



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

Estudio mecánico-cuántico de la fricción por deslizamiento entre dos nanofilms de hierro. Efectos de relajación y contribución del magnetismo.

Autor: Javier de la Parra Martín

Tutores: Andrés Vega Hierro y Rodrigo Humberto Aguilera del Toro

2025

*A mis tutores, Andrés y Rodrigo, cuya ayuda y consejo han sido fundamentales para este trabajo.
A mis amigos, que me han acompañado desde la niñez y apoyado en esta etapa.
A mi familia, especialmente a mi madre, y a mi padre, que sé que estaría orgulloso de la persona que soy.*

"Living is worthwhile if one can contribute in some small way to this endless chain of progress."

Paul A.M Dirac

Índice

1. Introducción	11
1.1. Contexto Histórico	11
1.2. Tribología a escala atómica	12
1.3. Avances más recientes	13
1.4. Propiedades relevantes	14
1.5. Interfases masivas	15
2. Objetivos	16
3. Modelo Teórico	16
3.1. Hamiltoniano multielectrónico	16
3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	17
3.3. Principio variacional	18
3.4. Aproximación de Hartree-Fock	18
3.5. Teorema de Hellman-Feynman	18
3.6. DFT: Teoría del Funcional de la Densidad	19
3.7. Teoremas de Hohenberg-Kohn	21
3.8. Ecuaciones y Modelo de Kohn-Sham	21
3.9. Aproximación de Densidad Local (LDA) y de Gradiente Generalizado (GGA)	22
3.10. Cálculo autoconsistente	23
4. Metodología	24
4.1. Código VASP	24
4.2. Método Bader. Densidad de carga electrónica	25
5. Resultados	25
5.1. Fricción por deslizamiento de dos nanofilms de Fe sin relajación iónica.	25
5.1.1. PES: Superficie de energía potencial	27
5.1.2. Distribución electrónica en la interfase	29
5.1.3. Momentos Magnéticos locales	30
5.1.4. Propiedades relevantes	31
5.2. Fricción por deslizamiento de dos nanofilms de Fe con relajación iónica.	32
5.2.1. PES: Superficie de energía potencial	33
5.2.2. Distribución electrónica en la interfase	36
5.2.3. Momentos Magnéticos Locales	38
5.2.4. Propiedades relevantes y efecto de la relajación iónica	39
5.3. Fricción por deslizamiento de dos nanofilms de Fe con relajación iónica y carga vertical	41
6. Conclusiones	43
Referencias	45
Apéndice: Relación con las demás asignaturas del grado	47
Anexos	49
Anexo I: Figuras de interés	49
Anexo II: Configuraciones iniciales en el código VASP y método Bader	51

Índice de figuras

1.	1.1. Bocetos de Leonardo da Vinci	11
2.	1.2. Área de contacto microscópica	12
3.	1.2. Contacto seco a nanoescala	13
4.	1.2. Descripción gráfica de la AFM	13
5.	1.3. Modelo PT	14
6.	3.10. Diagrama de flujo del cálculo autoconsistente.	23
7.	5.1. Geometría de equilibrio de los dos nanofilms de Fe BCC	26
8.	5.1. Diferentes PES de los cálculos sin relajación iónica	27
9.	5.1. PES en direcciones de interés para los cálculos sin relajación iónica	29
10.	5.1. Distribución electrónica en la interfase para los cálculos sin relajación iónica	30
11.	5.1. Distribución del momento magnético para los cálculos sin relajación iónica	31
12.	5.2. PES de los cálculos con relajación iónica	33
13.	5.2. PES 3D de los cálculos con relajación iónica	34
14.	5.2. PES en direcciones de interés para los cálculos con relajación iónica	35
15.	5.2. Distribución electrónica en la interfase para los cálculos con relajación iónica	37
16.	Diferencia de densidad electrónica en la interfase	37
17.	5.2. Distribución del momento magnético para los cálculos con relajación iónica	38
18.	5.2. Datos numéricos obtenidos de la bibliografía	40
19.	5.3. Carga vertical en el mínimo de la PES	41
20.	5.3. Carga vertical en el máximo de la PES	42
21.	Anexo I. Diferentes PES 3D de los cálculos sin relajación iónica	49

Resumen

En este trabajo se han estudiado las propiedades de fricción por deslizamiento entre dos superficies homogéneas e idénticas de Fe- α utilizando simulaciones *ab initio* mediante el paquete de simulación VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*), que implementa la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en una base de ondas planas. El objetivo principal es comprender los fenómenos que rigen la fricción a escala atómica, obteniendo para ello la superficie de energía potencial (PES) asociada al deslizamiento. A partir de dicha superficie se han calculado magnitudes relevantes como la corrugación, la energía de adhesión, la fuerza de fricción y la resistencia a la cizalladura, así como la distribución electrónica y la de momentos magnéticos en la región interfacial del sistema. El análisis se ha realizado en dos escenarios: por un lado, sin permitir relajación estructural (geometría rígida) y, por otro, permitiendo la relajación de las posiciones iónicas, lo que ha permitido comparar el impacto de los grados de libertad estructurales y de espín sobre las propiedades tribológicas del sistema. Además, se ha podido estudiar la contribución de los momentos magnéticos de cada átomo al rozamiento. Finalmente, se han explorado los efectos de una compresión vertical aplicada sobre la interfase, destacando el papel del acoplamiento geométrico y la relajación estructural en la modulación de la fricción a escala atómica.

Abstract

This work presents a study of the sliding friction properties between two homogeneous and identical Fe- α surfaces, using *ab initio* simulations performed with the VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) code, which implements Density Functional Theory (DFT) within a plane-wave basis set. The main objective is to understand the mechanisms governing friction at the atomic scale by obtaining the potential energy surface (PES) associated with the sliding process. From this PES, relevant quantities have been computed, such as the corrugation, adhesion energy, frictional force, and shear strength, as well as the electronic charge distribution and local magnetic moments at the interface region. The system has been analyzed under two conditions: with fixed atomic positions (rigid geometry) and allowing for ionic relaxation, enabling a comparison of the tribological properties in each case. Moreover, the contribution of the magnetic local moments to the sliding process has been studied. Finally, the effect of vertical compression on the system's stability has been explored, highlighting the role of geometric coupling and atomic relaxation in modulating friction at the nanoscale.

1. Introducción

1.1. Contexto Histórico

La tribología es la ciencia que estudia los fenómenos de fricción, lubricación y desgaste de superficies en movimiento relativo. La fricción y las formas de influir en ella han sido motivo de estudio para el ser humano desde la antigüedad, ya que esta abarca desde la nanoescala hasta las escalas propias de los fenómenos geológicos. Es conocido el uso de la fricción con propósitos tecnológicos desde la prehistoria [1]. El desarrollo de fuego a través del deslizamiento de madera contra madera es uno de los ejemplos más antiguos. Por otro lado, las colosales estructuras de la Era Antigua solo son posibles de explicar mediante el desarrollo de mecanismos de lubricación que permitieran transportar grandes bloques de piedra. Por su gran importancia, la fricción ha sido objeto de estudio de grandes científicos a lo largo de la historia.

A día de hoy, la generación de calor y el desgaste producidos por el rozamiento son la principal causa de fallos mecánicos y pérdidas tanto energéticas como económicas en la industria. Un dato estimado del año 1995 [2],[3] arrojó que aproximadamente un 1,6% (unos 116 millones de dólares de la época) del PIB de un país como Estados Unidos sería ahorrado de eliminar todas las pérdidas energéticas por rozamiento en la industria y demás infraestructuras.

A pesar de que el término "tribología" se empezó a usar 450 años después de su fallecimiento, Leonardo da Vinci ya estaba familiarizado con todos los conceptos básicos de esta disciplina. A él se le acreditan los primeros estudios sobre las dos leyes de la fricción que, en 1699, Guillaume Amontons amplió y sintetizó en las Leyes de Amontons. La primera de estas enuncia que la fuerza de fricción entre dos superficies deslizantes es proporcional a la carga vertical que presiona ambas superficies, mientras que la segunda establece que la fuerza de fricción es independiente del área aparente de contacto entre ambas superficies. Es importante destacar que una fuerza de fricción escapa de la definición clásica de fuerza newtoniana, [4] en la que una fuerza es definida como aquello que actúa en un cuerpo desde fuera y le provoca una aceleración. Una fuerza de fricción no es una fuerza externa que actúa en un cuerpo, es una fuerza interna que se opone a la fuerza externa aplicada, por lo que puede verse más como una fuerza de *reacción*.

Algunos dibujos y bocetos de Leonardo da Vinci¹ han contribuido al estudio de la tribología y han sido reproducidos a lo largo de la historia [5].



Figura 1: Bocetos extraídos del *Códice Atlántico* de Leonardo da Vinci. Imágenes extraídas de [5].

Da Vinci midió la fuerza F necesaria para deslizar una masa M a través de una superficie, lo más probable de madera o hierro, e hizo dos observaciones importantes: la fuerza de fricción se duplicaba cuando la masa M era duplicada y la fuerza de fricción era independiente de la forma en la que la masa M fuera colocada sobre la superficie. Estas dos observaciones son sobre lo que se sustentan las

¹El *Códice Atlántico* es una colección de dibujos y escrituras realizados por Leonardo da Vinci entre 1478 y 1519, que consta de 1119 hojas divididas en 12 volúmenes y abarca gran variedad de temas. En 1637 fue donada a la Biblioteca Ambrosiana de Milán.

ya mencionadas leyes de Amontons. Posteriormente, [6] Charles-Augustin de Coulomb observó que la fuerza de fricción no depende de la velocidad de arrastre del cuerpo sobre la superficie. Estas tres observaciones permiten definir el coeficiente de rozamiento:

$$\mu = \frac{\text{Fuerza de fricción}}{\text{Carga aplicada}} = \frac{F}{L} = \text{constante e independiente de } A \text{ y } V \quad (1)$$

siendo A el área de contacto y V la velocidad del objeto, vistos de forma macroscópica. Hoy en día es conocido que esta ecuación deja de ser válida para ciertos rangos de carga y velocidad, además de que deja de funcionar completamente para superficies atómicas lisas. Sin embargo, sigue describiendo bien la fricción en la mayoría de los sistemas prácticos, tanto en contactos secos como lubricados y en materiales tanto dúctiles como frágiles. 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. Durante 500 años no se ha podido encontrar una explicación completa e independiente de modelos específicos para esta ley puramente empírica, solo recientemente gracias a simulaciones computacionales avanzadas de sistemas dinámicos, en las que se ha empezado a comprender su origen fundamental.

1.2. Tribología a escala atómica

Las leyes de Amontons dejan de funcionar a escala atómica. En estas escalas, el coeficiente de rozamiento de la ecuación (1) empieza a depender de tanto el área de contacto como de la velocidad del material deslizante, además de que los efectos mecánico cuánticos no pueden dejar de ser ignorados.

Es importante introducir el concepto de área de contacto a escala atómica [7]. La mayoría de las superficies consideradas lisas a nivel macroscópico, son extremadamente rugosas a nivel atómico. Por ello, es necesario definir el concepto de área real de contacto entre dos superficies. Originalmente, como ya se ha visto en la ecuación (1), se creía que la fuerza de fricción era independiente del área de contacto A_{macro} . Fue después cuando se observó que el contacto macroscópico es en realidad rugoso y es suma de muchos contactos más pequeños, de forma que el área real de contacto entre dos superficies es una fracción de A_{macro} , de forma que podemos definir, siendo A_i cada una de las superficies de contacto a escala atómica:

$$A_{micro} = \sum_i A_i \ll A_{macro} \quad (2)$$

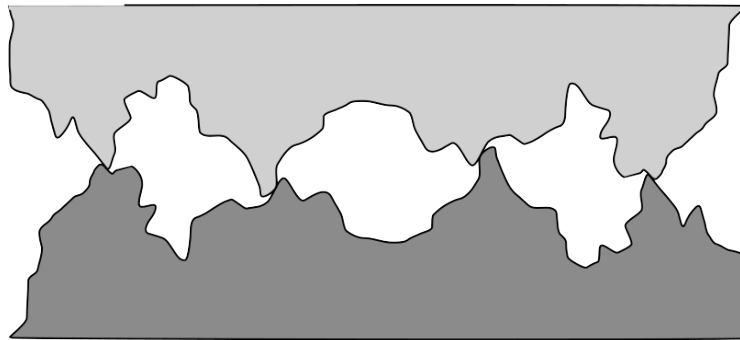


Figura 2: El área real de contacto es una fracción minúscula del área de contacto macroscópica. Imagen extraída de [8].

Gracias a simulaciones de dinámica molecular, Yifei Mo et al., [7] en Madison, Estados Unidos, demostraron cómo la fuerza de fricción depende linealmente del número de átomos que interactúan a través del área de contacto, y como es la naturaleza rugosa del contacto la que rompe la continuidad de la fricción.

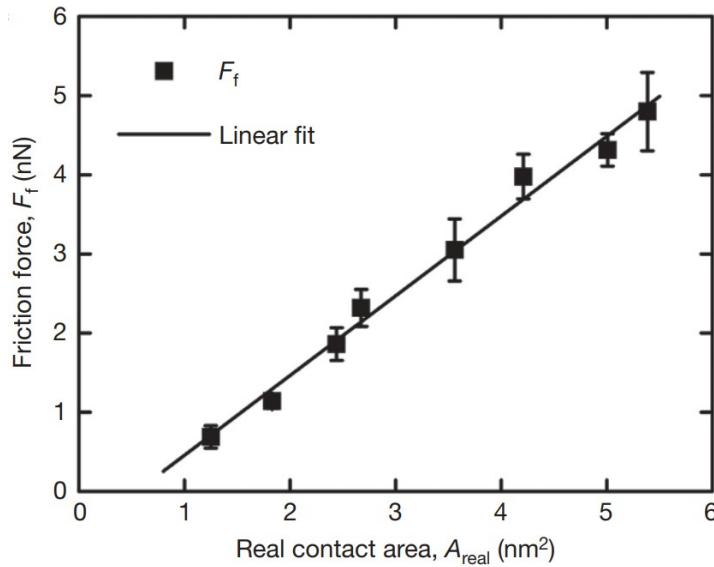


Figura 3: Contacto seco a nanoescala. Figura extraída de [7].

Con el desarrollo y fabricación de materiales en la nanoescala, el comportamiento tribológico de ellos puede ser estudiado experimentalmente gracias a la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) [9] y la Microscopía de Fuerza de Fricción (FFM) [10]: la primera de ellas utiliza una sonda extremadamente pequeña que interacciona con la superficie de la muestra a escalas nanométricas. La sonda se acerca a la muestra y se aplica una pequeña fuerza entre la punta y la superficie, la respuesta de la superficie afectará a la punta de la sonda, curvándola o flexionándola. Esta respuesta se detecta mediante un láser que incide en la punta y se refleja hacia un detector. La respuesta de la sonda en cada punto genera una imagen de alta resolución de la topografía de la muestra. Por otro lado, la FFM se enfoca en medir las fuerzas de fricción entre la punta de la sonda y la superficie de la muestra. En ese caso se mapean las fuerzas de fricción laterales.

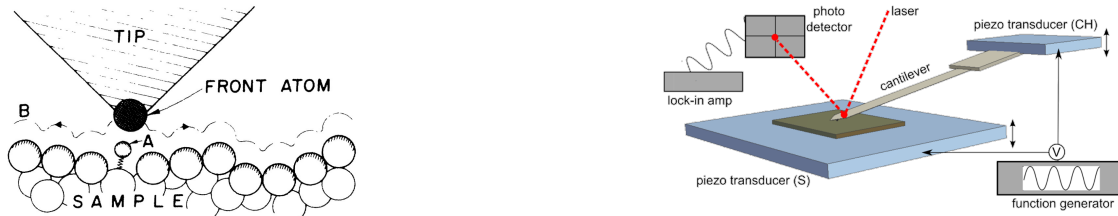


Figura 4: Descripción gráfica de la AFM. Figuras extraídas de [9] y [11].

1.3. Avances más recientes

Los primeros modelos de los mecanismos atómicos de la fricción por deslizamiento fueron establecidos en los años 20, con el modelo de Prandtl-Tomilson (PT). Es una simplificación de la técnica de la AFM donde la sonda es reemplazada por una masa puntual colgada de un muelle y la superficie rugosa es sustituida por un potencial U_0 periódico de periodicidad a . Una extensión periódica de este modelo es el llamado modelo FKT, de Frenkel-Kontorova-Tomlinson, donde la masa colgante es reemplazada por una cadena periódica de átomos. En ambos modelos, la punta está sujeta a través de un muelle de constante k a un soporte que se mueve a velocidad v_0 , como se observa en la figura siguiente:

La elasticidad representa la rigidez de la punta y de la interfase de contacto punta-superficie combinadas. El modelo FKT, al incluir la cadena atómica, permite tener en cuenta la estructura interna en el análisis de la fricción. [12] La ecuación del objeto deslizante en este modelo es :

$$m\ddot{x}(t) = k(v_0t - x(t)) - \eta\dot{x}(t) - U_0 \sin(2\pi x(t)/a) \quad (3)$$

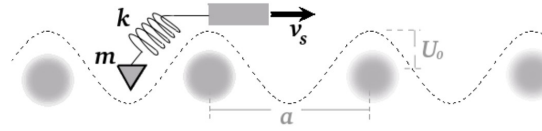


Figura 5: Modelo PT. El objeto se desliza a una velocidad v en línea recta, del que cuelga una masa m a través de la superficie creada por los átomos. Figura extraída de [1].

En una primera aproximación a un medio real, la constante k representaría la resistencia a la cizalladura del material. La fuerza de fricción lateral F_f del objeto deslizante es la fuerza de fricción, y el coeficiente de fricción se define como $\mu = \frac{F_f}{F_L}$, donde F_L es la carga vertical. Ambos modelos predicen un fenómeno que se puede observar a escala real: dependiendo del coeficiente de amortiguación, η , existen dos tipos de movimientos. Como este coeficiente depende a su vez de la relación entre U_0 y k , el deslizamiento puede darse de manera continua o con saltos bruscos entre las posiciones de mínimos consecutivos de energía. El deslizamiento continuo se da cuando $(U_0/k < 1)$ y el régimen de adherencia o *stick-slip* se da cuando $(U_0/k > 1)$ [13]. El régimen de superlubricación se considera cuando $\mu < 0,01$ y no hay casi energía disipada por rozamiento.

Zhong y Tomanek [14] introdujeron una descripción mecánico cuántica de la fricción por deslizamiento utilizando la DFT (Density Functional Theory), 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 abrió la puerta al campo de la simulación a escala atómica de la fricción por deslizamiento. La investigación en nanotribología a día de hoy se realiza por dos métodos: el primero, [15] por métodos de dinámica molecular (MD), que permiten modelar sistemas más grandes y a temperaturas finitas, y están basados en potenciales interatómicos. Los segundos son los basados en la DFT, están limitados a celdas de simulación más pequeñas y a temperatura cero, pero con gran precisión. La AIMD, dinámica molecular *ab initio* [16] en los últimos años se ha vuelto más útil con el avance de los recursos computacionales y los algoritmos basados en redes neuronales.

Por otro lado, los métodos DFT estáticos, usados en este TFG, permiten describir con precisión interacciones atómicas y transferencias de carga en interfases, permitiendo la investigación de diversas propiedades nanotribológicas.

1.4. Propiedades relevantes

a) PES (Potential Energy Surface): la PES solo puede ser descrita en la interfase entre dos superficies [17]. Representa la energía potencial de enlace del sistema en función de la posición relativa de los átomos de cada superficie. El mapeo de la PES se realiza desplazando los dos materiales que componen la interfase a través de una cuadrícula bidimensional que respeta los límites de la celda de simulación. Cada una de las configuraciones atómicas correspondientes dará lugar a una energía potencial de interacción en la interfase, que calculada en referencia al mínimo local de energía de todo el sistema, da valor a cada uno de los puntos que forman la PES. La interfase está situada en el plano XY , a través del cual se realiza el deslizamiento. Estos puntos se representan en la siguiente ecuación:

$$E(x, y, z_0) = E(x, y) = E_{tot}(x, y) - E_0 \quad (4)$$

en la que x e y corresponden al desplazamiento relativo de las dos superficies con respecto a la configuración atómica inicial de referencia. El valor de referencia, E_0 , es el mínimo de la PES.

b) MEP (Minimum Energy Path): es la trayectoria a lo largo de la PES que conecta dos mínimos de energía y que requiere la menor cantidad de energía para ser recorrida. El MEP es fundamental para entender la ruta de deslizamiento más óptima y las barreras de energía que deben superarse durante el deslizamiento entre las superficies.

c) Corrugación: es la diferencia entre el máximo y el mínimo de energía de la PES.

$$\Delta E = E_{max} - E_0 \quad (5)$$

d) Energía de Adhesión y Energía de Separación: la diferencia entre la energía del sistema formado por los dos bulks deslizantes entre sí con la suma de las energías de cada bulk por separado es la energía de adhesión o formación del sistema. Se expresa por unidad de área.

$$E_{adh} = E_{int} - (E_{B1} + E_{B2}) = E_{int} - E_{B1} - E_{B2} \quad (6)$$

siendo E_{B1} y E_{B2} las energías de cada bulk por separado. La energía de separación se obtiene invirtiendo el signo de la energía de adhesión.

$$E_{sep} = -E_{adh} \quad (7)$$

e) Resistencia a la cizalladura, τ : viene representada por k en la ecuación (3). Determina la oposición al desplazamiento lateral y la capacidad de romper enlaces o superar fuerzas interatómicas que mantienen el sistema unido mientras uno desliza sobre otro. Se extrae del valor negativo de la primera derivada de la PES a lo largo de la dirección de máxima curvatura, normalizado al área.

f) Diferencia de densidad de carga, $\Delta\rho$: representa el exceso y defecto de electrones de valencia en la interfase de las superficies que deslizan. Para calcularla se utiliza el mismo razonamiento que en la ecuación (6), restando la carga del sistema total menos la carga de los dos subsistemas por separado.

$$\Delta\rho(x, y, z) = \rho_{tot}(x, y, z) - \rho_{B1}(x, y, z) - \rho_{B2}(x, y, z) \quad (8)$$

g) Momentos magnéticos locales: se define como la diferencia entre el número de electrones con espín *up* y espín *down* para un átomo del sistema. Esta diferencia no es uniformemente distribuida por todo el sistema. El valor obtenido solo informa acerca de la media del momento magnético en esa región del sistema. Para obtener este valor, se realiza un cálculo con técnicas de post-procesado:

$$\mu = \langle N(\uparrow) \rangle - \langle N(\downarrow) \rangle \quad (9)$$

f) Fuerzas laterales de fricción, F_f : es una fuerza en dirección opuesta al objeto que desliza. Por lo tanto, se puede calcular sumando las componentes de la fuerza atómica en dirección opuesta al movimiento o también de la primera derivada de la PES. Promediando y excluyendo las fuerzas en la dirección del movimiento, si las hubiera, se puede obtener el límite superior de las fuerzas de fricción dividiendo la corrugación por la distancia entre el mínimo y máximo de la PES.

$$F_f \approx \frac{\Delta E}{\Delta l} \quad (10)$$

En un estudio realizado por Wolloch et al., [18], diferentes interfases cristalinas fueron analizadas con diferentes enlaces covalentes, metálicos y vdW. Estableciendo tendencias entre la energía de adhesión, la carga interfacial y la corrugación, se observó que la adherencia y corrugación de materiales unidos con fuerzas vdW tienden a ser más bajas, seguidas por los metales y, por último, los materiales unidos covalentemente.

1.5. Interfases masivas

Las interfases libres de defectos, formadas a través de la separación en dos superficies de un bulk unido covalentemente, suelen poner de manifiesto 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. En el campo de la tribología, para contrarrestar este fenómeno, se recurre al uso de lubricantes para así reducir la fricción. Existe una amplia gama de lubricantes disponibles, desde agua simple hasta polímeros orgánicos e inorgánicos complejos.

No deja de ser fundamental, por otro lado, el uso de la DFT para el estudio de estas interfases, dirigido a reducir la fricción en estas. La introducción de lubricantes en la interfase reduce la fricción y el desgaste, están diseñados para interactuar con el líquido lubricante así como con las superficies deslizantes, pudiendo ser reactivos o inertes según la necesidad.

Restuccia et al. [19], llevaron a cabo un estudio exhaustivo sobre una amplia gama de interfases 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.

2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es estudiar las propiedades nanotribológicas entre dos nanofilms de Fe deslizando entre sí a lo largo de sus superficies (0 0 1).

El primer sistema a estudiar ha sido el descrito anteriormente, dos nanofilms de Fe-BCC (cúbico centrado en el cuerpo) deslizándose sobre otro en la superficie (0 0 1). Los primeros cálculos realizados han sido de un deslizamiento sin relajar las posiciones iónicas y teniendo en cuenta la contribución del magnetismo a la fricción, para compararlos posteriormente con el caso en el que no se tiene en cuenta el magnetismo, cuyos resultados, ya estudiados, han sido proporcionados por los tutores de este TFG. Posteriormente, se volvieron a realizar los mismos cálculos enfocándonos en una aproximación más realista, en la que se han relajado las 3 coordenadas iónicas. Estos cálculos han tenido un coste computacional significativamente mayor y se han obtenido resultados más realistas en lo relativo a la contribución de la relajación y el magnetismo a la fricción. El objetivo de realizar estos cálculos en esta aproximación más realista es ver el efecto que tiene la relajación de los grados de libertad estructurales y de espín en la fricción.

Por último, se realizaron unos cálculos en un sistema que no ha sido investigado hasta el momento en este contexto, en el cual se deslizan dos nanofilms de Fe-BCC entre sí, pero con la particularidad de que esta vez se aplica carga vertical entre los dos nanofilms, es decir, las distancias en el eje z se ven acortadas para simular una presión aplicada al bulk en la dirección perpendicular al deslizamiento. Estos cálculos, debido a su gran complejidad, no han podido ser realizados en todos los puntos (x, y) del deslizamiento, pero sí en el punto correspondiente al mínimo y máximo de enlace, para poder explorar algunos de los aspectos fundamentales de la contribución de la carga vertical al rozamiento.

3. Modelo Teórico

3.1. Hamiltoniano multieletrónico

El principal objetivo de la mayoría de problemas relacionados con la mecánica cuántica y la física del estado sólido es la resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y no relativista [20]:

$$\hat{H}\Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = E_i\Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (11)$$

Observación: se utilizarán unidades atómicas a lo largo de todo el desarrollo.

$\hat{H}$ es el Hamiltoniano de un sistema formado por M núcleos y N electrones:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (12)$$

Donde A y B denotan los índices de los M núcleos, mientras que i y j denotan los N electrones del sistema. Los primeros dos términos describen la energía cinética de los electrones y los núcleos por

separado, mientras que los términos restantes dan cuenta de la interacción atractiva coulombiana entre el núcleo y los electrones y la interacción repulsiva entre los pares núcleo-núcleo y electrón-electrón.

Definimos en la ecuación las distancias $r_{iA} = |r_i - R_A|$ como la distancia entre el electrón i y el núcleo A , mientras que $r_{ij} = |r_i - r_j|$ y $R_{AB} = |R_A - R_B|$ representan la distancia entre los electrones i y j y los núcleos A y B .

Los núcleos pueden tratarse de manera semiclásica debido a su masa, pero los electrones deben tratarse en el marco de la mecánica cuántica. Esto conlleva al manejo de una función de $3N$ variables para N electrones en el caso del Hamiltoniano y la función de onda en sistemas multielectrónicos. Resolver este problema de manera autoconsistente requeriría de un gran coste computacional, por lo que el uso de aproximaciones se vuelve esencial.

3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Debido a que la masa de los electrones es aproximadamente 3 órdenes de magnitud menor que la masa de los núcleos, se puede considerar que los electrones seguirán casi instantáneamente la dinámica nuclear, ya que los núcleos se mueven mucho más lento y la variación en su escala será inapreciable para los electrones. Podemos considerar los electrones moviéndose en el potencial creado por los núcleos fijos, provocando que la energía cinética de estos sea prácticamente 0 y el potencial que crean sea constante. Así podemos resolver la ecuación electrónica por separación de variables, ya que consideramos los núcleos fijos. De esta forma, la función de onda de la ecuación (11) se puede descomponer como:

$$\Psi(x_N, R_M) = \Phi(x_N, R_M)\chi(R_M) \quad (13)$$

En la que $\Phi(x_N, R_M)$ representa la función de onda electrónica dependiente de las x_N variables electrónicas y de las R_M variables nucleares, así como $\chi(R_M)$ juega el papel de la función de onda nuclear, dependiente únicamente de las variables nucleares. Descomponiendo el Hamiltoniano multielectrónico en dos partes, $\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{nuc}$, la solución de la ecuación de Schrödinger para $\hat{H}_{elec}$ es la función de onda electrónica $\Phi(x_N, R_M)$, con autovalor E_{elec} , mientras que la solución para la parte nuclear es $\chi(R_M)$ con autovalor E_{nuc} , de forma que:

$$\hat{H}\Psi(x_N, R_M) = E_{tot}\Psi(x_N, R_M) \quad (14)$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (15)$$

La descomposición del Hamiltoniano representado en la ecuación (12) es la siguiente: Teniendo en cuenta la aproximación de Born Oppenheimer, ya mencionada anteriormente, se llega a la conclusión de que el segundo término de este Hamiltoniano, que representa la energía cinética nuclear, es aproximadamente 0. El otro término, únicamente dependiente de las variables nucleares, es el último término, que representa la repulsión coulombiana entre núcleos. El Hamiltoniano nuclear entonces es:

$$\hat{H}_{nuc} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \approx \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (16)$$

Como los núcleos no se mueven en el marco de la aproximación BO, el Hamiltoniano nuclear se puede considerar constante, por lo que el autovalor de la solución de la ecuación de Schrödinger también lo es, así que la energía total del sistema (ecuación (15)) es la energía electrónica a la que se añade una constante, la energía nuclear E_{nuc} . Los términos electrónicos son los restantes en la ecuación (12), correspondientes a la energía cinética y a las interacciones coulombianas electrón-núcleo y electrón-electrón:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (17)$$

Nótese que tanto la función de onda como el Hamiltoniano electrónicos dependen de las variables tanto electrónicas como nucleares, considerando estas últimas como un parámetro fijo. Podemos entonces determinar los autovalores de la función de onda electrónica fijando unas coordenadas R_M de los núcleos, por lo que el cálculo variacional se reduce únicamente a la parte electrónica.

3.3. Principio variacional

El valor esperado de la energía de un sistema es un funcional del estado en el que se encuentra, Ψ .

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{donde} \quad \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d^3 \vec{x} \quad (18)$$

El principio variacional establece que la energía resultante de cierto estado Ψ es una cota superior de la verdadera energía del estado fundamental del sistema, E_0 . La minimización del funcional $E[\Psi]$ respecto a los N electrones daría lugar a la función de onda del estado fundamental, Ψ_0 , de forma que $E[\Psi_0] = E_0$, así que podemos escribir esto de la siguiente forma (ignorando en $\hat{H}$ el término nuclear):

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle \quad (19)$$

Para el sistema de N electrones en un potencial externo constante producido por los núcleos, el principio variacional establece que la energía del estado fundamental depende del número de electrones N y del potencial nuclear $\hat{H}_{nuc} \equiv V_{ext}$, por lo que $E_0 = E[N, V_{ext}]$

3.4. Aproximación de Hartree-Fock

Consideramos que la función de onda del estado fundamental del sistema, Ψ_0 , es aproximadamente un producto antisimetrizado de N funciones de onda ψ_i , todas ellas producto de una parte espacial por una parte de espín y ortonormales entre sí. Cuando los electrones no interactúan entre sí, las soluciones de las ecuaciones de Schrödinger se pueden escribir como un determinante de Slater de los orbitales monoeléctricos ocupados. Estos estados proporcionan una base completa y ortonormal en la cual se pueden expandir los estados propios del Hamiltoniano con interacción electrónica. El determinante de los N orbitales electrónicos es:

$$\Psi_0 \approx \Psi_{HF} = \begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 & \dots & \psi_N \\ \psi_1 & \psi_2 & \dots & \psi_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1 & \psi_2 & \dots & \psi_N \end{vmatrix} \quad (20)$$

La aproximación de Hartree-Fock es el método por el que los Ψ_i ortogonales son tales que minimizan la energía del estado fundamental para esta función de prueba Ψ_0 . El coste computacional de realizar un cálculo autoconsistente para N orbitales sigue siendo considerablemente alto en esta aproximación de electrones ligados a un potencial.

3.5. Teorema de Hellman-Feynman

Aplicar el principio variacional a la función de onda $|\Psi\rangle$ equivale a buscar los extremos del funcional definido en la ecuación (18). De esta forma, la energía del estado fundamental se obtiene minimizando [21], [22], [23]:

$$\delta \left\{ \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right\} = 0. \quad (21)$$

Suponiendo normalizada la función de onda, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, y debido a que el cálculo variacional se reduce solamente a la parte electrónica por la aproximación BO, este cálculo se basa en encontrar los elementos de matriz:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d^3 \vec{x} = \int \Phi^*(X_N, R_M) \hat{H}_{elec} \Phi(X_N, R_M) d^3 \vec{x}_N \equiv \epsilon_{elec} \quad (22)$$

donde $d^3 \vec{x}_N$ es el elemento de volumen en el espacio de n coordenadas electrónicas. Ahora vamos a tomar la derivada respecto a un parámetro fijado, que en este caso serán las M coordenadas nucleares.

$$\frac{\partial \epsilon_{elec}}{\partial R_M} = \int \frac{\partial \Phi^*}{\partial R_M} \hat{H}_{elec} \Phi d^3 \vec{x} + \int \Phi^* \frac{\partial \hat{H}_{elec}}{\partial R_M} \Phi d^3 \vec{x} + \int \Phi^* \hat{H}_{elec} \frac{\partial \Phi}{\partial R_M} d^3 \vec{x} \quad (23)$$

Observación: Para simplificar el desarrollo, llamaremos $\alpha \equiv R_M$, ya que es el parámetro variacional.

Como $\hat{H}_{elec}$ es hermítica, se puede escribir el último término como:

$$\int \Phi^* \hat{H}_{elec} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} d^3 \vec{x} = \int \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \hat{H}_{elec} \Phi^* d^3 \vec{x} = \epsilon_{elec} \int \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \Phi^* d^3 \vec{x} \quad (24)$$

donde se ha utilizado que, al ser Φ estado propio del hamiltoniano electrónico, se puede escribir $\hat{H}_{elec} \Phi^* = \epsilon_{elec} \Phi^*$, al ser ϵ_{elec} un número real. De la misma forma, en el primer término de la ecuación (23), se puede tomar $\hat{H}_{elec} \Phi = \epsilon_{elec} \Phi$ y resulta en :

$$\int \frac{\partial \Phi^*}{\partial \alpha} \hat{H}_{elec} \Phi d^3 \vec{x} = \epsilon_{elec} \int \frac{\partial \Phi^*}{\partial \alpha} \Phi d^3 \vec{x} \quad (25)$$

Sumando las dos últimas expresiones,

$$\epsilon_{elec} \int \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \Phi^* + \frac{\partial \Phi^*}{\partial \alpha} \Phi \right) d^3 \vec{x} = \epsilon_{elec} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int \Phi \Phi^* d^3 \vec{x} = 0 \quad (26)$$

Es decir, que la suma de los términos 1 y 3 de la ecuación (23) son 0 por ortogonalidad. Finalmente (volviendo a redefinir el parámetro $\alpha \equiv R_M$):

$$\frac{\partial \epsilon_{elec}}{\partial R_M} = \int \Phi^* \frac{\partial \hat{H}_{elec}}{\partial R_M} \Phi d^3 \vec{x} = \langle \Phi^*(X_N, R_M) | \frac{\partial \hat{H}_{elec}}{\partial R_M} | \Phi(X_N, R_M) \rangle \quad (27)$$

Esta última expresión relaciona la derivada de la energía del sistema electrónico con respecto al parámetro nuclear, con el valor esperado de la derivada del hamiltoniano electrónico respecto a ese mismo parámetro. Este resultado se conoce como Teorema de Hellman-Feynman [21]. Las fuerzas de los núcleos son entonces:

$$F = -\frac{\partial \epsilon_{elec}}{\partial R_M} = -\langle \Phi^*(X_N, R_M) | \frac{\partial \hat{H}_{elec}}{\partial R_M} | \Phi(X_N, R_M) \rangle \quad (28)$$

3.6. DFT: Teoría del Funcional de la Densidad

[24], [25], [26], [27] La DFT fue introducida en los años 60 gracias a dos artículos publicados en 1964 y 1965. El primero de ellos publicado por Pierre Hohenberg y Walter Kohn, y el segundo de ellos publicado por el propio Kohn y Le Jeu Sham. Estos avances permitieron a Walter Kohn ser galardonado con el Premio Nobel de Química en 1998, ya que gracias a su trabajo se sentaron las bases de la simulación cuántica de sistemas. Es presumiblemente el método más preciso para recrear la estructura electrónica de la materia y su aplicación varía desde átomos a sólidos cristalinos.

El objetivo de la DFT es vertir información sobre el estado fundamental del sistema, jugando la densidad electrónica un papel fundamental en el cálculo autoconsistente, en vez de la función de onda. Parece sencillo, pero con el paso de los años, gracias al gran interés que ha despertado en la comunidad científica, se ha conseguido usar la DFT en sistemas con propiedades magnéticas, con polarización de espín, superconductores e incluso mecánica cuántica relativista.

La principal ventaja computacional de la DFT radica en que al tomar como magnitud relevante del cálculo variacional la densidad electrónica en lugar de la función de onda, tenemos un funcional dependiente de 3 variables espaciales x, y, z en vez de una función de onda dependiente de $3N$ (X_N, R_M) coordenadas electrónicas (ya que tomamos las nucleares como parámetro). Esto simplifica notablemente los cálculos.

Tomando como magnitud principal la densidad electrónica, el principio variacional establecido en el apartado 3.3 cambia. Vimos que la energía del estado fundamental es un funcional de la función de onda Ψ y, consecuentemente, de las variables electrónicas y el potencial estático de los núcleos. La DFT cambia el enfoque y resulta en lo siguiente:

$$E_0 = E[N, V_{ext}] \longrightarrow E_0 = E[\rho(\vec{r}, \vec{s})] \quad (29)$$

siendo $(\vec{r}, \vec{s})$ las variables espaciales y de espín respectivamente.

Observación: Por comodidad, a partir de ahora escribiremos $\vec{x} \equiv (\vec{r}, \vec{s})$.

La densidad electrónica viene definida como la integral a las coordenadas espaciales y de espín de los N electrones, y determina la probabilidad de encontrar alguno de los N electrones en el elemento de volumen $d^3\vec{x}_N$:

$$\rho(\vec{x}) = N \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 d^3x_2 \dots d^3x_N \quad (30)$$

con las siguientes propiedades:

$$\rho(\vec{x} \rightarrow \infty) = 0 \quad \int \rho(\vec{x}) d^3\vec{x} = N \quad (31)$$

Además, la densidad electrónica tiene la particularidad de que es un observable y puede medirse, a diferencia de la función de onda.

El modelo de Thomas-Fermi (1927) fue el primer funcional de la densidad, basado en el modelo del gas de electrones uniforme, se propuso el siguiente funcional para la energía cinética electrónica:

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{x}) d^3\vec{x} \quad (32)$$

que, junto a la expresión clásica de las interacciones coulombianas electrón-electrón y núcleo-electrón en términos de la densidad, resulta en un funcional de la energía dada completamente en términos de la densidad electrónica:

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{x}) d^3\vec{x} - Z \int \frac{\rho(\vec{x})}{\vec{x}} d^3\vec{x} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)}{x_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (33)$$

El principal problema de este modelo es la forma funcional correcta de la densidad electrónica, motivo por el que se usa el principio variacional con las condiciones de contorno y de normalización dadas por la ecuación (31). El objetivo es encontrar una densidad electrónica que pueda ser sometida a un principio variacional que proporcione la energía del estado fundamental, como ya se vio en el apartado 3.3. Retomando la expresión de la ecuación (19), minimizando sobre la densidad electrónica en vez de la función de onda:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle \quad (34)$$

En esta última expresión sabemos que $\hat{V}_{Ne} = \hat{V}_{ext}$, que significa que el potencial creado por los núcleos, gracias a la aproximación de Born-Oppenheimer, es una constante y tiene su forma funcional conocida, por lo que:

$$\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{x}) v_{ext}(\vec{x}) d^3\vec{x} \quad \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = F[\rho] \quad (35)$$

Siendo $F[\rho]$ un funcional válido para cualquier potencial externo. Falta imponer la restricción de que el número de electrones es fijo, es decir, que se cumple la segunda condición de la ecuación (19). Para ello, utilizamos los multiplicadores de Lagrange:

$$\delta \{ F[\rho] + \int \rho(\vec{x}) v_{ext}(\vec{x}) d^3\vec{x} - \mu \int \rho(\vec{x}) d^3\vec{x} \} = 0 \quad (36)$$

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{x})} + v_{ext}(\vec{x}) = \mu \quad (37)$$

El potencial externo queda determinado de forma única por la densidad electrónica, como veremos en el siguiente apartado.

3.7. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El primer teorema de Hohenberg-Kohn [28] demuestra que la densidad electrónica determina únicamente el Hamiltoniano y consecuentemente todas las propiedades del sistema. Es decir, que el potencial $v_{ext}(\vec{x})$ es, salvo constante, un funcional único de $\rho(\vec{x})$. En consecuencia, N y $\hat{V}_{ext}$ vienen determinados por $\rho(\vec{x})$ y por ende, todas las propiedades del estado fundamental. Por ejemplo, podemos escribir la energía total del sistema (retomando la ecuación (29)) como:

$$E[\rho] = V_{Ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{x}) v_{ext}(\vec{x}) d^3\vec{x} + F_{HK}[\rho] \quad (38)$$

El funcional $F_{HK}[\rho]$ es el santo grial de la DFT. Conocido este funcional se resolvería la ecuación de Schrödinger de forma exacta, y como es un funcional independiente del sistema a elegir, se aplicaría de igual forma al átomo de Hidrógeno que a estructuras moleculares más complejas, como por ejemplo, el ADN.

Es cierto que del segundo término de $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ se puede extraer un término conocido, $J[\rho]$ y un término no clásico, $V_{ncl}[\rho]$, que contiene la información de la autocorrelación cuántica y las correlaciones de intercambio y de coulomb. Por otro lado, el término clásico es conocido, escrito en el último sumando de la ecuación (33), por lo que:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + V_{ncl}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)}{x_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 + V_{ncl}[\rho] \quad (39)$$

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que el funcional $F_{HK}[\rho]$ minimiza la energía si y solo si la densidad electrónica de entrada es la densidad electrónica del estado fundamental. No es más que una reformulación del principio variacional. Hasta ahora se ha probado que: todas las propiedades definidas por el potencial externo vienen determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental². En particular, la energía del estado fundamental asociada con una densidad ρ viene dada por el funcional $E[\rho]$. Este funcional alcanza su valor mínimo con respecto a todas las posibles configuraciones electrónicas si y solo si la densidad de *input* es la densidad del estado fundamental.

3.8. Ecuaciones y Modelo de Kohn-Sham

Ya hemos visto que la energía del estado fundamental de un sistema puede escribirse a través de la ecuación (38), en la que el funcional $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + V_{ncl}[\rho]$ contiene la información de la energía cinética y la interacción coulombiana. De estos tres términos solo el segundo tiene su forma funcional conocida (ver ecuación (39)), mientras que del término cinético y de interacción coulombiana no clásica no se conocen sus expresiones. El modelo de Thomas-Fermi propone un funcional para la energía cinética (ver ecuaciones (32) y (33)), pero su resultado es muy pobre. Para resolver este problema, Kohn y Sham [29] propusieron la siguiente aproximación calculando la energía cinética exacta de un sistema no interactuante, formado por los orbitales $\{\psi_i\}$ y con la misma densidad que el sistema real, que es interactuante. Para ello,

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad \rho_S(\vec{x}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{x})|^2 = \rho(\vec{x}) \quad (40)$$

Esta energía cinética no es la del sistema real, por eso, Kohn y Sham modificaron la separación del funcional $F_{HK}[\rho]$, de forma que

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (41)$$

donde E_{XC} es la energía de intercambio y correlación que contiene todo lo que no se conoce. Ahora el problema es determinar de forma única los orbitales del sistema no interactuante, es decir, definir un potencial V_s que proporcione un determinante de Slater que esté caracterizado con la misma densidad que nuestro sistema real.

²La aplicación del principio variacional está limitada al estado fundamental, este algoritmo no es fácil de transferir a los estados excitados.

Para ello, volvamos a la ecuación (38):

$$\begin{aligned} E[\rho] &= V_{Ne}[\rho] + F_{HK}[\rho] = V_{Ne}[\rho] + T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] = \\ &= \int \rho(\vec{x}) v_{ext}(\vec{x}) d^3\vec{x} + T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)}{x_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 + V_{XC}[\rho] \end{aligned} \quad (42)$$

Sustituyendo las expresiones de la ecuación (40),

$$\begin{aligned} E[\rho] &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \iint |\psi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{x}_2)|^2 d^3\vec{x}_1 d^3\vec{x}_2 \\ &\quad + V_{XC}[\rho] - \sum_{i=1}^N \int \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\psi_i(\vec{x}_1)|^2 d^3\vec{x}_1 \end{aligned} \quad (43)$$

Aplicando ahora el principio variacional para averiguar la condición que tienen que cumplir los orbitales $\{\psi_i\}$ para minimizar la energía bajo la condición de ortonormalidad $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, se obtienen las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{x}_2)}{r_{12}} + E_{XC}(\vec{x}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \psi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{x}_1) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (44)$$

$$V_s(\vec{x}_1) = \int \frac{\rho(\vec{x}_2)}{r_{12}} + E_{XC}(\vec{x}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (45)$$

Hemos reemplazado el potencial externo por un potencial efectivo V_s . Además, nótese que la expresión de V_s determinará los orbitales del sistema no interactuante y, por lo tanto, la energía y densidad del estado fundamental gracias a la ecuación (43).

Como V_s depende de la densidad electrónica, la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham tienen que ser resueltas de forma autoconsistente, pero el inconveniente de no conocer la forma funcional de E_{XC} nos obliga a tomar aproximaciones.

3.9. Aproximación de Densidad Local (LDA) y de Gradiente Generalizado (GGA)

La aproximación de densidad local (LDA) es la básica para aproximar el funcional de intercambio y correlación. Se basa en modelar el sistema como un gas de electrones uniforme, por lo que:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{x}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{x})) d^3\vec{x} \quad (46)$$

donde $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{x}))$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en el gas uniforme de densidad $\rho(\vec{x})$. Esta energía depende de la probabilidad de que el electrón esté situado en la posición $\vec{x}$. A su vez, puede ser dividida en:

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{x})) = \epsilon_X(\rho(\vec{x})) + \epsilon_C(\rho(\vec{x})) \quad (47)$$

El término de intercambio fue descubierto por Bloch y Dirac a finales de los años 20:

$$\epsilon_X(\rho(\vec{x})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{x})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (48)$$

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.

Para una aproximación más sofisticada, se introduce no solo la información sobre la densidad electrónica en $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{x}))$, si no además la información sobre el gradiente de esta, $\nabla\rho(\vec{x})$, para así tener en cuenta

la no homogeneidad del gas de electrones. A esta aproximación se la llama de gradiente generalizado o GGA. El funcional queda entonces:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{x}), \nabla\rho(\vec{x})) d^3\vec{x} \quad (49)$$

que también se puede mejorar separando la densidad electrónica para electrones con espín $up \equiv \alpha$ y $down \equiv \beta$:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho_\alpha(\vec{x}), \nabla\rho_\alpha(\vec{x}), \rho_\beta(\vec{x}), \nabla\rho_\beta(\vec{x})) d^3\vec{x} \quad (50)$$

Esta aproximación reduce los errores de la LDA en un factor de 3 hasta 5, y ha mejorado significativamente la precisión de la DFT. El funcional pasa de depender de la densidad en un punto a depender de ese punto y su entorno, por lo que el funcional deja de ser estrictamente local. A estos funcionales se les llama semi-locales y son la base de nuestro estudio.

3.10. Cálculo autoconsistente

El cálculo autoconsistente sigue el siguiente proceso lógico:

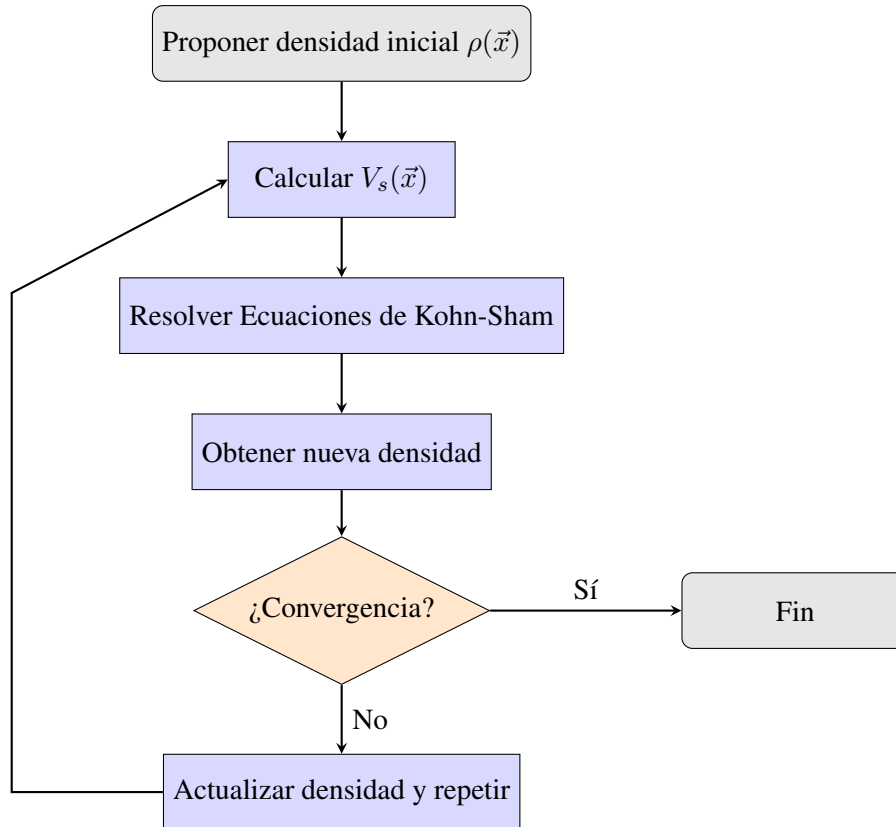


Figura 6: 3.10. Diagrama de flujo del cálculo autoconsistente.

Las ecuaciones de Kohn-Sham son un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas no lineales que se resuelven de forma iterativa por métodos computacionales.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{x}_1) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (51)$$

Se propone una densidad inicial como input, se evalúa el potencial de Kohn-Sham y se resuelve la ecuación(51) para obtener una nueva densidad electrónica, de la forma:

$$\rho(\vec{x}) = \sum_i |\psi_i|^2 \quad (52)$$

Con esta nueva densidad electrónica, se vuelve a evaluar el potencial de Kohn-Sham y se repite el proceso hasta que la diferencia de densidad entre dos iteraciones sea menor que un valor introducido manualmente por el usuario.

4. Metodología

El objetivo principal de este trabajo es obtener las características relevantes del fenómeno de fricción por deslizamiento de dos superficies de Fe- α ³. Como ya se ha visto, este cálculo se vuelve mucho más fácil separando los problemas nuclear y electrónico gracias a la aproximación de Born-Oppenheimer y realizando un cálculo variacional autoconsistente con el objetivo de obtener la mínima energía de la parte electrónica en función de una distribución específica de los núcleos.

Para cada distribución nuclear, se obtiene un cálculo autoconsistente de la energía electrónica de enlace del sistema al completo, lo cual proporciona la PES y, en consecuencia, las demás propiedades ya descritas anteriormente. El principal problema reside en que al modificar la configuración nuclear en cada paso del deslizamiento, el potencial creado por los núcleos se ve modificado y los electrones se moverán en un potencial distinto al anterior. El cálculo, naturalmente, se tendrá que repetir para cada una de las configuraciones realizadas durante el deslizamiento, para así poder definir la superficie de energía potencial.

El estudio se realizará utilizando el paquete de simulación VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*), que es una implementación de la DFT y, como su propio nombre indica, es un código con un enfoque de primeros principios o *ab initio*.

4.1. Código VASP

VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) es un paquete de simulación dedicado principalmente a modelar materiales en la escala atómica. Entre muchas de sus posibilidades está el cálculo de estructuras electrónicas o la dinámica molecular, todo ello basado en cálculos *ab initio* y en el marco de la DFT.

VASP da una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger del Hamiltoniano multielectrónico resolviendo iterativamente las ecuaciones de Kohn-Sham, utilizando una base de ondas planas y condiciones de contorno periódicas.

Las interacciones entre electrones e iones se describen usando la aproximación Projector Augmented Wave (PAW) y pseudopotenciales o potenciales híbridos. Todas estas facilidades permiten describir la interacción electrón-ión con un coste computacional razonable.

La configuración electrónica del Hierro se ha definido como $3p^6 3d^7 4s^1$, mientras que para modelizar el potencial de intercambio y correlación, en el que reside la principal aproximación de la DFT, se ha utilizado el funcional de PBE (Perdew-Burke-Ernzenhof). Este funcional está basado en la aproximación de gradientes generalizados GGA, además de ser un funcional semilocal, es decir, que su valor en un punto depende de la densidad electrónica en ese punto además de su gradiente. El funcional PBE es especialmente preciso para interacciones entre superficies metálicas y para bulks atómicos, y especialmente para el Fe-BCC. La descripción detallada de este funcional se puede encontrar en el artículo [30].

Para realizar los cálculos en código VASP, se deben configurar cuatro archivos de entrada que el código interpreta como parámetros de entrada. Estos archivos son los llamados POSCAR (contiene la información de las posiciones atómicas durante cada paso del deslizamiento), KPOINTS (información sobre la celdilla unidad del sistema utilizado), POTCAR (contiene todo lo relativo al pseudopotencial utilizado) e INCAR, en el que se encuentran todos los parámetros relativos al cálculo.

Todo lo relativo a las configuraciones iniciales del código VASP se encuentra en el Anexo II.

³El Hierro es un metal alotrópico, sufre variaciones con la temperatura en su estructura cristalina. La forma más común del hierro en la naturaleza es el Fe- α o Ferrita, que se da en temperaturas por debajo de los 768°C y cristaliza en una estructura BCC.

4.2. Método Bader. Densidad de carga electrónica

El análisis de cargas de Bader es una técnica basada en la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) desarrollada por Richard Bader, de la Universidad McMaster. Este método permite dividir la densidad electrónica total de un sistema en regiones asociadas a cada átomo, proporcionando una forma intuitiva de asignar cargas atómicas y entender la distribución de carga en materiales y moléculas, basada en la topología de la densidad electrónica sin depender de modelos empíricos o parámetros ajustables [31].

La idea central del método de Bader es que las superficies donde el gradiente de la densidad electrónica es cero ($\nabla\rho(\vec{r}) = 0$) actúan como fronteras naturales que separan los átomos en una molécula o un sólido [32]. Estas superficies de flujo de carga nula definen volúmenes atómicos llamados volúmenes de Bader. Según la teoría QTAIM, el átomo en una molécula puede definirse como la región delimitada por superficies de flujo de carga nula en la densidad electrónica; esto permite asignar propiedades físicas como la carga y momento magnético a cada átomo de manera rigurosa y consistente con la mecánica cuántica.

Este método es de gran utilidad para este trabajo, aunque es sensible a la calidad de la densidad de la carga; se requiere una densidad electrónica de alta calidad, ya que de lo contrario puede conllevar a errores numéricos. Esto es debido a que VASP asigna estos valores integrando en esferas de Wigner-Seitz, lo cual da lugar a que la suma de cargas y momentos atómicos no coincida con la carga total y magnetización del sistema. Esto, sin embargo, está garantizado al integrar en los volúmenes atómicos de Bader. 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.

5. Resultados

A lo largo de este capítulo se irán presentando los resultados obtenidos en la parte computacional del trabajo. Primero se mostrarán los resultados de los cálculos en VASP y, posteriormente, se abordarán los resultados y análisis obtenidos del postprocesado de los datos previos. Todos los resultados expuestos vienen del estudio de la fricción por deslizamiento de dos nanofilms de Fe-BCC a través de la superficie (0 0 1).

En primer lugar se presentan los resultados de los cálculos realizados sin relajación iónica, para posteriormente presentar los propios para la relajación iónica en las 3 coordenadas cartesianas, con el objetivo de estimar la precisión computacional de los resultados añadiendo esta mejora. Por último, se presentan los cálculos *single point* realizados en dos puntos de interés para el caso en el que una carga vertical es aplicada sobre el sistema, comprimiendo las distancias entre átomos en el eje z.

La interpretación de estos resultados es más cualitativa que cuantitativa, ya que es más importante entender los fenómenos que contribuyen a la fricción por deslizamiento que obtener un valor concreto. Aún así, al final de cada sección de este capítulo se presenta algún valor numérico de parámetros como la corrugación, la resistencia a la cizalladura y la energía de adhesión para poder así comparar ambos métodos con los resultados disponibles en la bibliografía de otros estudios realizados en estructuras semejantes.

5.1. Fricción por deslizamiento de dos nanofilms de Fe sin relajación iónica.

En primera instancia, se busca encontrar la geometría de equilibrio del sistema y los parámetros de inicio para los cálculos. Tras unas pruebas de convergencia para determinar los puntos k ⁴ en las direcciones x, y, z y para la energía de corte de VASP. Se probaron desde 2x2x2 hasta 18x18x18. La elección de un número par de puntos k es clave porque garantiza que los puntos de alta simetría estén presentes. Estos puntos aseguran la correcta descripción de las propiedades electrónicas del sistema.

⁴Los puntos k , en física del estado sólido, son los puntos de muestreo en la primera zona de Brillouin. Surgen directamente de la periodicidad según el teorema de Bloch.

Se llegó a la conclusión de que una red de $8 \times 8 \times 8$ puntos k es suficiente para proporcionar una energía convergida hasta los niveles requeridos para el propósito de este trabajo. Posteriormente, se debe determinar el número de capas necesarias del sistema. El sistema debe ser finito al ser dos nanofilms, y eso implica una supercelda grande en la dirección z para que no se vean las réplicas. Por lo tanto, la red empleada para las simulaciones será de $8 \times 8 \times 1$, que permite una descripción precisa y eficiente de las propiedades de fricción en este sistema.

Se utilizarán dos nanofilms de Fe con 8 monocapas cada uno en la superficie $(0\ 0\ 1)$, suficiente para que los efectos de fricción en la interfase no lleguen a la superficie superior e inferior de los dos nanofilms, como se podrá comprobar a partir de los resultados.

Una vez definida la estructura en el espacio recíproco, se busca identificar la estructura más estable para solo uno de los dos bulks (cada uno de los nanofilms de 8 monocapas). Se construye y se relaja la estructura con los criterios de convergencia descritos en el capítulo 4 para las fuerzas y energía, para así definir la distancia entre átomos que forma un sistema más estable, que resulta ser de $2,83\ \text{\AA}$.

Posteriormente, una vez se tienen los dos nanofilms convergidos por separado, se superponen ambos uno encima de otro para obtener la distancia en z en la interfase de ambos. Esta distancia es la que minimiza la energía y esta energía es la que se toma como energía de referencia para los cálculos. Una vez convergida, se obtiene que esta distancia es de $1,42\ \text{\AA}$, que es similar a la que se tiene en la parte central de un nanofilm por separado.

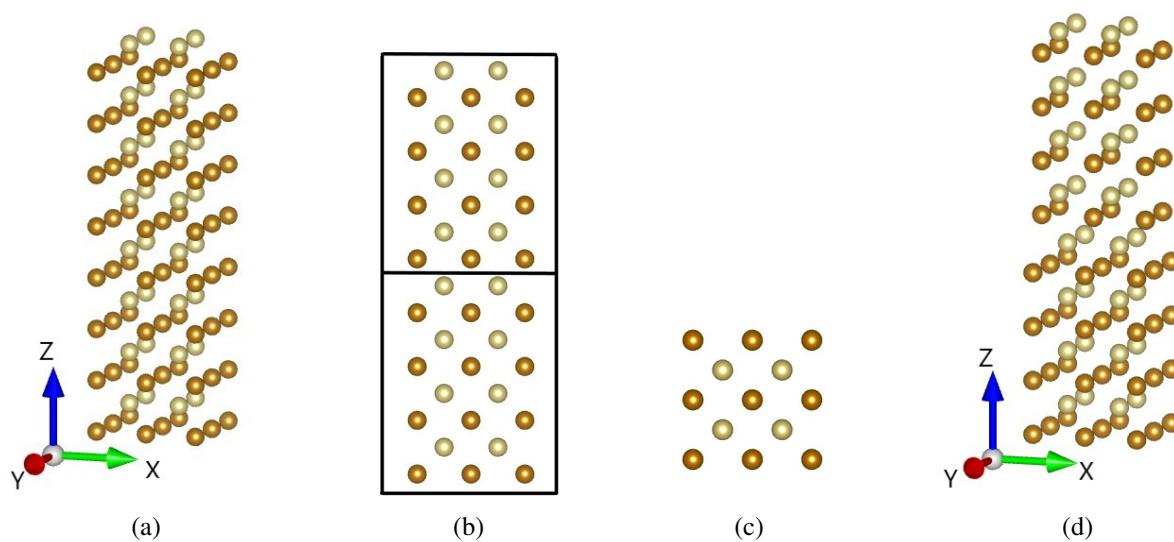


Figura 7: (a) Sistema de 2 nanofilms de Fe colocados uno sobre otro en la dirección $(0\ 0\ 1)$ de la estructura BCC. En distintos tonos de color naranja las diferentes capas de átomos de Fe, los más oscuros corresponden a los vértices de una estructura BCC, y los más tenues los átomos en el centro de la BCC. (b) Vista frontal. (c) Vista cenital. (d) Misma disposición de la subfigura 7a, pero esta vez el nanofilm de arriba está desplazado $1.4\ \text{\AA}$ en la dirección x , para representar un paso del deslizamiento.

El sistema ya está listo para el deslizamiento de un fragmento sobre el otro. En este caso, los cálculos para cada paso del deslizamiento son realizados sin ningún tipo de relajación iónica en ninguna de las 3 coordenadas cartesianas. El deslizamiento se realizará en desplazamientos del nanofilm superior en incrementos de $0,3$ en $0,3\ \text{\AA}$ hasta llegar a $1,4\ \text{\AA}$ en cada dirección x e y , para poder así mapear la PES con cada punto $E(x, y)$. Es importante destacar que, aprovechando la simetría y periodicidad del sistema, se puede mapear la PES hasta una grid de $5,6 \times 5,6\ \text{\AA}$, realizando una extensión periódica en x e y de los valores obtenidos de la energía en VASP para el deslizamiento únicamente de $0,0$ a $1,4\ \text{\AA}$.

Una vez obtenidos los datos de la energía en función de los desplazamientos laterales, se puede mapear la PES y, aparte, identificar la ruta de deslizamiento de mínima fricción que conecta los mínimos de la PES. A este camino se le denomina MEP.

5.1.1. PES: Superficie de energía potencial

A continuación, en la Figura 8 se presentan 3 PES diferentes que es importante distinguir: la primera es la PES mapeada con los datos obtenidos directamente de VESTA fruto de los cálculos realizados sin relajación iónica en este TFG. La segunda PES ⁵ es la del mismo sistema descrito pero con la particularidad de que estos cálculos fueron realizados también sin relajación iónica, pero sin contribución de los momentos magnéticos locales a la fricción. Por último, la tercera PES representa la resta de las dos primeras, para estimar así una PES de la contribución del magnetismo a la energía de enlace entre los dos nanofilms durante el proceso de deslizamiento.

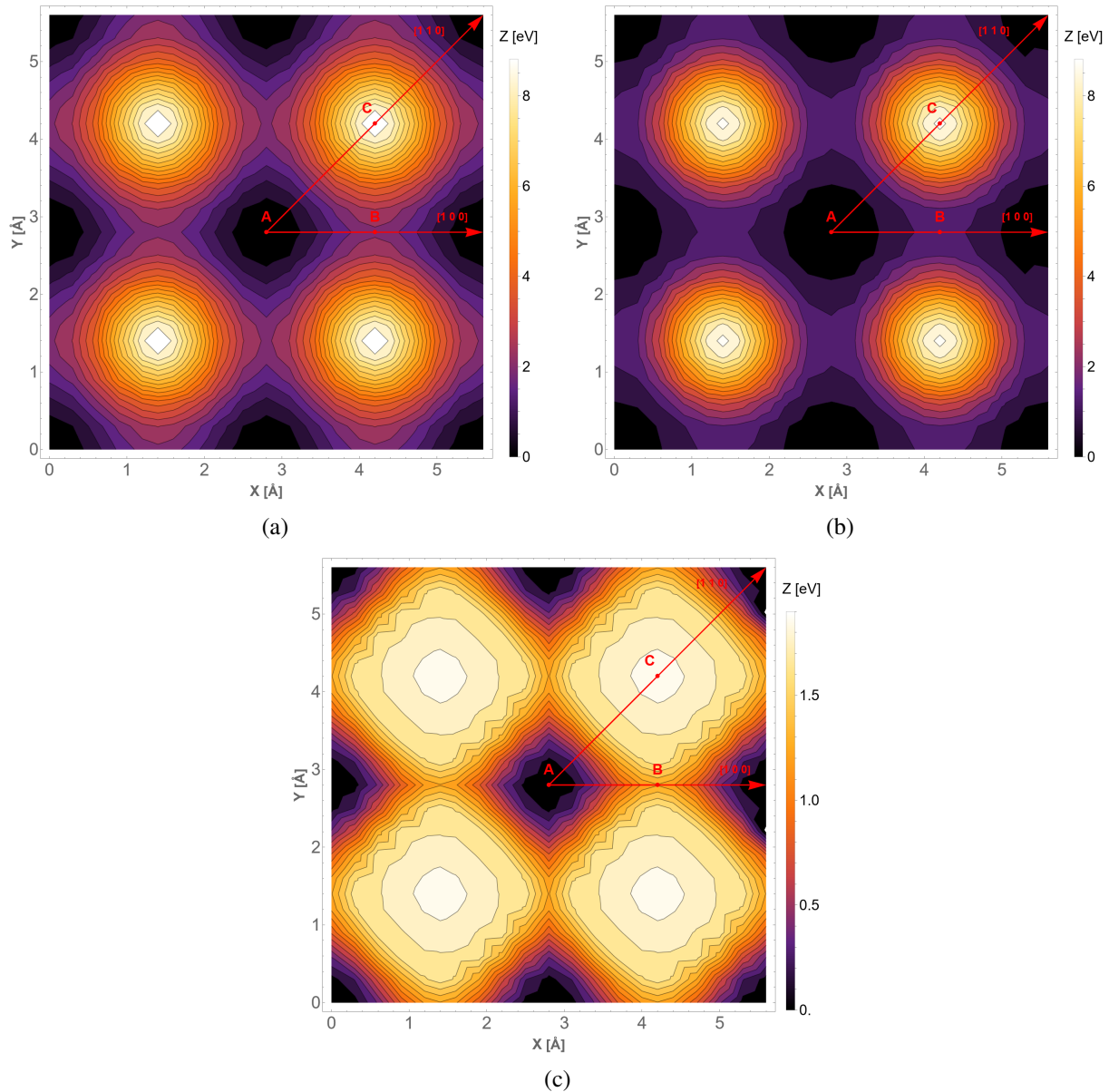


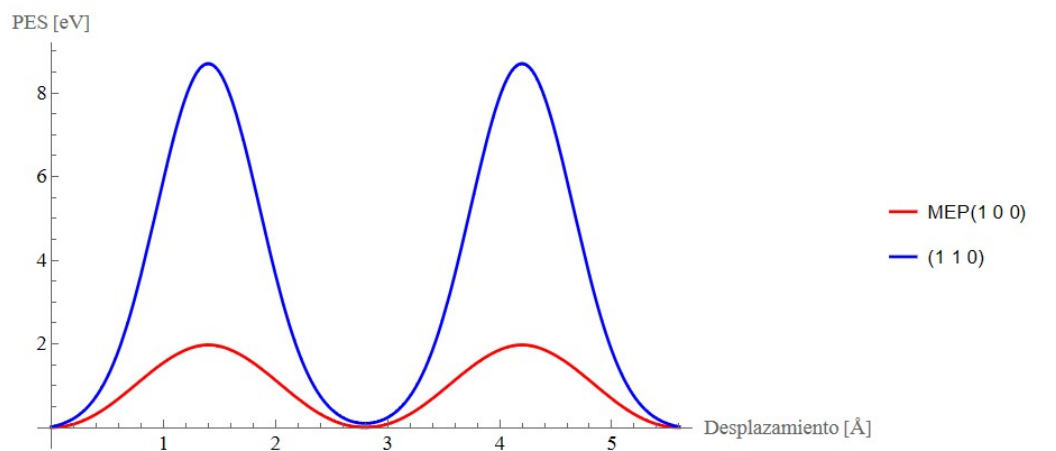
Figura 8: Mapeado de la PES correspondiente al desplazamiento de dos nanofilms de Fe (1 0 0) entre sí con caminos de deslizamiento indicados en las direcciones [1 0 0] y [1 1 0]. Las regiones de menor energía representan configuraciones más estables mientras que las de mayor energía son configuraciones menos estables. La escala de colores para las dos primeras es la misma para así apreciar la contribución del magnetismo de forma cualitativa. Los puntos A, B y C representan puntos de interés en el mapeado: el punto A es el mínimo de la PES, mientras que C es el punto máximo. Uniéndolos, se representa el MEP. El punto B es un punto intermedio de energía. (a) PES para los cálculos realizados sin relajación y con magnetismo (b) PES para los cálculos sin relajación ni magnetismo (c) PES de la contribución del magnetismo a la fricción, resta de las dos anteriores.

⁵Los datos necesarios para mapear esta PES han sido proporcionados por los tutores de este TFG.

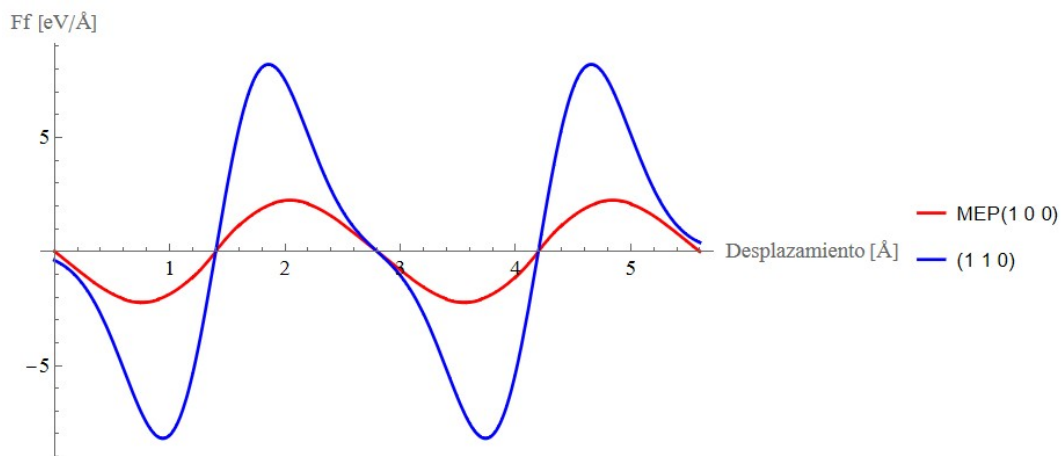
Como añadido para observar la contribución del magnetismo a la energía de enlace, se añaden dos PES 3D en la figura (21), situada en el anexo al final de este TFG. Ambas figuras ofrecen una representación para poner en perspectiva el resultado que se busca, que es que al añadir el grado de libertad del espín, al realizar el deslizamiento va a costar más vencer los acoples magnéticos debidos al espín. Esto se traduce en una corrugación superior con magnetismo que sin él.

Mediante un ajuste de interpolación de los datos de la PES de la figura 8a, se puede observar cómo varía la PES a lo largo de dos direcciones de deslizamiento: una en la dirección $[1\ 1\ 0]$ y otra en la dirección que corresponde al MEP, la dirección $[1\ 0\ 0]$, también representada en la figura 8a. Como se ha mencionado en la sección 1.5, calculando la primera y segunda derivada de la PES en esas direcciones, se obtiene información sobre los parámetros de fuerza de rozamiento (el valor negativo de la primera derivada) y de la resistencia a la cizalladura, respectivamente, representados en la figura 9b y 9c.

Tal y como se muestra en la figura 9a, la PES presenta barreras energéticas más suaves en la dirección $[1\ 0\ 0]$, mientras que en $[1\ 1\ 0]$ la energía alcanza valores significativamente mayores. Esta diferencia se traduce en una fricción anisotrópica, como se evidencia en la figura 9b, donde se representa la primera derivada de la PES: el perfil de fuerza de fricción muestra un comportamiento de tipo diente de sierra *stick-slip*, más pronunciado en la dirección $[1\ 1\ 0]$, indicando una alternancia clara entre fases de adhesión y deslizamiento. Finalmente, la figura 9c muestra la segunda derivada de la PES, relacionada con la resistencia a la cizalladura. Se observa que la curvatura es más intensa y variable en la dirección $[1\ 1\ 0]$, lo que implica un acoplamiento mecánico más abrupto y discontinuo. Estos resultados muestran que, incluso sin permitir relajación estructural, el sistema ya presenta una marcada anisotropía tribológica, dominada por la geometría cristalográfica del contacto interfacial.



(a)



(b)

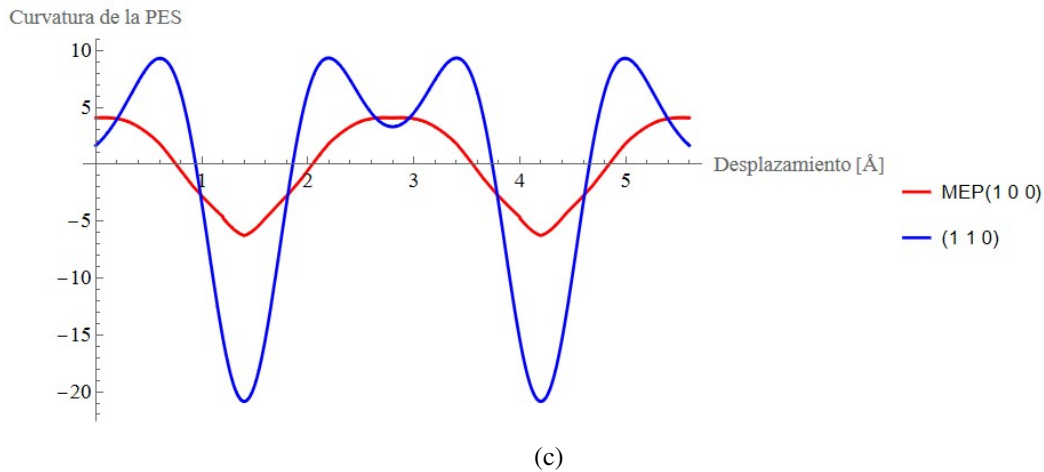
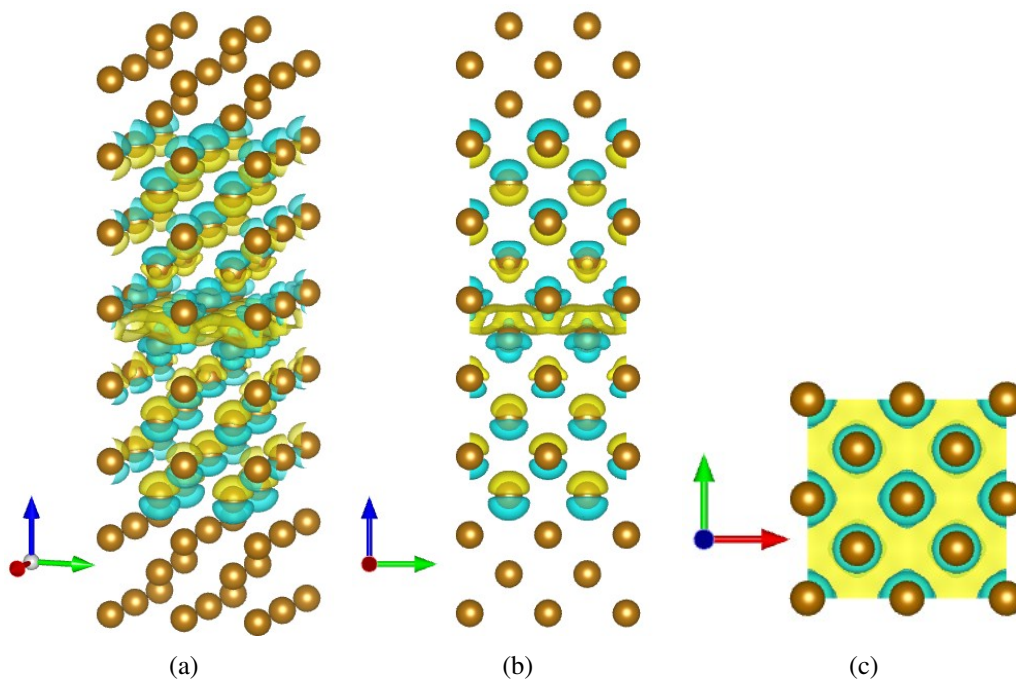


Figura 9: (a) Representación del ajuste del PES para el desplazamiento del nanofilm superior en las direcciones $[1\ 0\ 0]$ (MEP) y $[1\ 1\ 0]$, revelando un perfil ondulado que indica la presencia de posiciones de mínimos y máximos de energía. (b) Representación del ajuste de la primera derivada del 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 de la segunda derivada del PES en función del desplazamiento en las direcciones de interés.

5.1.2. Distribución electrónica en la interfase

A continuación se presentan las figuras que representan la distribución de carga tanto positiva como negativa en la interfase para el cálculo con magnetismo, realizadas con el programa VESTA. Para ello, se calcula la $\Delta\rho$, expuesta en la sección 1.5, para visualizar las zonas de la interfase donde hay exceso y deficiencia de electrones.

Se han presentado las zonas en las que hay deficiencia de carga en color azul y las zonas donde hay exceso de carga en tono amarillo, es decir, los tonos amarillos representan una mayor presencia de densidad electrónica y los tonos azules un defecto de densidad electrónica. Este exceso o defecto es relativo a las densidades de carga que tendrían los dos nanofilms por separado, ya que el objetivo es ver cómo se redistribuye la densidad electrónica al unirse ambos nanofilms. No hay manera de cuantificar la transferencia de densidad de carga en estas figuras, ya que el objetivo es representarlo de forma cualitativa dando cuenta de cómo es el sistema desde el punto de vista del enlace en la interfase.



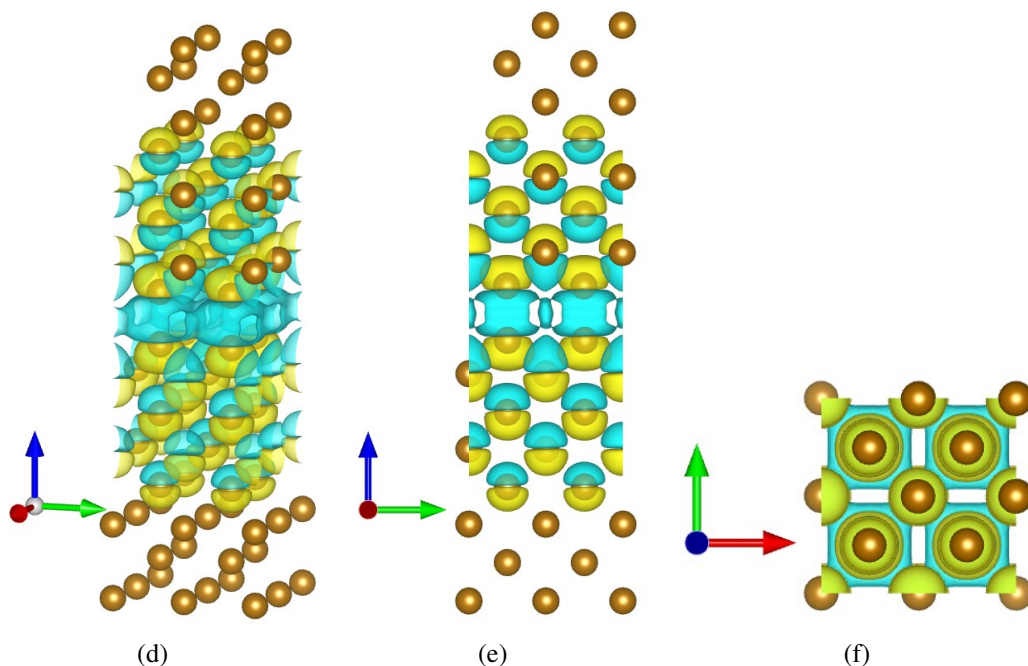


Figura 10: $\Delta\rho$ para los puntos mínimo de la PES para una vista en perspectiva, vista lateral y cenital (subfiguras (a), (b) y (c)) y máximo de la PES para una vista en perspectiva, lateral y cenital (subfiguras (d), (e) y (f)). Los tonos amarillos suponen acumulación de densidad de carga y los tonos azules suponen defecto de densidad de carga. El nivel de isosuperficie se estableció en $\Delta\rho = 0,0045$ para las 3 primeras y de $\Delta\rho = 0,0105$ para las 3 últimas.

El análisis con VESTA se ha realizado para los puntos A y C de la PES de la figura 8a. El punto A resulta ser el punto de partida del deslizamiento en ambas direcciones y es el que coincide con el mínimo de la PES. Por otro lado, el punto C es el punto máximo de la PES, como se observa en el máximo de la figura 8a.

En ambas figuras se extraen conclusiones, algunas de las cuales permiten entender lo observado en la PES. Lo primero a destacar es que la redistribución de carga solo se produce en un entorno muy local cercano a la interfase, es decir, el efecto del rozamiento no llega a la superficie de un nanofilm de 8 monocapas, lo cual permite extrapolar los resultados obtenidos al deslizamiento de dos nanofilms de más anchura. En la distribución electrónica del mínimo de la PES (figura 10a,10b,10c) se observa que el sistema está bastante ligado, evidenciado por la acumulación electrónica en la región de la interfase entre las dos superficies de contacto, lo que implica una deslocalización de esta y una interacción mayor. Esta deslocalización contribuye a una mayor energía de adhesión y separación. La simetría y deslocalización de las zonas de acumulación electrónica refuerzan la idea de que este punto mínimo de la PES es la configuración geométrica más estable, donde los átomos maximizan la interacción electrónica.

Por otro lado, a medida que el deslizamiento ocurre, se llega al punto máximo de la PES (figura 10d,10e,10f), donde las ligaduras son mínimas ya que la carga está mucho más localizada en los átomos que rodean la interfase. Hay mucha menos acumulación electrónica entre capas, lo que indica menos transferencia de carga a la interfase y menos interacción, lo que implica que el sistema se encuentra en una posición desalineada o geoméricamente desfavorable, con débil acoplamiento entre los átomos de la interfase ya que se muestra una desconexión electrónica clara entre los nanofilms. Este punto representa una barrera de potencial del punto de mayor rozamiento y menor estabilidad que hay que superar durante el deslizamiento.

5.1.3. Momentos Magnéticos locales

Integrando la densidad de carga y de espín en los volúmenes de Bader se obtiene la distribución de carga y de momento magnético por átomo. El análisis de la carga local mediante el método de Bader no arroja resultados de transferencia de carga significativos; para ello, es mejor realizar el análisis cualitativo

de la sección anterior. En cambio, para los puntos específicos de estudio, que son el mínimo y el máximo de la PES (Puntos A y C respectivamente), sí se obtienen unos resultados interesantes en el momento magnético local. Este momento magnético de espín por átomo se expresa en magnetones de Bohr (μ_B) y proporciona un análisis detallado de las variaciones magnéticas en el sistema dependiendo de la posición del deslizamiento.

En la siguiente figura se presenta la interfase en los puntos A y C del desplazamiento de forma detallada, y sobre cada átomo su momento magnético local:

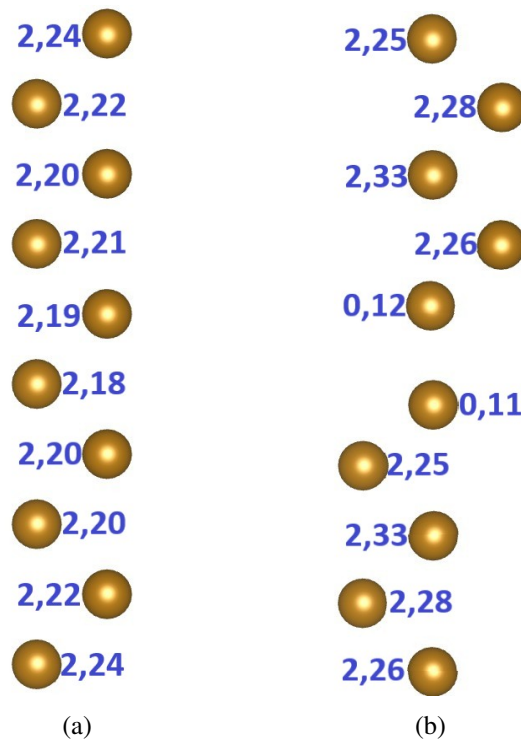


Figura 11: Representación del momento magnético de espín local para las posiciones A y C respectivamente

En la posición A, perteneciente al mínimo de la PES, se observa como la distribución de momentos magnéticos locales es prácticamente homogénea y simétrica alrededor de la interfase, con valores cercanos a $2,2(\mu_B)$, que es exactamente el valor del momento magnético por átomo en el Fe-BCC. Por otro lado, en la posición C, máxima de la PES, se obtiene que, aunque la distribución de momentos magnéticos locales en torno a la interfase sigue siendo simétrica, esta no es para nada homogénea y presenta una significativa reducción de hasta un orden de magnitud en los átomos que rodean la interfase. Estos resultados indican que el papel que juega el magnetismo del Fe es un papel importante en los procesos de fricción, y que el momento magnético se reduce en el punto C porque los átomos están forzados en posiciones en las que están muy próximos, haciendo que los electrones desapareados de cada uno de ellos se apareen, reduciendo el momento magnético local de cada átomo.

5.1.4. Propiedades relevantes

Con las gráficas presentadas en la figura 9, se pueden obtener una serie de propiedades interesantes de cara al estudio de la fricción por deslizamiento, enunciadas en la sección 1.5. En primer lugar, de la PES a lo largo del desplazamiento en la dirección $[1\ 1\ 0]$ representada en la figura 9a, se puede extraer el valor de la corrugación como la diferencia entre el máximo y el mínimo por unidad de área (celda unidad de $2,84\text{\AA} \times 2,84\text{\AA}$). Los valores están recogidos en la tabla 1.

Las unidades de la PES representada en la figura 8 son eV . Al dar un valor concreto de las propiedades del sistema extraídas de la PES y sus derivadas, sí que es necesario hacer un cambio de unidades. La forma más correcta de expresar la corrugación es en J/m^2 , es decir, en energía por unidad de área

en el sistema internacional. Haciendo el cambio de $1eV = 1,603 * 10^{-19} J$ y normalizando al área de la celda unidad $2,84\text{\AA} \times 2,84\text{\AA} = 8,07 * 10^{-20} m^2$, se obtiene la energía en las unidades correctas para presentar los resultados. Para la fuerza de fricción, las unidades son N/m^2 , es decir, unidades de presión en el sistema internacional.

De la figura 9b, en la que se representa la fuerza de fricción F_f en función del desplazamiento, se puede obtener el valor de la resistencia a la cizalladura τ a partir de la dirección de mayor curvatura, la $[1\ 1\ 0]$. Es el valor negativo máximo a lo largo de esta dirección normalizado al área de la superficie. La segunda derivada de la PES, representada en la figura 9c, da una idea de la curvatura de la PES en ambas direcciones presentadas, observándose un valor de curvatura negativa mucho mayor en la dirección $[1\ 1\ 0]$ que en la dirección de MEP, la $[1\ 0\ 0]$.

Comparando ambas direcciones de deslizamiento se deduce que el comportamiento de fricción es anisotrópico con la dirección, presentando mayores fluctuaciones de energía potencial y mayor fuerza de fricción en una dirección que en otra. Otra propiedad de interés es la energía de adhesión, E_{ADH} , que será mayor cuanto mayores sean los enlaces del sistema y cuanto mayor sea más costoso será superar las barreras de potencial del sistema en lo que al deslizamiento se refiere. Los datos obtenidos se recogen en la siguiente tabla:

Corrugación (J/m^2)	τ (GPa)	E_{ADH} (J/m^2)
17,54	15,69	5,14

Tabla 1: Datos obtenidos para la fricción por deslizamiento sin relajación iónica y con contribución de los momentos magnéticos.

Los datos obtenidos pueden servir como referencia para materiales reales con impurezas, rugosidades y defectos estructurales, pero hay que tener en cuenta que al no haber relajado ninguna coordenada atómica, los valores obtenidos son más altos que en la realidad. Un sistema más realista, como el presentado en el capítulo siguiente, daría lugar a una menor corrugación, ya que mucha energía es disipada en los diferentes grados de libertad del sistema.

Gracias a los cálculos proporcionados por los tutores de este TFG, representados en la PES de la figura 8b, se puede hacer una comparación con los datos de la tabla 1. Para estos cálculos, realizados sin relajación iónica y sin magnetismo, se obtuvo una corrugación de $14,53 J/m^2$ y una resistencia a la cizalladura de $15,26 GPa$. Estos datos corroboran lo antes mencionado en la sección 5.1.3; el magnetismo contribuye a una corrugación mayor al realizar el deslizamiento debido a que se tienen que vencer los acoples de los momentos magnéticos locales.

A lo largo de la siguiente sección se expondrán los resultados de los cálculos relajando las posiciones iónicas. Posteriormente, se podrán comparar esos resultados con los obtenidos en estos cálculos y con los disponibles a partir de la bibliografía de este trabajo y de otros trabajos fin de grado de esta universidad, para así ofrecer una visión más completa del efecto de relajar las posiciones iónicas en diferentes condiciones.

5.2. Fricción por deslizamiento de dos nanofilms de Fe con relajación iónica.

Los cálculos presentados a continuación suponen un avance en el realismo del sistema. Al relajar las posiciones iónicas, el cálculo autoconsistente cambia: ahora, para cada iteración del cálculo, las posiciones iónicas cambian; es decir, lo que antes era constante durante todo el proceso ahora es constante únicamente en cada iteración del cálculo. Esto supone un tiempo y costo computacional significativamente mayor, a cambio de unos resultados más realistas y precisos. Como ya se ha mencionado en la sección 4.2, para efectuar los cálculos con relajación ha sido necesario modificar los archivos de entrada del código VASP. Cada iteración supone un desplazamiento minúsculo de los iones en distancias adecuadas para seguir con el deslizamiento ⁶. Sí que es importante destacar que en el archivo POSCAR

⁶Hay que resaltar que estos parámetros fueron cambiados en alguna ocasión durante los cálculos para garantizar su convergencia.

únicamente se modificaron los parámetros necesarios para relajar los átomos de las 5 capas más cercanas a la interfase. En lo relativo a la geometría de equilibrio, la configuración usada es idéntica a la descrita en la sección 5.1: dos nanofilms de Fe- α superpuestos uno encima de otro y deslizando en ambas direcciones x e y : la distancia entre átomos dentro de cada nanofilm vuelve a ser $2,83 \text{ \AA}$ y la distancia en z para la interfase es $1,42 \text{ \AA}$. La geometría de equilibrio es igual a la presentada en la figura 7.

Una vez determinada la geometría, se procede a realizar el deslizamiento de un nanofilm sobre otro de forma idéntica al caso anterior, en pasos de $0,3$ en $0,3 \text{ \AA}$ tanto en la dirección x como y , para así mapear la PES con cada punto $E(x, y)$. Una vez obtenidos los datos, se presentan los resultados a continuación. Es de esperar que los resultados de estos cálculos sean diferentes a los anteriores. La relajación iónica permite a los núcleos atómicos cambiar, dentro de los criterios de convergencia ya descritos, su posición de forma que busquen su disposición más estable en cada punto (x, y) del deslizamiento, que viene marcado por las capas superiores que no se relajan. Esto se traducirá en una PES con menos diferencia entre máximo y mínimo, es decir, en menos corrugación. También es de esperar una MEP mucho menos acentuada que en la sección anterior.

5.2.1. PES: Superficie de energía potencial

La superficie de energía potencial (PES) para el sistema relajado con los datos obtenidos a través de los cálculos realizados en el código VESTA es significativamente menos acentuada que en el caso sin relajar. Al activar los grados de libertad de la relajación iónica, el punto de mínima energía baja, así como los demás puntos (x, y) a lo largo del deslizamiento, esto se traduce en una menor diferencia entre el punto mínimo y máximo de la PES, y a simple vista una gama cromática diferente a las PES de la figura 8. En la figura 12 se observa la mencionada PES, mientras que en la figura 13 se presenta una PES en 3D para observar mejor las diferencias de estos cálculos con los presentados en la sección 5.1, pertenecientes a los cálculos sin relajación.

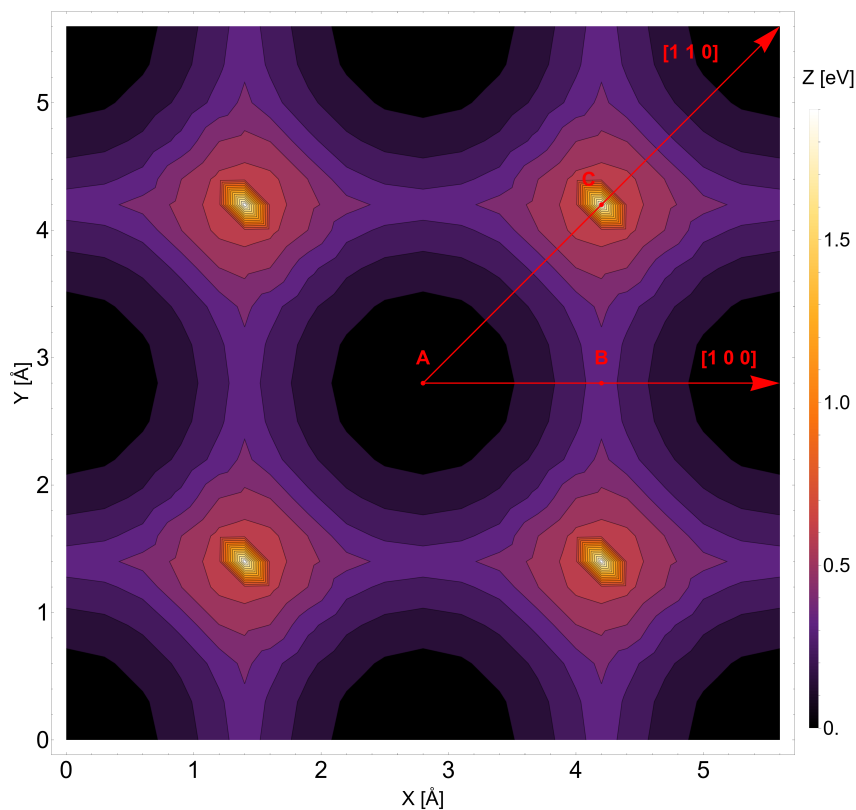


Figura 12: PES del sistema relajado de dos nanofilms de Fe

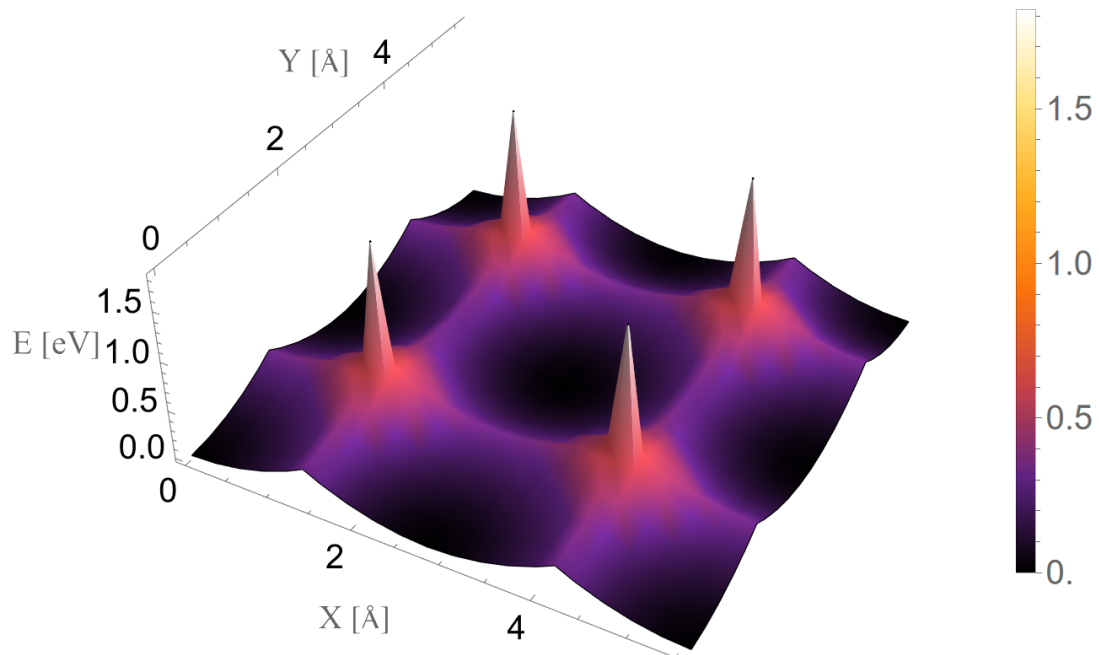
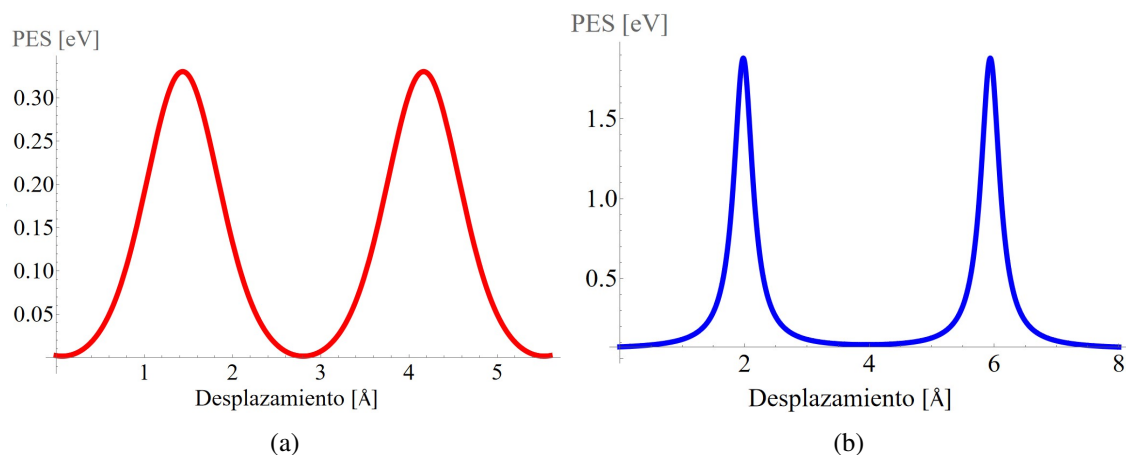


Figura 13: PES 3D del sistema relajado de dos nanofilms de Fe

En esta última figura se aprecia que a lo largo del deslizamiento hay puntos que suponen una barrera de potencial enorme. Este punto está representado como el punto C en la figura 12, y es un punto problemático para la estabilidad del sistema, debido a la fuerte diferencia entre la energía de enlace en dicho punto respecto a los demás. En este punto, algunos átomos del film superior quedan directamente encima de átomos del film inferior. Esto genera fuerte repulsión de Pauli y elevadas fuerzas repulsivas entre iones.

A continuación se presentan las figuras análogas a la figura 9 de la sección 5.1.1. Tomando como MEP la dirección $[1\ 0\ 0]$ y la dirección $[1\ 1\ 0]$ como dirección de máxima curvatura, se obtiene la variación de la energía en las dos direcciones de deslizamiento mencionadas, así como su primera y segunda derivada. Debido a la diferencia de escala considerable que se presenta esta vez entre ambas direcciones, alrededor de un orden de magnitud, se disponen las gráficas por separado.



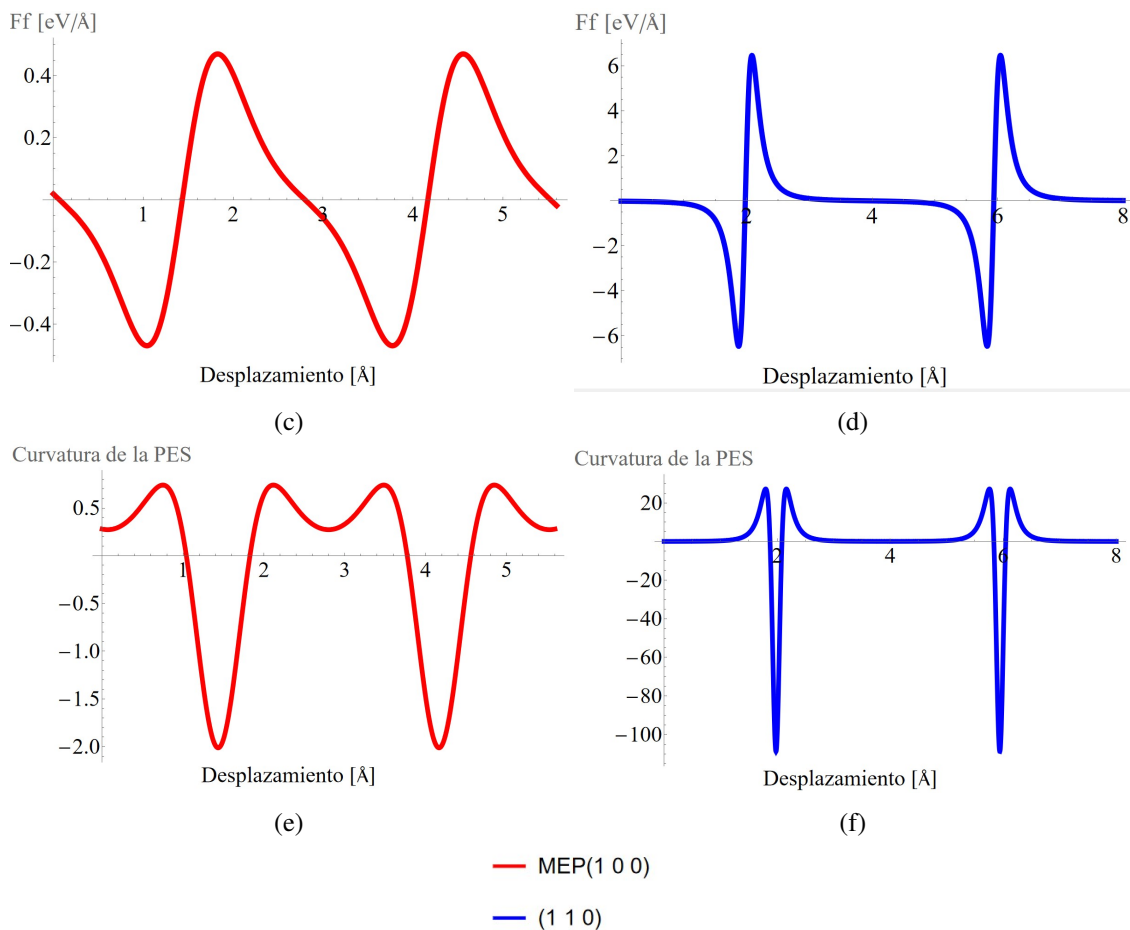


Figura 14: (a) Representación del ajuste del PES para el desplazamiento del nanofilm superior en la dirección $[1\ 0\ 0]$ (MEP) y en la dirección $[1\ 1\ 0]$, revelando un perfil ondulado que indica la presencia de posiciones de mínimos y máximos de energía. (b) Representación del ajuste de la primera 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 de la segunda derivada del PES en función del desplazamiento en ambas direcciones. Debido a la diferencia notable numérica entre las figuras pertenecientes a cada dirección, se presentan en diferentes escalas.

En ambas figuras se pueden observar diferencias y similitudes en función de la dirección de desplazamiento. Para ambas direcciones, se puede observar con claridad el perfil de diente de sierra en la resistencia a la cizalladura, acentuándose bastante en la dirección $[1\ 1\ 0]$, lo que indica que es una dirección en la que la fuerza de rozamiento es bastante alta y el régimen *stick slip* se aprecia claramente en el punto C, máximo de la PES. En la dirección de deslizamiento $[1\ 1\ 0]$ se observa que la resistencia a la cizalladura es un orden de magnitud mayor (en $eV/\text{\AA}$) que en la dirección MEP. Esto implica que la fuerza de rozamiento a través de esta dirección de desplazamiento es significativamente mayor, ya que la barrera de potencial que se tiene que superar se puede incluso asemejar a una delta de Dirac, como se puede observar en la figura 14b.

El punto máximo de la PES es representativo de un fenómeno interesante, como ya se ha comentado antes; en este punto se encuentran dos átomos en la interfase, cada uno perteneciente a un nanofilm, muy cercanos entre sí en el eje z , lo que da lugar a que en el cálculo autoconsistente se permita muy poca relajación en las posiciones iónicas y resulte en una energía de enlace mucho menos estable que sus puntos de deslizamiento cercanos, dando lugar a esa forma asemejada a unos picos en la figura 13 y a una delta de Dirac en el perfil extraído para el deslizamiento en la dirección $[1\ 1\ 0]$. Finalmente, las subfiguras (e) y (f) muestran la segunda derivada de la PES, relacionada con la curvatura y la resistencia a la cizalladura. Las curvaturas son mucho más acusadas en $[1\ 1\ 0]$, lo que refuerza la conclusión de que la fricción es anisotrópica.

5.2.2. Distribución electrónica en la interfase

A continuación se presentan las figuras que representan la distribución de carga tanto positiva como negativa en la interfase. Realizadas con el programa VESTA, para ello se calcula la $\Delta\rho$, expuesta en la sección 1.5, para visualizar las zonas de la interfase donde hay exceso y deficiencia de electrones.

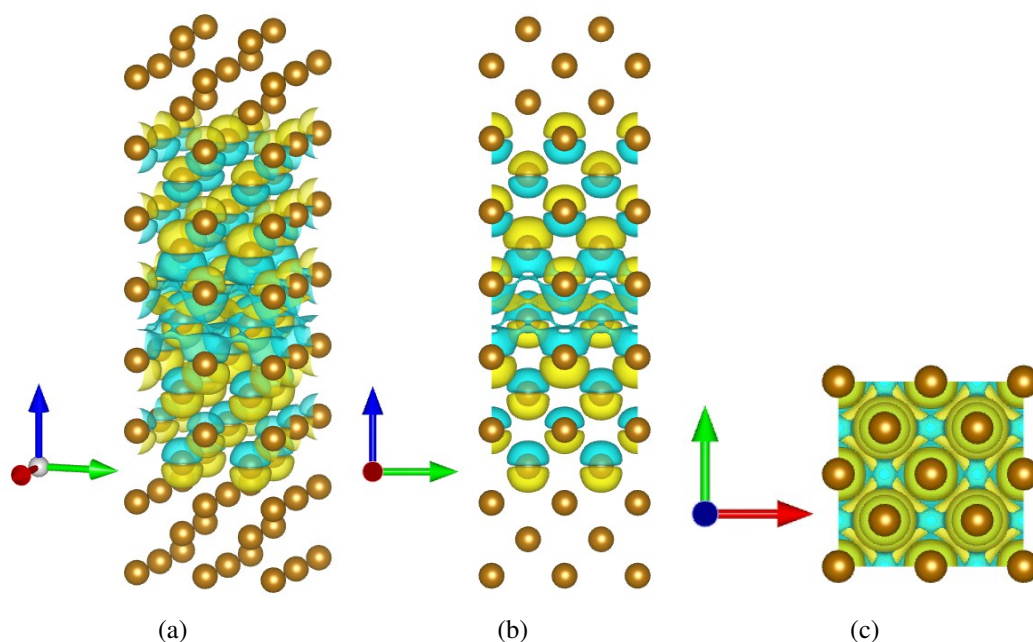
En las figuras que prosiguen, se presentan las zonas en las que hay deficiencia de carga en color azul y las zonas donde hay exceso de carga en tono amarillo, es decir, los tonos amarillos representan una mayor presencia de densidad electrónica y los tonos azules un defecto de densidad electrónica. Este exceso o defecto es relativo a las densidades de carga que tendrían los dos nanofilms por separado, ya que el objetivo es ver cómo se redistribuye la densidad electrónica al unirse ambos nanofilms. No hay manera de cuantificar la transferencia de densidad de carga en estas figuras, ya que el objetivo es representarlo de forma cualitativa, dando cuenta de cómo es el sistema desde el punto de vista del enlace en la interfase.

El análisis con VESTA se ha realizado para los puntos A y C de la PES de la figura 12. El punto A resulta ser el punto de partida del deslizamiento en ambas direcciones y es el que coincide con el mínimo de la PES. Por otro lado, el punto C es el punto máximo de la PES, como se observa en el máximo de la figura 12.

Las figuras, al final de esta página, representan de nuevo un fenómeno interesante: la fricción por deslizamiento no afecta a los átomos de la superficie de cada nanofilm. El rozamiento solo afecta a los átomos que rodean la interfase y la redistribución de carga electrónica es puramente interfacial.

En el punto mínimo de la PES (figura 15a,b,c) se observa un fenómeno parecido al extraído como conclusión de los cálculos sin relajación. En la interfase se observa una distribución más uniforme y simétrica de la densidad electrónica. La alineación entre capas de los lóbulos de distinto color sugiere enlaces fuertes y homogéneos, que dan cuenta de un acoplamiento coherente entre capas. Esta topología electrónica indica que esta configuración es la más estable energéticamente y en la que hay más acoplamiento en la interfase.

Por otro lado, en el punto máximo de la PES (figura 15d,e,f) la escena cambia de forma cualitativa: el déficit de carga se manifiesta como una lámina azul prácticamente continua en la interfase, mientras que los lóbulos amarillos se localizan en torno a núcleos individuales sin formar puentes de forma clara. Esta falta de interacción entre capas, aunque es menos notable que en las figuras de los cálculos sin relajación, representa una configuración menos estable mediante un solapamiento orbital muy pobre. Aunque la relajación iónica atenúa parcialmente la repulsión observada en el caso rígido, la distribución sigue siendo más localizada y asimétrica, reflejando una configuración energéticamente desfavorable que coincide con la forma característica de la PES y con la barrera de fricción más elevada.



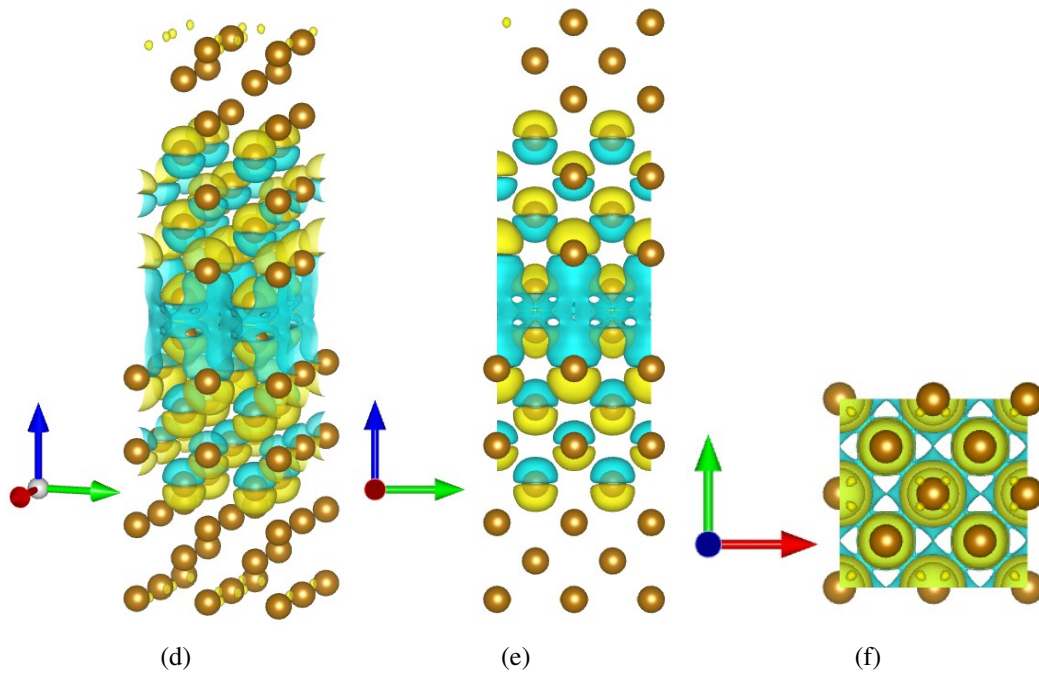


Figura 15: $\Delta\rho$ para los puntos mínimo de la PES para una vista en perspectiva, vista lateral y cenital (subfiguras (a), (b) y (c)), y máximo de la PES para una vista en perspectiva, lateral y cenital (subfiguras (d), (e) y (f)). Los tonos amarillos indican acumulación de densidad de carga, mientras que los tonos azules corresponden a defecto de carga. El nivel de isosuperficie establecido fue de $\Delta\rho = 0,0032$.

A continuación se presenta la diferencia de densidad electrónica presente en el sistema en función del eje z , siendo el centro de esta gráfica la zona interfacial. Los valores positivos representan exceso de electrones y los valores negativos defecto de electrones. Las zonas sombreadas en azul indican las capas atómicas que no se han relajado durante el proceso de cálculo.

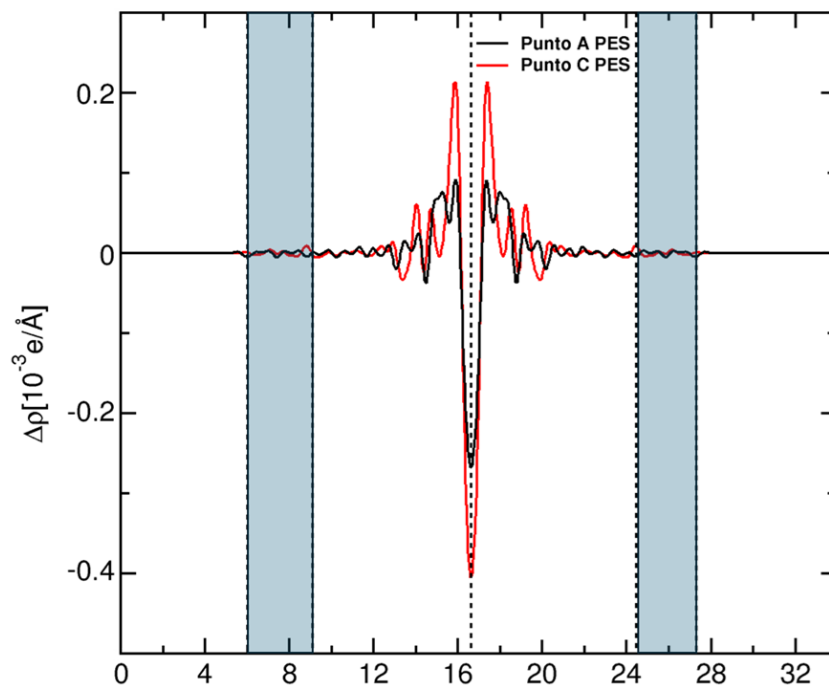


Figura 16: Diferencia de densidad electrónica en función de la distancia en z . La curva negra representa la densidad de carga en el punto mínimo de la PES (figuras 15a, 15b y 15c), mientras que la curva roja representa la densidad de carga en el punto máximo de la PES (figuras 15d, 15e y 15f).

La primera conclusión que se extrae es que para ambas curvas, tanto en el punto máximo como mínimo de enlace se observa que a partir de $\pm 5\text{\AA}$ de la interfase (situada en $z \approx 16\text{\AA}$) las curvas tienden a 0, es decir, la redistribución de carga es un fenómeno interfacial, como ya se había comentado anteriormente. En la curva negra, que representa el mínimo de la PES, la redistribución de carga es más simétrica y más ancha, ya que los picos positivos se extienden a lo largo de varias capas. Esto indica el acoplamiento electrónico extendido y enlace fuerte. En cambio, en el punto máximo de la PES (la curva roja), se observa cómo la densidad electrónica está más localizada, lo que refleja una configuración más forzada y un sistema menos estable.

5.2.3. Momentos Magnéticos Locales

Integrando la densidad de carga y de espín en los volúmenes de Bader se obtiene la distribución de carga y de momento magnético por átomo en los puntos de interés del deslizamiento, al igual que en la sección 5.1.3.

En la siguiente figura se presenta la interfase en los puntos A y C del desplazamiento de forma detallada, y sobre cada átomo su momento magnético local. En la posición A, perteneciente al mínimo de la PES, se observa cómo la distribución de momentos magnéticos locales es homogénea y prácticamente idéntica a la distribución en el mismo punto para los cálculos sin relajación (sección 5.1.3).

Por otro lado, en la posición C, máxima de la PES, se observa una reducción del momento magnético en los átomos más próximos a la interfase. Esta reducción no es tan pronunciada como en la distribución presentada en los cálculos sin relajación para el mismo punto, por lo que se puede llegar a la conclusión de que la relajación juega un papel importante en el magnetismo. En este caso, la relajación permite a los átomos de la interfase encontrar una posición donde no estén tan forzados a estar enfrentados entre sí, haciendo que los electrones desapareados de cada átomo contribuyan a un momento magnético local un poco mayor.

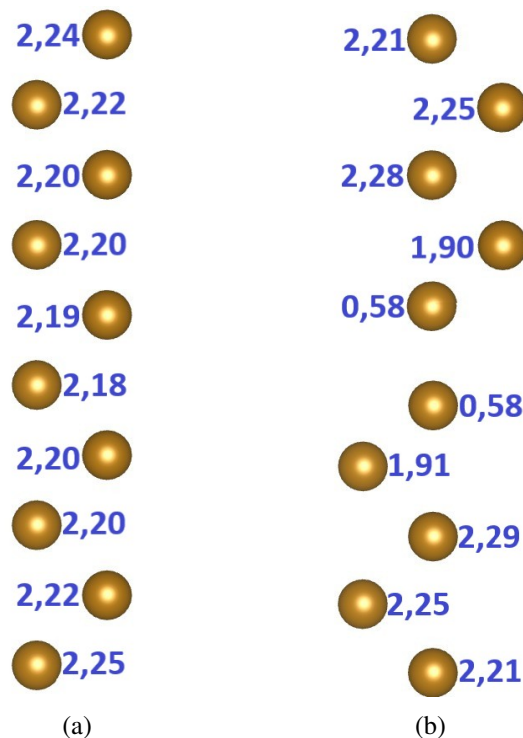


Figura 17: Representación del momento magnético local para las posiciones A y C del deslizamiento respectivamente.

5.2.4. Propiedades relevantes y efecto de la relajación iónica

Gracias a los valores numéricos obtenidos de la figura 14, se puede obtener una serie de propiedades del sistema relajado, que en comparación al presentado en la sección 5.1, es más realista al ser realizado con relajación iónica en las 3 coordenadas. Los datos están recogidos en la Tabla 2:

Corrugación (J/m^2)	$\tau(GPa)$	$E_{adh,A} (J/m^2)$
3,73	12,31	5,14

Tabla 2

De la PES a lo largo de la dirección de desplazamiento con máxima pendiente se obtiene el valor de la corrugación como la diferencia entre el máximo y el mínimo de la energía a través de esa dirección (cuyo valor se normaliza al área), que en este caso vuelve a ser $[1\ 1\ 0]$. De esta dirección de curvatura, calculando su primera derivada (figura 14d) se observa el mencionado perfil de sierra que da cuenta del régimen *stick-slip*. La resistencia a la cizalladura característica del sistema, τ , se obtiene como el máximo del valor negativo de esta derivada a lo largo de la dirección de mayor curvatura. De nuevo, la segunda derivada del deslizamiento en ambas direcciones nos da la información sobre la curvatura de la PES, siendo a simple vista mucho mayor la curvatura a lo largo de la dirección de desplazamiento $[1\ 1\ 0]$. Además, restando la energía del sistema en el punto de equilibrio menos la energía de los dos nanofilms se obtiene la energía de adhesión del sistema, que es idéntica a la obtenida en el apartado 5.1.4 (Tabla 1).

Como se puede observar, comparando los datos de la tabla 2 con los de la tabla 1 se extraen conclusiones interesantes: en primer lugar, activar la relajación iónica permite a los átomos encontrar posiciones más estables, minimizando la energía de enlace durante los puntos del deslizamiento y reduciendo de manera significativa la corrugación respecto al cálculo no relajado, que arrojó un resultado numérico más de 5 veces mayor. Otro resultado numérico que se ha visto reducido respecto al anterior cálculo es la resistencia a la cizalladura, que en este caso, aunque sea menor, sigue siendo bastante elevada debido a que el deslizamiento a través de la dirección $[1\ 1\ 0]$ conlleva superar una barrera de potencial bastante acentuada. Esto es debido a que, como se ha descrito antes, el punto C, máximo de la PES, es un punto en el que dos átomos se encuentran forzados a estar enfrentados en el eje vertical, provocando una repulsión electrónica mayor y mucha menos estabilidad en el sistema en ese punto del deslizamiento.

También se pueden comparar estos resultados con los obtenidos en anteriores trabajos fin de grado de este grupo de investigación. En [33] se realizaron unos cálculos parecidos a los realizados en esta sección, con la particularidad de que se relajó únicamente la coordenada z para los 5 átomos de cada nanofilm más cercanos a la interfase. Estos cálculos arrojaron unos resultados tales que:

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

Tabla 3: Datos obtenidos de [33]. Fruto de los cálculos de la fricción por deslizamiento de dos nanofilms de Fe, relajando la coordenada z de cada átomo cercano a la interfase durante el deslizamiento.

Como se puede observar, la principal diferencia numérica entre estos resultados, relajando únicamente la coordenada z , y los resultados relajando las 3 coordenadas es la mayor resistencia a la cizalladura para este último caso. Se puede concluir que al activar los 3 grados de libertad iónicos se permite obtener un resultado más realista en la resistencia a la cizalladura. Por otro lado, se puede observar que tanto para los cálculos realizados en este trabajo, como para los realizados en [33], se obtiene la misma energía de adhesión. Esto se debe a que dicha magnitud se evalúa exclusivamente en el punto de mínima energía de la PES, es decir, en la configuración de equilibrio de la interfase. Como en ambos casos se parte de una geometría suficientemente próxima al mínimo global, la relajación no altera la energía total del sistema combinado ni la de los bulks separados, ya que es un cálculo del. Por otro lado, la corrugación arroja el mismo valor numérico relajando únicamente la coordenada z que relajando las 3 coordenadas, por lo que se puede concluir que la relajación de las coordenadas x e y no afecta a la corrugación del sistema.

La metodología usada en [33] es bastante más costosa computacionalmente que la expuesta en la sección 5.1.4, pero no tan costosa como los cálculos realizados en esta sección relajando las 3 posiciones iónicas. Añadir realismo al sistema tiene un coste, ya que cuantos más grados de libertad sean activados, más complicado es el cálculo autoconsistente.

Por último, se pueden comparar estos datos obtenidos con los disponibles dentro de la bibliografía de este trabajo, realizados con el mismo funcional PBE dentro de la aproximación GGA para las superficies (1 1 0) y (1 1 1), a diferencia de las que se han estudiado en este trabajo. Estos cálculos fueron realizados relajando la coordenada z en bloque para distintas superficies de Fe y están expuestos en [19]. Relajar la coordenada z supone un punto intermedio entre los cálculos expuestos en la sección 5.1.4. y los cálculos expuestos en [33], además de que los cálculos fueron realizados con dos nanofilms de 6 monocapas cada uno. La relajación en bloque permite cierta adaptación al deslizamiento, lo que reduce las barreras de fricción respecto al caso sin relajar. Nótese que las superficies de Fe estudiadas en [19] son diferentes a las estudiadas en este trabajo, por lo que la comparación no es del todo ideal, pero se observa que los datos obtenidos tanto en este trabajo como en [33] están dentro del mismo orden de magnitud que los expuestos en la figura 18.

De acuerdo a las superficies estudiadas por Restuccia et al., [19], se obtuvieron valores de la resistencia a la cizalladura y la corrugación tales que:

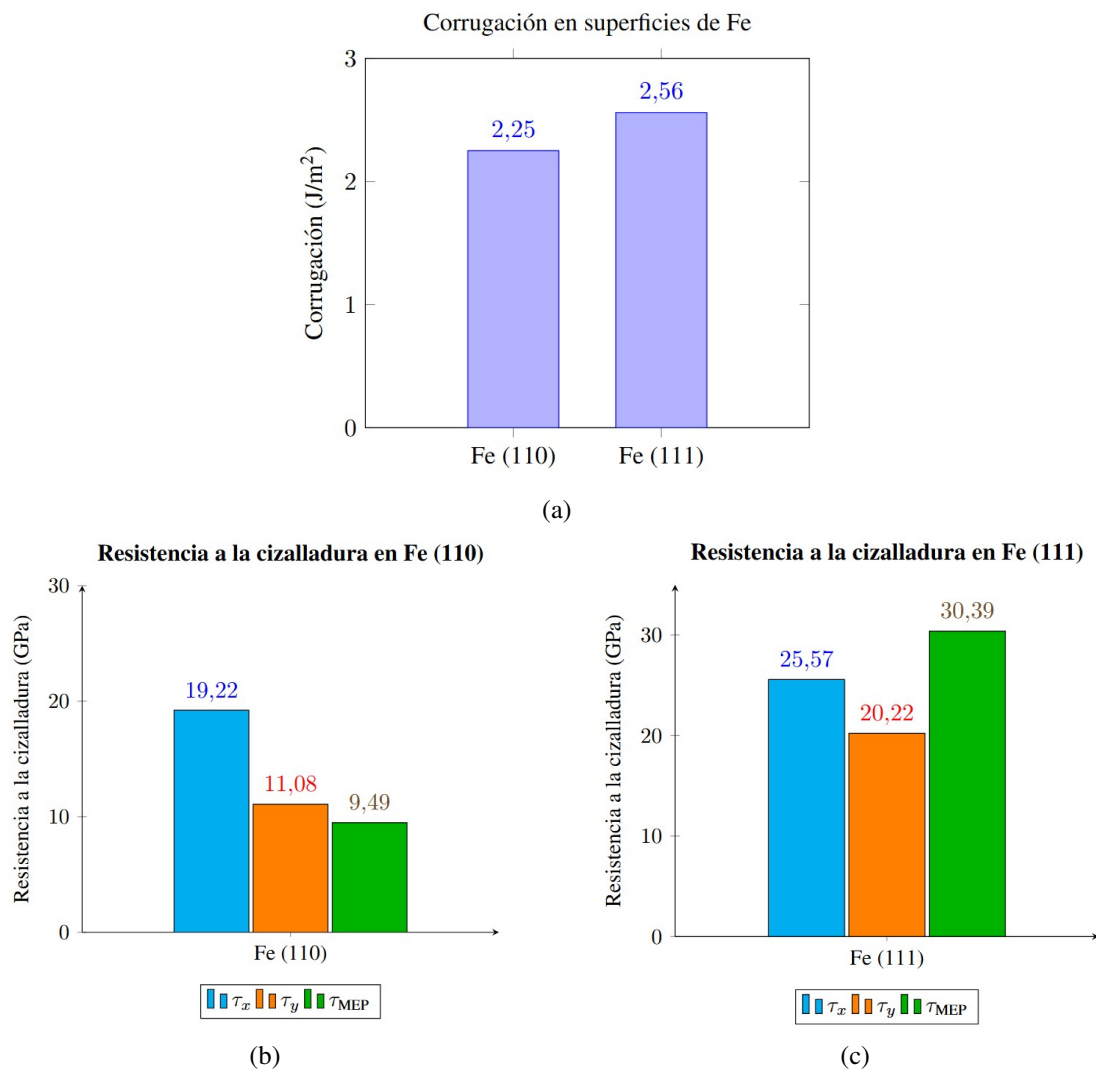


Figura 18: (a) Corrugación para diferentes interfases de Fe usando DFT. (b), (c) Resistencia a la cizalladura, τ , para diferentes interfases de Fe usando DFT en tres direcciones: deslizamiento en x , deslizamiento en y y deslizamiento en la dirección del MEP. Datos extraídos de [19].

5.3. Fricción por deslizamiento de dos nanofilms de Fe con relajación iónica y carga vertical

Una vez realizados los cálculos del sistema sin relajar y relajado por separado, se procedió a realizar unos cálculos *single point* en dos puntos de interés comunes en las secciones anteriores: el mínimo y máximo de la PES. El mínimo de la PES es el punto de partida del deslizamiento ya que al establecer la geometría de equilibrio, la geometría más estable es la que se toma como punto de partida de deslizamiento. Por otro lado, el punto máximo de la PES, donde la interacción electrónica en la interfase es menor y por ende, supone una barrera de potencial a sobrepasar durante el deslizamiento, está situado al deslizar $1,4 \text{ \AA}$ tanto en la dirección x como y . Esto se debe a que en este punto dos átomos (de forma periódica) de la interfase están a una distancia menor de medio $\text{\AA}$, provocando una fuerte repulsión en la superficie de separación y una distribución electrónica que da lugar a un punto de equilibrio muy inestable. En los cálculos con relajación se ha conseguido reducir la inestabilidad de este punto gracias a los 3 grados de libertad añadidos en el cálculo autoconsistente, que permiten a los iones moverse hacia posiciones más estables.

Como añadido a la propuesta inicial de este TFG, se puso a prueba el sistema en ambos puntos mencionados con unas condiciones que simulaban una carga vertical aplicada en ambos nanofilms, provocando una compresión de las distancias interatómicas en el eje vertical. Estos cálculos se realizaron con relajación iónica de las 10 capas atómicas alrededor de la interfase. La reducción de distancia se estableció de 0 % a 3,0 % en pasos de 0,5 % en 0,5 %.

Una vez realizados los cálculos, se grafican los resultados obtenidos de la siguiente forma: Para cada punto de estudio se representa la energía de enlace respecto al mínimo (situación de equilibrio en ese punto) frente a la carga vertical aplicada:

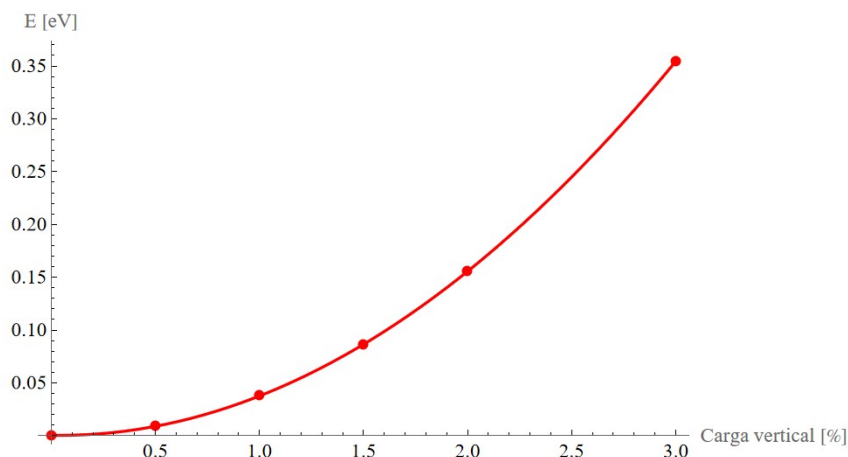


Figura 19: Representación del ajuste de la energía de enlace extraída de VASP para los cálculos *single point* con carga vertical en el punto mínimo de la PES de la figura 12.

De estos resultados se extraen dos análisis de gran interés. En primer lugar, es de importancia recordar que el mínimo de la PES sin carga vertical supone el punto en el que la geometría del sistema encuentra su punto más estable, es decir, el de energía de enlace más negativa, ya que los átomos tienen mucha más interacción en la interfase. Lo que se observa en la figura 19 es que a medida que se aplica carga vertical al sistema, la diferencia entre la energía de enlace respecto al punto 0 es positiva; esto significa que el sistema pierde estabilidad a medida que se comprime. Resultado esperado, ya que mover al sistema de su punto de equilibrio y forzar a los iones a moverse respecto de sus posiciones de equilibrio, aún teniendo en cuenta la relajación del cálculo autoconsistente, es de esperar que el sistema pierda parte de sus interacciones atómicas y sea menos estable, también siendo un factor importante que al estar cada vez más juntos los iones, la repulsión entre ellos sea menor y el sistema pierda enlace. A medida que se aumenta la compresión vertical, se observa que no es lineal la relación energía-compresión, la curva tiene forma parabólica.

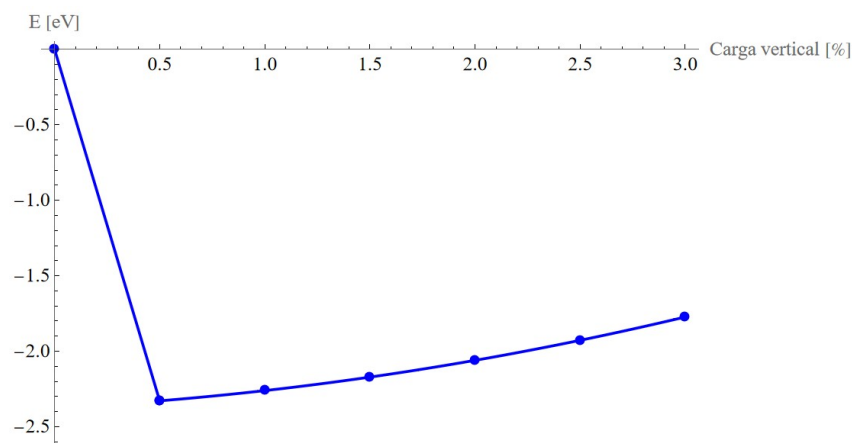


Figura 20: Representación del ajuste de la energía de enlace extraída de VASP para los cálculos *single point* con carga vertical en el punto máximo de la PES de la figura 12.

Del punto máximo de la PES (figura 20) se observa algo más interesante aún. Este punto representa un punto de equilibrio inestable y una gran barrera de potencial a superar en el deslizamiento en la dirección $[1\ 1\ 0]$ (ver sección 5.2.1). Al aplicar compresión vertical, por muy pequeña que sea, el sistema gana estabilidad. Esto es debido a la relajación iónica; un pequeño desplazamiento en la coordenada z de los átomos enfrentados en esta disposición concreta hace que se desplacen en sentidos contrarios durante el proceso de relajación, haciendo que la repulsión a lo largo de la interfase se vea reducida y el sistema gane estabilidad. El sistema con nula carga vertical encuentra una configuración de equilibrio inestable que representa la barrera de potencial mencionada anteriormente, pero a la mínima compresión que se haga del sistema, que se podría considerar incluso como una perturbación, el sistema encuentra la forma de buscar una configuración más estable. A medida que se va aumentando la carga vertical, se observa cómo el sistema pierde estabilidad por la misma razón que en el mínimo de la PES, siguiendo ambas curvas una forma funcional parecida.

6. Conclusiones

En este trabajo se han explorado las propiedades de la fricción por deslizamiento entre dos nanofilms de Fe utilizando simulaciones de primeros principios con el código VASP. Se han estudiado 2 tipos de estructuras.

La elección del hierro como elemento de estudio en este trabajo es debido a su relevancia desde el punto de vista tecnológico e industrial, así como su estructura fundamental. El hierro constituye uno de los materiales más utilizados en aplicaciones industriales, especialmente en contextos donde la fricción, el desgaste y la durabilidad son factores críticos. Además, el hierro presenta una propiedad distintiva frente a otros metales: la existencia de momentos magnéticos locales. Esto lo convierte en un candidato idóneo para explorar la influencia del magnetismo en las propiedades tribológicas a escala atómica. Desde el punto de vista computacional, el hierro dispone de pseudopotenciales bien ajustados en el marco de la DFT, lo que garantiza una simulación estable y precisa.

La primera estructura a estudiar fue una formada por dos nanofilms en la orientación (0 0 1) deslizándose uno sobre otro con las posiciones iónicas fijas y el momento magnético de los átomos presente, para el que se obtuvo la PES global del sistema y su posterior análisis dio lugar a las propiedades del sistema. Gracias a los datos proporcionados por los tutores de este trabajo, pertenecientes al estudio del sistema idéntico pero sin momentos magnéticos presentes, se pudo hacer una comparación de ambas PES y observar la contribución del magnetismo al rozamiento. En este estudio se ha podido identificar el camino de mínima energía (MEP), que presenta una fuerza de fricción menor y una redistribución casi nula de momento magnético entre átomos, y comparar estos resultados con la otra dirección de interés, la [1 1 0], que presenta una fuerza de fricción máxima y más redistribución de los momentos magnéticos locales. De forma añadida, el análisis de la distribución electrónica en la interfase permite justificar las conclusiones extraídas de la PES.

La segunda estructura a estudiar fue idéntica a la primera, pero más realista. Al activar la relajación iónica en el código VASP, algo que no se había considerado previamente, se permite al sistema buscar configuraciones más estables a lo largo del deslizamiento y obtener resultados más precisos y realistas. Esta relajación iónica es realizada para cada átomo por individual, no para todo el sistema en bloque, manteniendo fijas las distancias interatómicas. Comparando estos resultados con los extraídos de la primera estructura y con los de otros artículos, se puede ver que los resultados se encuentran dentro del orden de magnitud de dichos valores.

Al permitir la relajación iónica, se observó como se redujo drásticamente la corrugación del sistema y la resistencia a la cizalladura. Esto es debido a que parte de la energía que se almacena en un modelo rígido se disipa al activar más grados de libertad. Además, la relajación modifica de forma cualitativa la distribución de carga electrónica y los momentos magnéticos locales, revelando una respuesta cooperativa del sistema que no puede ser capturada en un esquema estático.

Por último, se analizaron a fondo dos puntos de interés en el deslizamiento de esta estructura. En estos dos puntos se realizaron unos cálculos *single point* sobre cómo reaccionaría la estabilidad del sistema a la aplicación de una compresión vertical, obteniéndose resultados interesantes, especialmente en el punto de mínima estabilidad de la geometría.

Este estudio supone una continuación del grupo de investigación en este campo, y se espera que los resultados obtenidos proporcionen una base para futuras investigaciones. Las propiedades tribológicas de superficies de Fe en la orientación (0 0 1) pueden seguir siendo estudiadas en un futuro. Este trabajo, en su parte final, pone un punto de partida para estudios más avanzados en este campo, incluyendo la exploración del efecto de la compresión vertical en la nanotribología.

Referencias

- [1] Oscar Yovany Fajardo y Juan José Mazo Torres. “Fenómenos de fricción en la nanoescala: Estudio teórico y computacional”. En: (2013). Presentado: 11 03 2013.
- [2] J. Krim. “Friction at the atomic scale”. En: *Scientific American* 275.4 (1996), pág. 74.
- [3] J. Krim. “Surface science and the atomic-scale origins of friction: what once was old is new again”. En: *Surface Science* 500 (2001), pág. 741.
- [4] Jianping Gao et al. “Frictional Forces and Amontons’ Law: From the Molecular to the Macroscopic Scale”. En: *The Journal of Physical Chemistry B* 108.11 (2004), págs. 3410-3425.
- [5] Ian M. Hutchings. “Leonardo da Vincis studies of friction”. En: *Wear* 360-361 (2016), págs. 51-66.
- [6] D. Dowson. *History of Tribology*. Longman, 1978. ISBN: 9780582447660.
- [7] Yifei Mo, Kevin T. Turner e Izabela Szlufarska. “Friction laws at the nanoscale”. En: *Nature* 457 (2009), págs. 1116-1119.
- [8] Árpád Szendrei. *Friction at atomic level*. Physics Stack Exchange. URL: <https://physics.stackexchange.com/q/585040>.
- [9] G. Binnig, C. F. Quate y Ch. Gerber. “Atomic Force Microscope”. En: *Physical Review Letters* 56.9 (1986), págs. 930-933. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [10] Graham J. Leggett, Nicholas J. Brewer y Karen S. L. Chong. “Friction force microscopy: towards quantitative analysis of molecular organisation with nanometre spatial resolution”. En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 7.8 (2005), págs. 1107-1120. DOI: 10.1039/B417136P.
- [11] National Institute of Standards and Technology. *Scanning Probe Microscopy for Advanced Materials and Processes*. 2024. URL: <https://www.nist.gov/programs-projects/scanning-probe-microscopy-advanced-materials-and-processes>.
- [12] Valentin L. Popov. “Prandtl-Tomlinson Model: A Simple Model Which Made History”. En: *Friction* 1.1 (2013), págs. 11-20. DOI: 10.1007/s40544-013-0002-y.
- [13] S. Cahangirov et al. “Frictional Figures of Merit for Single Layered Nanostructures”. En: *Phys. Rev. Lett.* 108 (12 2012), pág. 126103. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.126103.
- [14] David Tomanek, W. Zhong y H. Thomas. “Calculation of an Atomically Modulated Friction Force in Atomic-Force Microscopy”. En: *EPL (Europhysics Letters)* 15 (jul. de 2007), pág. 887. DOI: 10.1209/0295-5075/15/8/014.
- [15] Qunyang Li et al. “Molecular dynamics study of dynamical contact and friction in a nanoscale tip-substrate system”. En: *Journal of Applied Physics* 112.9 (2012), pág. 094325. DOI: 10.1063/1.4764905.
- [16] Daniel J. Müller e Yves F. Dufrêne. “Atomic force microscopy: a powerful tool for high-resolution imaging of biomolecules”. En: *Current Opinion in Chemical Biology* 9.5 (2005), págs. 565-571. DOI: 10.1016/j.cbpa.2005.08.005.
- [17] L. Liu et al. “Atomistic simulation of stick-slip and superlubricity in atomic force microscopy”. En: *JPhys Materials* 5.3 (2022), pág. 034009. DOI: 10.1088/2516-1075/ac7188.
- [18] M. Wolloch et al. “Interfacial Charge Density and Its Connection to Adhesion and Frictional Forces”. En: *Phys. Rev. Lett.* 121 (2 jul. de 2018), pág. 026804. DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.026804. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.026804>.
- [19] Paolo Restuccia et al. “Ideal adhesive and shear strengths of solid interfaces: A high throughput *ab initio* approach”. En: *Computational Materials Science* 154 (2018), págs. 517-529. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.07.047.
- [20] Juan Carlos Cuevas. *Introduction to Density Functional Theory*. Apuntes del Institut für Theoretische Festkörperphysik, Universität Karlsruhe. 2006.

- [21] Peter Politzer y Jane S. Murray. “The Hellmann–Feynman theorem: a perspective”. En: *Journal of Molecular Modeling* 24.8 (2018), pág. 266. DOI: 10.1007/s00894-018-3784-7.
- [22] Hans Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Leipzig: Deuticke, 1937.
- [23] Richard P. Feynman. “Forces in Molecules”. En: *Physical Review* 56 (1939), págs. 340-343. DOI: 10.1103/PhysRev.56.340.
- [24] Walter Kohn. “Electronic structure of matter—wave functions and density functionals”. En: *Reviews of Modern Physics* 71 (1999), págs. 1253-1266. DOI: 10.1103/RevModPhys.71.1253.
- [25] R. O. Jones y O. Gunnarsson. “The density functional formalism, its applications and prospects”. En: *Reviews of Modern Physics* 61 (1989), págs. 689-746. DOI: 10.1103/RevModPhys.61.689.
- [26] Robert G. Parr y Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989.
- [27] Walter Koch y Max C. Holthausen. *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, 2001.
- [28] Pierre Hohenberg y Walter Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. En: *Physical Review* 136.3B (1964), B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [29] Walter Kohn y Lu Jeu Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. En: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [30] John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 oct. de 1996), págs. 3865-3868.
- [31] Wenjie Tang, Samuel Chill y G Henkelman. “Bader charge analysis”. En: *The University of Texas and Austin* (1970).
- [32] Graeme Henkelman, Andri Arnaldsson y Hannes Jónsson. “A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density”. En: *Computational Materials Science* 36.3 (2006), págs. 354-360. DOI: 10.1016/j.commatsci.2005.04.010. URL: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>.
- [33] Iris del Bosque. “Caracterización a nivel mecánico-cuántico de la fricción por deslizamiento entre dos nanoestructuras de hierro”. Trabajo de Fin de Grado. Universidad de Valladolid, 2024.

Apéndice: Relación con las demás asignaturas del grado

Para la realización de este trabajo fin de grado ha sido necesario usar varios aspectos fundamentales vistos a lo largo de mi carrera universitaria. Partiendo de la base técnica de este trabajo, cuyos cálculos han sido realizados en entorno Linux, me ha sido necesario volver a recuperar conceptos adquiridos en la asignatura de Física Computacional, donde aprendimos a usar el entorno Linux, aparte de resolver problemas físicos en el lenguaje de programación C. Estos conocimientos de programación me han permitido desarrollar algún programa que me ha ayudado a organizar los *inputs* del código VASP de forma más eficiente, ya que en algún momento la cantidad de archivos a modificar para los cálculos era muy grande.

Conocer la estructura del $\text{Fe-}\alpha$ no hubiera sido fácil sin los conocimientos adquiridos en la asignatura de Física del Estado Sólido. El espacio recíproco, los puntos k , el Teorema de Bloch y la aproximación de Born-Oppenheimer son conceptos clave que se desarrollan a lo largo del trabajo. También es de gran importancia los conocimientos adquiridos en la asignatura de Física Cuántica, Mecánica Cuántica y Física Atómica, fundamentales para entender los aspectos más teóricos del trabajo. El Hamiltoniano multielectrónico es, sobre todo en Física Atómica, una parte importante del temario, y técnicas como la DFT son introducidas durante el curso.

Por último, los conocimientos necesarios para el post-procesado de los cálculos ha sido utilizado el software *Wolfram Mathematica*, especialmente para realizar el ajuste de los datos que conforman las diferentes PES del trabajo. Este software se utiliza en la asignatura de Métodos Matemáticos de la Física III, siendo una parte evaluable de la asignatura incluso.

Anexo I: Figuras de interés.

Mapeado de la PES 3D para los cálculos sin relajación iónica.

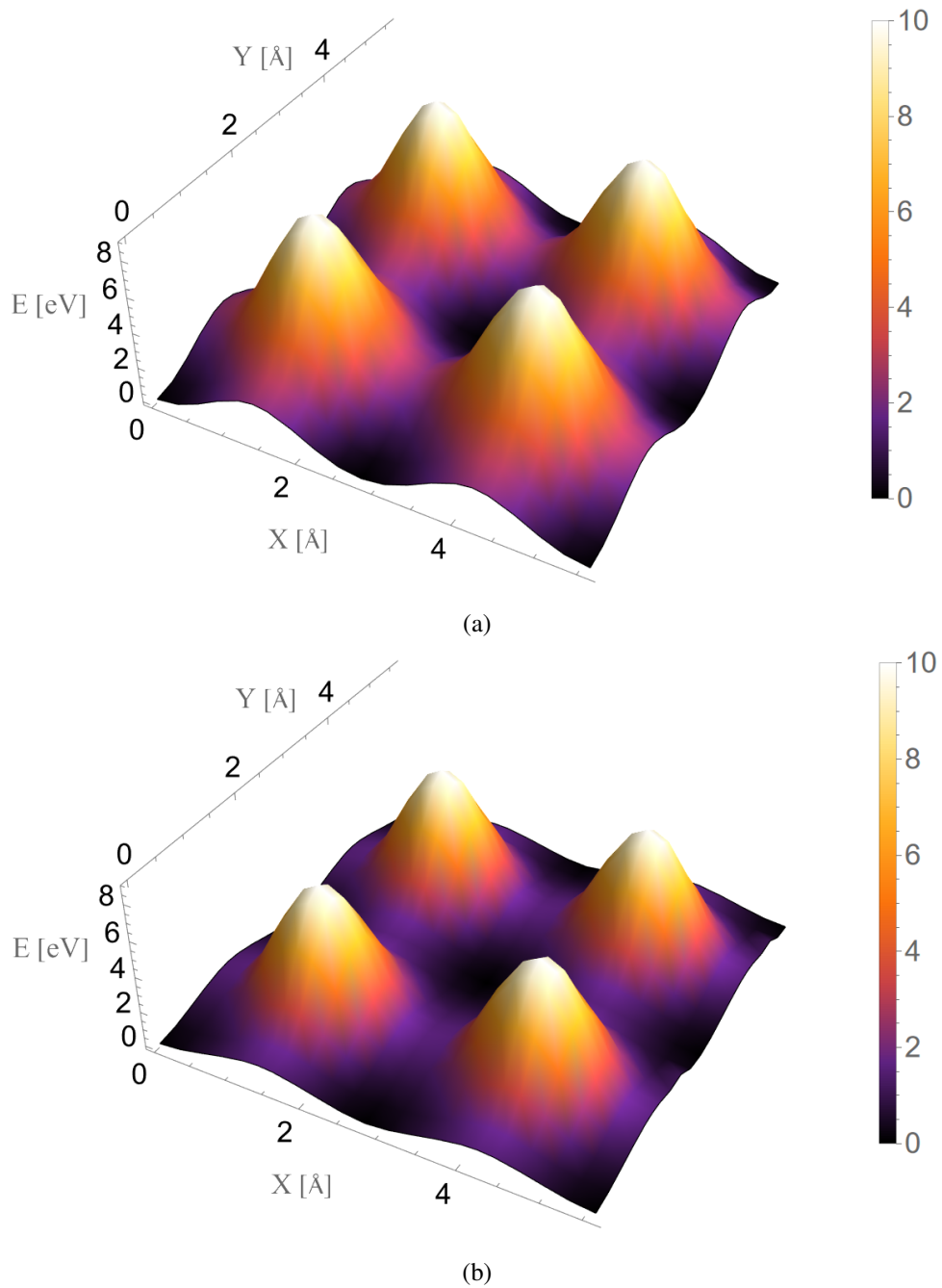


Figura 21: Representaciones de la PES 3D del deslizamiento entre dos nanofilms de Fe (1 0 0) para apreciar la diferencia visual de la contribución del magnetismo al rozamiento. (a) PES 3D para los cálculos realizados sin relajación y con magnetismo, análogo de la figura 8a (b) PES 3D para los cálculos realizados sin relajación y sin magnetismo, análogo de la figura 8b.

Anexo II: Configuraciones iniciales en el código VASP y método Bader.

A continuación se exponen las configuraciones adoptadas para determinar los cálculos y la justificación detrás de ellas.

Código VASP

Como estudio preliminar, se dedicó tiempo a determinar los parámetros de entrada del código adecuados para las estructuras que se estudiaron. La estructura principal de estudio es la misma a lo largo de todo el trabajo: dos nanofilms de Fe- α BCC deslizando entre sí, cada uno formado de 8 monocapas, creando una interfase altamente simétrica. La red de puntos k viene determinada, tras un análisis de la convergencia en la primera zona de Brillouin, por una malla de $8 \times 8 \times 1$. La celdilla unidad del Hierro-BCC tiene un parámetro de red de $2,84 \text{ \AA}$.

El valor de corte (*cuttof*) establecido fue de 600 eV, que es el valor de corte definido para la base de ondas planas y tras testear la suficiente completitud de la base, entra dentro de los valores recomendados por VASP para el hierro. La caja en la que se definió el sistema tiene unas dimensiones de $3 \times 3 \times 34 \text{ \AA}$, lo suficientemente grande para que no haya interacciones entre las repeticiones periódicas del sistema durante el cálculo autoconsistente.

Para la primera iteración del cálculo autoconsistente hace falta definir de inicio una densidad de carga; para ello, se establece el parámetro ISTART=0 para que la carga considerada por VASP sea una superposición de las densidades de carga atómica de los átomos en la estructura y comience desde cero sin leer ningún archivo WAVECAR ni CHGCAR previos. Otro parámetro importante a determinar es EDIFF, que representa el criterio de convergencia para la energía electrónica por ciclo autoconsistente, y se estableció en $1 \text{E-}06 \text{ eV}$ para los primeros cálculos realizados.

Los siguientes parámetros definen las restricciones geométricas durante la ejecución y relajación del proceso autoconsistente. Para los primeros cálculos realizados, se estableció el parámetro IBRION=1, que realiza los cálculos sin ninguna relajación iónica, es decir, con los iones completamente estáticos, por lo que el coste computacional es bastante menor con esta configuración. En caso de querer relajar alguna coordenada atómica, como se realizó en los siguientes cálculos, en los que se relajaron las 3 coordenadas atómicas x, y, z , se debe establecer IBRION=2, manteniendo fijo el volumen de la celdilla unidad y utilizando el método GGA de los gradientes conjugados. Para mantener fija la celdilla unidad, se estableció además el parámetro ISIF=2.

En los cálculos con relajación iónica, se debe establecer un nuevo criterio de convergencia, representado por el parámetro EDIFFG y establecido en $-0,005 \text{ eV/\AA}$. El signo negativo se establece para limitar la fuerza máxima sobre los iones a una magnitud menor que $0,005 \text{ eV/\AA}$. Además, en la relajación iónica juegan un papel importante las condiciones de simetría; si fuera necesario y se cumple la simetría $\psi_k = \psi_{-k}^*$, se establece ISYM=1.

Otros parámetros a configurar 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 seguir el deslizamiento de una superficie sobre la otra. Estos parámetros se utilizan para optimizar el coste computacional y evitar errores. NELMIN establece un número mínimo de procesos autoconsistentes antes de converger y finalizar el cálculo, NELM es el número máximo de ciclos autoconsistentes, se suele establecer en unos 200 ciclos, mientras que NELMIN en 4 ciclos. Por último, en los cálculos con relajación iónica, se establece NSW=100, que es el número máximo de pasos de relajación, para garantizar un cálculo de optimización estructural más largo y exigente. Otro parámetro a destacar es GGA= PE, que define el potencial Perdew-Burke-Ernzerhof.

Método Bader

Para implementar el método de Bader en VASP, se necesita la densidad electrónica total del sistema. VASP genera esta información en los archivos relativos a la carga: CHGCAR contiene la densidad de

carga de valencia, AECCAR0 la densidad de carga de los núcleos y AECCAR2 la densidad de carga de valencia, por lo que la densidad de carga total se obtiene sumando los últimos dos archivos. Para que estos archivos sean generados en el cálculo descrito anteriormente, se deben habilitar los parámetros LAECHG= .TRUE. y LCHARCG= .TRUE. y ejecutar VASP como de costumbre.

Para sumar los dos archivos de carga generados, se utiliza un script llamado *chgsum.pl* para obtener el archivo CHGCARsum. Una vez obtenido este archivo, se ejecuta el código Bader para realizar el análisis utilizando CHGCAR como la densidad de carga a distribuir entre los átomos y CHGCARsum como referencia para determinar las superficies de frontera y establecer los volúmenes atómicos. Este código genera varios archivos, entre los que se encuentra ACF.dat, en el que se encuentran la carga y volumen de Bader asociados a cada átomo.