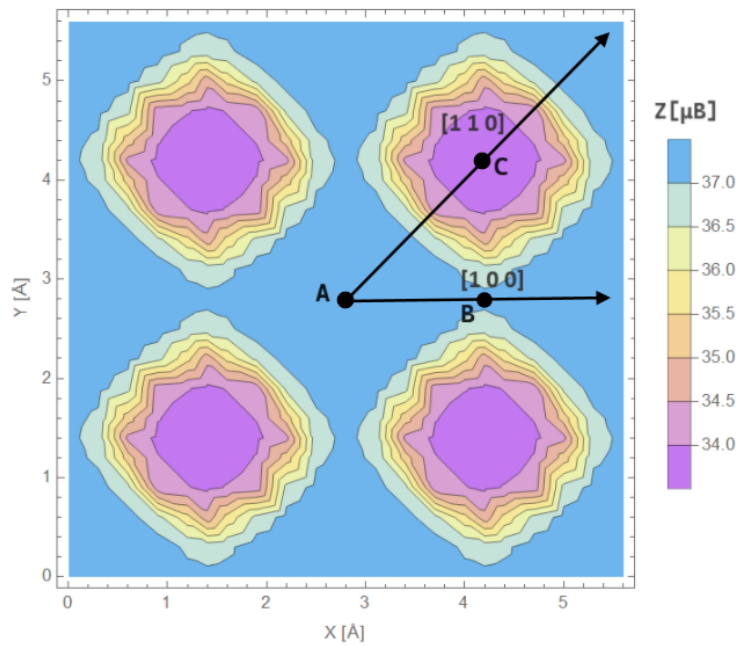


Figura 11: Representación del momento magnético total del sistema formado por dos nanofilms de  $Fe(100)/Fe(100)$  a lo largo del deslizamiento en las diferentes posiciones del grid. Se indican las direcciones de deslizamiento  $[1\ 0\ 0]$  y  $[1\ 1\ 0]$ . El código de color varía desde el morado, que indica regiones de menor momento magnético total, hasta el azul claro, que indica regiones de mayor momento magnético total. Los puntos A, B y C en la gráfica corresponden a posiciones de mínimo, punto medio y máximo del PES, respectivamente. Estos puntos se utilizarán posteriormente en el análisis de los momentos magnéticos locales de cada uno de los átomos en estas posiciones específicas.

Para los casos específicos, A, B y C representados en la [Figura 12](#), se dan los momentos magnéticos locales (por átomo) expresado en magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ), proporcionando un análisis detallado de las variaciones magnéticas en función de las direcciones consideradas.

En la posición A, correspondiente al mínimo de energía, los momentos magnéticos locales muestran una distribución homogénea y simétrica alrededor de la interfase, con valores muy cercanos a  $2.2\ \mu_B$ , similares a los del bulk de Fe BCC. En la posición B, se aprecia una ligera asimetría y una reducción en los momentos magnéticos locales. Mientras que en la posición C, correspon-



diente al punto de máxima energía del PES, la variación del momento magnético local es más pronunciada, donde se observa una notable disminución de los momentos magnéticos, sobretodo en los átomos más cercanos entre si. Esta posición durante el deslizamiento implica un aumento de la coordinación efectiva de los átomos, lo cual disminuye el momento magnético local, de forma similar a lo que ocurre cuando se comprime un bulk, indicando un cambio significativo en la interacción magnética entre los átomos de Fe en esta configuración.

Los resultados obtenidos para el momento magnético durante el deslizamiento indican que el magnetismo del Fe (así como de otros metales magnéticos) juega un papel en los procesos de fricción que sería interesante estudiar en más detalle.

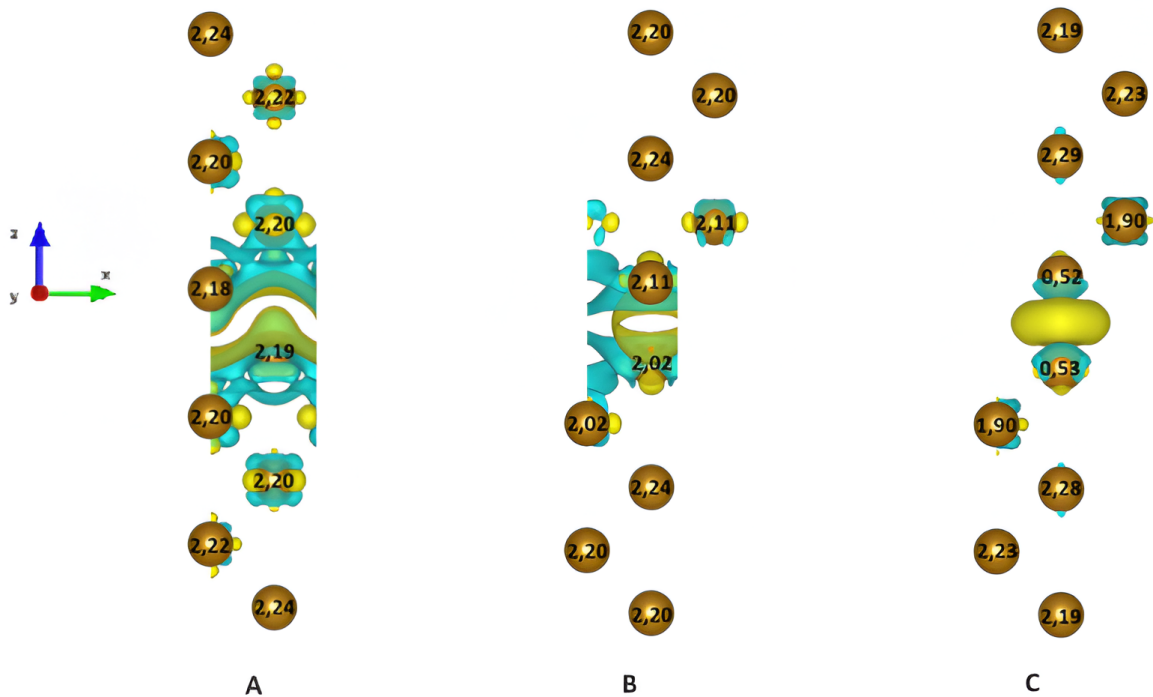


Figura 12: Representación del momento magnético local para las posiciones A, B y C respectivamente de la Figura 11 en el deslizamiento de dos nanofilms de  $Fe(100)/Fe(100)$ . Se aprecia una fuerte variación del momento magnético local en las zonas más próximas a la interfase.

## 5. Conclusiones y perspectivas

En este estudio, se han explorado las propiedades de fricción por deslizamiento entre nanoestructuras de Fe utilizando simulaciones *ab initio* con el código VASP. Este trabajo representa la primera incursión del grupo en este campo, y se espera que los resultados obtenidos proporcionen una base para futuras investigaciones en este campo.

Se han estudiado dos tipos de estructuras. En primer lugar, dos cadenas de átomos de Fe unidimensionales y posteriormente dos nanofilms de Fe en la orientación (0 0 1) que no había sido estudiada en este contexto.

En el deslizamiento de las dos cadenas, se determinó el PES en la única dirección de deslizamiento. Se analizaron las fuerzas de fricción, evidenciando el régimen stick-slip del modelo PT,

así como la energía de adhesión y la resistencia a la cizalladura.

Dando paso al estudio de un sistema más realista, compuesto por dos nanofilms de Fe en la orientación (0 0 1) deslizándose uno sobre otro, se obtuvo el PES global del sistema. Al analizar la dirección [1 0 0], se identificó esta como el camino de mínima energía potencial, presentando fuerzas de fricción bajas y un momento magnético total constante. En cambio, la dirección [1 1 0] mostró una mayor fuerza de fricción y una variación significativa en el momento magnético total de los átomos. Adicionalmente, el análisis de la distribución electrónica ilustró cómo la energía de adhesión disminuye a medida que el sistema se aleja de su configuración de mínima energía, indicando una disminución del bonding.

Comparando nuestros resultados con los extraídos de otros artículos podemos ver que nuestros resultados se encuentran dentro del orden de magnitud de dichos valores.

Este estudio ha proporcionado resultados sobre las propiedades tribológicas de superficies de Fe en la orientación (0 0 1), además de establecer una primera etapa para futuras investigaciones en el campo de la nanotribología. Los datos obtenidos servirán como referencia y punto de partida para estudios más avanzados, incluyendo la exploración del efecto del magnetismo en la fricción a escala atómica, el estudio de otros materiales o el efecto de distintos tipos de lubricantes colocados en la interfase.

## Bibliografía

[1] Yifei Mo, Kevin T. Turner, Izabela Szlufarska, «Friction laws at the nanoscale,» Nature 457: 1116-1119, 26 February 2009 .

[2] Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. Physical Review Letters, 56(9), 930-933.

[3] Leggett, G. J., Brewer, N. J., Chong, K. S. L. (2005). Friction force microscopy: Towards quantitative analysis of molecular organisation with nanometre spatial resolution. Physical Chemistry Chemical Physics.

[4] Jagtap, R., Ambre, A. (n.d.). Atomic force microscopy (AFM): Basics and its important applications for polymer characterization: An overview. Journal of Polymer Science.

[5] Tomlinson, G. A. (1929). CVI. A molecular theory of friction. London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 7(46), 905-939.

[6] Frenkel, T., Kontorova, Y. (1939). On the theory of plastic deformation and twinning. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya.

[7] Cahangirov, S., Ataca, C., Topsakal, M., Sahin, H., Ciraci, S. (2012). Frictional figures of merit for single layered nanostructures. PhysRevLett.108.126103

[8] Tomanek, D., Zhong, W., Thomas, H. (1991). Calculation of an atomically modulated friction force in atomic-force microscopy. Europhysics Letters, 15(3), 887-892. doi:10.1209/0295-5075/15/8/007

[9] Kim, H., Venturini, G., Strachan, A. (2012). Molecular dynamics study of dynamical contact between a nanoscale tip and substrate for atomic force microscopy experiments. Journal of

Applied Physics, 112(3), 034325. doi:10.1063/1.4742312

[10] Iftimie, R., Minary, P., Tuckerman, M. E. (2005). Ab initio molecular dynamics: Concepts, recent developments, and future trends. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(19), 6654-6659. doi:10.1073/pnas.0408036102

[11] Wolloch, M., Levita, G., Restuccia, P., Righi, M. C. (2018). Interfacial charge density and its connection to adhesion and frictional forces. *Physical Review Letters*, 121(2), 026101.

[12] Wolloch, M., Levita, G., Restuccia, P., Righi, M. C. (2018). Interfacial charge density and its connection to adhesion and frictional forces. *Physical Review Letters*, 121(2), 026101. doi:10.1103/PhysRevLett.121.026101

[13] Restuccia, P., Levita, G., Wolloch, M., Losi, G., Fatti, G., Ferrario, M., Righi, M. C. (2018). Ideal adhesive and shear strengths of solid interfaces: A high throughput ab initio approach. *Computational Materials Science*, 149, 141-150. doi:10.1016/j.commatsci.2018.03.062

[14] Liu, Z., Zheng, S., Lu, Z., Pu, J., Zhang, G. (2018). Adhesive transfer at copper/diamond interface and adhesion reduction mechanism with fluorine passivation: A first-principles study. *Carbon*, 139, 791-799. doi:10.1016/j.carbon.2018.07.048

[15] Ta, T. D., Tieu, A. K., Tran, B. H. (2021). Hydroxyl influence on adsorption and lubrication of an ultrathin aqueous triblock copolymer lubricant. *Langmuir*. doi:10.1021/acs.langmuir.1c01197

[16] Le, M. H., Tieu, A. K., Zhu, H., Ta, D. T., Yu, H., Ta, T. T. H., Tran, V. N. (2020). Surface transformation and interactions of iron oxide in glassy lubricant: An ab initio study. *Chemical Physics*, 535, 110775. doi:10.1016/j.chemphys.2020.110775

[17] Ustunel, H., Toffoli, D. (2022). Tribology at the atomic scale with density functional theory. *Electronic Structure*, 4(2), 023001. doi:10.1088/2516-1075/ac6206

[18] Politzer, P., Murray, J. S. (2002). The Hellmann-Feynman theorem: A perspective. *Theoretical Chemistry Accounts*, 108(3), 134-142. doi:10.1007/s00214-002-0381-0

[19] Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133

[20] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864

[21] John P Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. (1996) "Generalized gradient approximation made simple". En: *Physical review letters* 77.18

[22] Peter E Blochl. (1994) "Projector augmented-wave method". En: *Physical review B* 50.24

[23] Kresse y Daniel Joubert. (1999) "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method". En: *Physical review b* 59.3

[24] Wenjie Tang, Samuel Chill y G Henkelman. (1970) Bader charge analysis.

[25] Henkelman, G., Arnaldsson, A., Jónsson, H. (2006). Un algoritmo rápido y robusto para la descomposición de densidad de carga de Bader. *Computational Materials Science*, 36(3), 354-360. doi:10.1016/j.commatsci.2005.04.010

## **Apéndice : Relación con las asignaturas del Grado en Física**

El desarrollo de este trabajo de fin de grado ha integrado diversos aspectos fundamentales vistos a lo largo de mi carrera. Durante mi formación académica, he adquirido conocimientos en materias clave como Física Computacional, donde aprendí a resolver problemas físicos utilizando diversos lenguajes de programación. Este conocimiento ha sido empleado en este trabajo para desarrollar un programa que permite desplazar los átomos de manera más eficiente.

Los conocimientos adquiridos en la asignatura de Física del Estado Sólido ha proporcionado una comprensión profunda de conceptos esenciales como el espacio recíproco, el teorema de Bloch... necesarios para la correcta descripción de las propiedades electrónicas y la convergencia en sistemas periódicos.

Asimismo, las asignaturas de Física Cuántica y Mecánica Cuántica han sido de gran importancia para comprender el fundamento teórico del trabajo y aplicar aproximaciones como la de Born-Oppenheimer y la aproximación del potencial efectivo autoconsistente, permitiendo un enfoque integral y riguroso del sistema.

Por otro lado, los conocimientos adquiridos en la asignatura de Métodos Matemáticos también han sido fundamentales. El uso de Mathematica para aplicar técnicas de aproximación polinomial ha sido muy útil para interpolar los resultados obtenidos para la PES en las simulaciones.