

Oscar Yovany Fajardo

Fenómenos de fricción en la nanoescala: Estudio teórico y computacional

Departamento

Director/es

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

FENÓMENOS DE FRICCIÓN EN LA NANOESCALA: ESTUDIO TEÓRICO Y COMPUTACIONAL

Autor

Oscar Yovany Fajardo

Director/es

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Fenómenos de fricción en la nanoescala: estudio
teórico y computacional

Oscar Yovany Fajardo

Departamento de Física de la Materia Condensada
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza



Universidad
Zaragoza

TESIS DOCTORAL

**Fenómenos de fricción en la nanoescala: estudio
teórico y computacional**

por Oscar Yovany Fajardo

Director de tesis:

Dr. Juan José Mazo Torres

Zaragoza, Enero de 2013

JUAN JOSÉ MAZO TORRES, Profesor Titular de Física
de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza

CERTIFICA

que la presente memoria. “ Fenómenos de fricción en la nanoes-
cala: estudio teórico y computacional”. que corresponde con el
proyecto de tesis aprobado, ha sido realizada en el Departam-
ento de Física de la Materia Condensada de la Universidad
de Zaragoza bajo su dirección, y autoriza su presentación para
que sea calificada como Tesis Doctoral.

Zaragoza, 28 de enero de 2013

Fdo: Juan José Mazo Torres

A mi madre

Índice

Prólogo	XI
1. Introducción	1
1.1. Leyes fenomenológicas de fricción	2
1.2. Propiedades básicas del modelo Prandtl-Tomlinson	4
1.3. Modelo Prandtl-Tomlinson en 2D	8
1.4. Activación térmica	10
1.5. Otros modelos de fricción a escala atómica	12
1.6. Comentarios relevantes	21
2. Fricción y desorden superficial	23
2.1. El modelo	24
2.2. Desorden superficial sin temperatura	25
2.3. Desorden superficial con temperatura	30
2.4. Efecto del amortiguamiento	33
2.5. Conclusiones y comentarios relevantes	37
3. Fricción sobre superficies con defectos	39
3.1. El modelo	40
3.2. Defectos superficiales sin temperatura	45
3.3. Defectos superficiales con temperatura	48
3.4. Efecto del amortiguamiento	51
3.5. Conclusiones y comentarios relevantes	54
4. Efectos de actuación ac en fricción atómica	59
4.1. El modelo	59
4.2. Efectos de actuación sin temperatura	61
4.3. Efectos térmicos	63
4.4. Discusión y conclusiones	69
5. Anisotropía en fricción atómica: modelo PT en 2D	71
5.1. El modelo	72

5.2. Resultados	75
5.2.1. Red cuadrada y superficie NaCl:	75
5.2.2. Red hexagonal y superficie HOPG:	78
5.2.3. Red honeycomb:	82
5.3. Discusión y conclusiones	84
6. Barrera finita y espectroscopia de fuerza	87
6.1. Introducción	87
6.2. Modelo y resultados	90
6.3. Tiempo para alcanzar la barrera	99
6.4. Espectroscopia dinámica de fuerza	101
6.5. Discusión y conclusiones	105
6.6. Apéndice	106
Discusión y conclusiones	109
Bibliografía	114

Prólogo

El trabajo realizado en esta tesis doctoral está centrado en el estudio computacional del efecto de la temperatura en las propiedades dinámicas, fundamentalmente en el desanclaje o “depinning” de fluxones en una serie de dispositivos superconductores basados en uniones Josephson. Desde este punto de vista, podría decirse que se trata de un trabajo de física de estado sólido, o de un trabajo en el campo de la superconductividad aplicada o incluso propio del mundo de la ingeniería de dispositivos superconductores.

Por otro lado, hemos de tener presente, que una unión Josephson supone una excelente realización experimental de uno de los sistemas-modelo más importantes de la física no lineal: el péndulo. Así, una red de uniones Josephson acopladas entre sí corresponde a una modelización de un conjunto de osciladores no lineales acoplados. Como veremos, el sistema elegido, un anillo formado por uniones conectadas en paralelo, se corresponde con un conjunto de péndulos unidos por muelles de torsión. Entre otras cosas, dicho sistema es muy interesante por poseer un tipo especial de solución: los famosos *solitones*, uno de los objetos paradigma de la ciencia no lineal. Desde un punto de vista físico un solitón se corresponde con un cuanto de flujo magnético o fluxón en el sistema superconductor y la configuración en anillo es especialmente interesante por posibilitar que una vez creados dichos fluxones o solitones queden atrapados en el sistema. Por tratarse de un sistema discreto, nuestros solitones (los llamaremos *kinks* en muchas ocasiones, ya que la palabra solitón suele reservarse a estos objetos en el continuo) están anclados a la red y por lo tanto sufren un proceso de desanclaje en presencia de campos externos, proceso que como veremos se ve afectado de manera importante por el efecto de la temperatura. Desde este punto de vista, podría decirse que nuestro trabajo es un trabajo de ciencia básica en el campo de los sistemas dinámicos no lineales, en este caso perturbados por ruido, y las conclusiones obtenidas pueden tener interés en ámbitos muy lejanos al de la física de sistemas superconductores.

Estas memorias son parte de la experiencia de vida, inmerso en una nueva cultura y con el apoyo e interacción de formidables seres humanos y excelentes

científicos comenzando por Juanjo y los demás del Non Linear and Statistical Physics Group, y los miembros del Departamento de Física de la Materia Condensada, a todos ellos quiero expresarles mi profunda gratitud.

Capítulo 1

Introducción

Tribología es la ciencia que estudia fenómenos de adhesión, fricción, lubricación y desgaste de superficies en movimiento relativo [1–4]. La fricción desempeña un papel central en diversos fenómenos y en una amplia escala de longitudes que van desde la nanoescala hasta las escalas características de sistemas geológicos [5–8]. También abarca sistemas tan diversos como motores moleculares [8, 9], contactos nanométricos, interfases de múltiples contactos [10] y interfases macroscópicas como las presentes en terremotos [5]. Debido a su amplio rango de aplicaciones, la tribología es un campo de investigación interdisciplinar donde convergen física, química, geología, biología e ingeniería.

Es bien conocido el uso de fenómenos de fricción con propósitos tecnológicos desde épocas prehistóricas. El desarrollo de herramientas de piedra, o la generación de fuego a través de la frotación de madera contra madera o por el golpe entre piedras son unos pocos ejemplos que se remontan a épocas tan antiguas como la misma historia de la humanidad. Las colosales estructuras egipcias, por otro lado, sólo fueron posibles después de desarrollar mecanismos de lubricación que permitieran el transporte de grandes bloques de material desde distancias considerables. Por su enorme importancia práctica y tecnológica, la fricción ha sido estudiada durante varios siglos y ha despertado la curiosidad de algunos de los científicos más sobresalientes. Por ejemplo, hace 500 años Leonardo da Vinci ya conocía muchos de los resultados importantes relacionados con la fricción entre objetos macroscópicos que fueron atribuidos posteriormente a otros eminentes científicos como Guillaume Amontons, Leonard Euler y Charles Agustin Coulomb. Aunque su trabajo no ejerció ninguna influencia histórica debido a que permaneció sin conocerse por varios siglos, da Vinci es considerado el precursor de la tribología moderna.

En el estado tecnológico actual, la situación no es muy diferente. Un dato estimado indica que las pérdidas económicas en 1995, derivadas del desgaste

de piezas mecánicas tuvo un coste aproximado 116 billones de dólares, únicamente en Estados Unidos [11, 12]. Así, el desarrollo de superficies duraderas y/o de baja fricción se ha convertido en un factor importante en la producción de dispositivos y partes móviles. Además, con la revolución nanotecnológica en progreso, el desarrollo de dispositivos eficientes a escala micrométrica y nanométrica exige un mayor control de los efectos de la fricción y el desgaste de piezas mecánicas. Una mejor comprensión de la fricción a escala atómica, representaría un gran progreso tanto desde el punto de vista práctico como desde el punto de vista de las ciencias básicas. Grandes avances en este campo conllevarían mejoras importantes en la miniaturización de sistemas micro- y nano-electromecánicos, sistemas de almacenamiento computacional y motores entre otros [7]. Desde el punto de vista de las ciencias básicas, el entendimiento de este fenómeno tan complejo nos permitiría comprender las relaciones empíricas que describen los fenómenos de fricción a escala macroscópica a partir de relaciones fundamentales.

A pesar de su importancia y del tiempo transcurrido desde los primeros estudios pioneros de da Vinci, nuestra comprensión de la naturaleza del fenómeno de fricción es relativamente incipiente y muchos aspectos claves sobre sus orígenes permanecen sin ser entendidos completamente [8, 13]. La dificultad radica en la complejidad que surge de la dinámica colectiva de una inmensa cantidad de contactos en la interfase de las superficies en interacción, aún en el sistema más simple [10]. Unido a esto, la existencia de procesos fuertemente fuera del equilibrio en la interfase de cualquier sistema tribológico subrayan fuertemente la naturaleza no lineal del problema de la fricción.

1.1. Leyes fenomenológicas de fricción

Los primeros resultados publicados sobre fricción se atribuyen a Guillaume Amontons en el siglo XVII, y describen lo que actualmente se conoce como las dos primeras “leyes” clásicas de la fricción:

- 1.) La fuerza de fricción es proporcional a la carga normal aplicada.
- 2.) La fuerza de fricción no depende del área de contacto aparente.

Adicional a estas dos reglas, existe una tercera que resume las observaciones hechas por Coulomb alrededor del siglo XVIII:

- 3.) La fuerza de fricción cinética es independiente de la velocidad de movimiento una vez este se inicia.

En los últimos años, con el avance de notables técnicas experimentales y el incremento de la capacidad computacional, este campo de investigación ha recibido un importante y vigoroso impulso. Dentro del ámbito experimental, el advenimiento del microscopio de fuerza de fricción (que es esencialmente un microscopio de fuerza atómica modificado) desarrollado por Gary McClelland y Matew Mate [14] en la década de los 80's y el aparato de fuerza superficial desarrollado por Jacob Israelachvili [15–19] en 1970, ha brindado la posibilidad de investigar la fuerza de fricción a escala atómica.

Estas técnicas inspeccionan fenómenos de fricción en escalas de longitud diferentes y así proveen información complementaria entre sí, permitiendo realizar investigaciones experimentales desde la escala de los micrómetros (aparato de fuerza superficial) hasta escalas del orden atómico (microscopio de fuerza de fricción y microbalanza de cristal de cuarzo [20?]). Esto permitió por primera vez poner a prueba diferentes hipótesis que por siglos habían rondado este campo. Como resultado de estas investigaciones pioneras, ahora se sabe que las relaciones fenomenológicas de la fricción no son válidas en la escala microscópica, por lo menos no en su forma original. Sus resultados mostraron la existencia de fuerzas de fricción aun en ausencia de cargas aplicadas [15, 18, 21]. Además, investigaciones posteriores, han mostrado que la fuerza de fricción a escala atómica entre una superficie cristalina y una punta presenta, de hecho, un comportamiento dependiente de la velocidad [22, 23]. Estas observaciones son confirmadas por resultados experimentales entre superficies [16] y también en diferentes materiales [24].

Otro resultado contra intuitivo que destaca la naturaleza compleja del fenómeno, se presenta en el deslizamiento de películas de átomos de Kriptón sobre superficies cristalinas de oro. Jacqueline Krim, quien acuñó el término de nanotribología al final de la década de los 90's, observó que la fuerza de fricción entre películas líquidas presenta un valor más grande que la que hay entre monocapas sólidas [11, 25]. La explicación a este peculiar comportamiento surgió de una minuciosa investigación computacional adelantados por Mark Robbins [26], quien mostró que la diferencia de fuerza de fricción proviene de la mayor movilidad de los átomos en la capa líquida respecto a los de la capa sólida. Así, mayor movilidad de los átomos en la capa líquida conlleva una mayor facilidad de pasar a un estado “stuck” entre los átomos superficiales del cristal de oro. Además de dar la explicación a las observaciones experimentales, situó a la simulación computacional como otra herramienta importante para obtener información de difícil acceso experimental.

Estos resultados, en resumen, muestran la necesidad de revisar las “leyes” fenomenológicas de la fricción cuando las dimensiones del sistema de interés están en el orden de la escala atómica, más exactamente cuando la razón

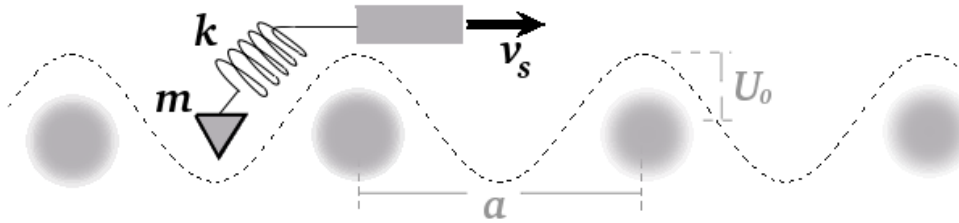


Figura 1.1: Representación esquemática del modelo de Prandtl-Tomlinson. Una punta de masa m y posición x desliza sobre un potencial de sustrato $V(x)$ de amplitud U_0 y periodicidad a . La punta es acoplada elásticamente a un soporte móvil de velocidad v_s a través de un muelle de constante k .

volumen-superficie llega a ser grande [8, 13, 27].

1.2. Propiedades básicas del modelo Prandtl-Tomlinson

El modelo de Prandtl-Tomlinson es el modelo minimalista más simple empleado para interpretar las principales observaciones experimentales de la fricción en el caso de una única punta arrastrada sobre una superficie y a escala atómica. Este modelo se remonta a los trabajos de Prandtl (1928) y de Tomlinson (1929) y ha sido usado extensivamente en las dos últimas décadas debido a que es simple de entender, brinda la posibilidad de obtener resultados analíticos y desde el punto de vista computacional resulta menos costoso que otras aproximaciones. A pesar de su increíble simplicidad, este modelo es capaz de reproducir observaciones experimentales tales como el típico patrón diente de sierra que muestra la fuerza de fricción a escala atómica y que es considerado uno de los principales mecanismos de disipación de energía en la nano-escala [4, 8, 13, 17, 27–29].

El modelo de Prandtl-Tomlinson (PT) considera el movimiento de una masa puntual m arrastrada sobre un potencial sinusoidal que representa la interacción punta-superficie, figura 1.1 [4, 8, 13, 28, 29]. La punta está sujeta a través de un muelle de constante elástica efectiva k a un soporte móvil con velocidad v_s . Esta elasticidad representa la rigidez combinada de la punta y de la interfase de contacto punta-superficie. Para este caso la energía del sistema se puede escribir como

$$U(R, x) = \frac{k}{2} [R(t) - x]^2 - U_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \quad (1.1)$$

donde U_0 , x y a son la amplitud del potencial de interacción punta-sustrato, la posición de la punta y la constante de red, respectivamente (ver figura 1.1). La

posición del soporte está dada por $R(t) = v_s t$. El paisaje de energía del sistema puede ser bastante complejo dependiendo de la selección de valores para los parámetros del sistema, (U_0, k, a) . El modelo de PT predice en general dos tipos de movimientos de la punta dependiendo del parámetro adimensional $\eta := 4\pi^2 U_0 / k a^2$, conocido como el parámetro de Tomlinson. Esta cantidad representa la razón entre los dos tipos de interacción presentes en el fenómeno: la interacción punta-sustrato y la interacción elástica del sistema. El primer tipo de movimiento de la punta se da para $\eta < 1$, donde la punta presenta un movimiento suave y continuo. Por otro lado, cuando $\eta > 1$, la punta presenta un movimiento discontinuo característico, conocido como “stick-slip”. El valor $\eta = 1$ en el marco del modelo PT representa la transición entre este movimiento discontinuo y el movimiento suave de la punta, conocido como transición a la lubricidad [4, 30]. Estos dos regímenes de movimiento están íntimamente relacionados con el grado de complejidad del paisaje de energía del sistema. La figura 1.2 presenta dos casos correspondientes a dos valores de η . Cada uno de los valores representa a uno de los regímenes anteriormente descritos. Podemos ver una serie de mínimos locales estables (estados meta-estables para ser más precisos) del sistema los cuales están dados por la condición

$$\frac{\partial U(R, x)}{\partial x} = -k(R - x) + \frac{2\pi U_0}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) = 0, \quad (1.2a)$$

$$\frac{\partial^2 U(R, x)}{\partial x^2} > 0. \quad (1.2b)$$

Podemos ver en la ecuación (1.2a) que para un valor dado η , existen varias soluciones posibles. Para $\eta < 1$, por ejemplo, siempre se cumple la condición

$$\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) > -\frac{1}{\eta}, \quad (1.3)$$

Esto conlleva que la punta siempre permanece en este mínimo de naturaleza estable y el movimiento resultante de la punta será “suave” y continuo. Geométricamente, como se puede ver en la figura 1.2a), esta situación corresponde a una única intersección entre la línea de recta que proviene del término de fuerza del muelle y la fuerza que surge de la interacción punta - sustrato o fuerza lateral F_L . Esto se obtiene, por ejemplo, en el límite de elasticidad de un sólido completamente rígido. En la figura 1.2 c) y d) se ilustra el movimiento típico de la punta en este régimen. Podemos ver que tanto el comportamiento de la fuerza y de la posición de la punta presentan un comportamiento suave. La situación es completamente diferente para el caso $\eta > 1$ (k de resorte muy pequeña o interacción punta-sustrato muy fuerte). En este caso, existen múltiples

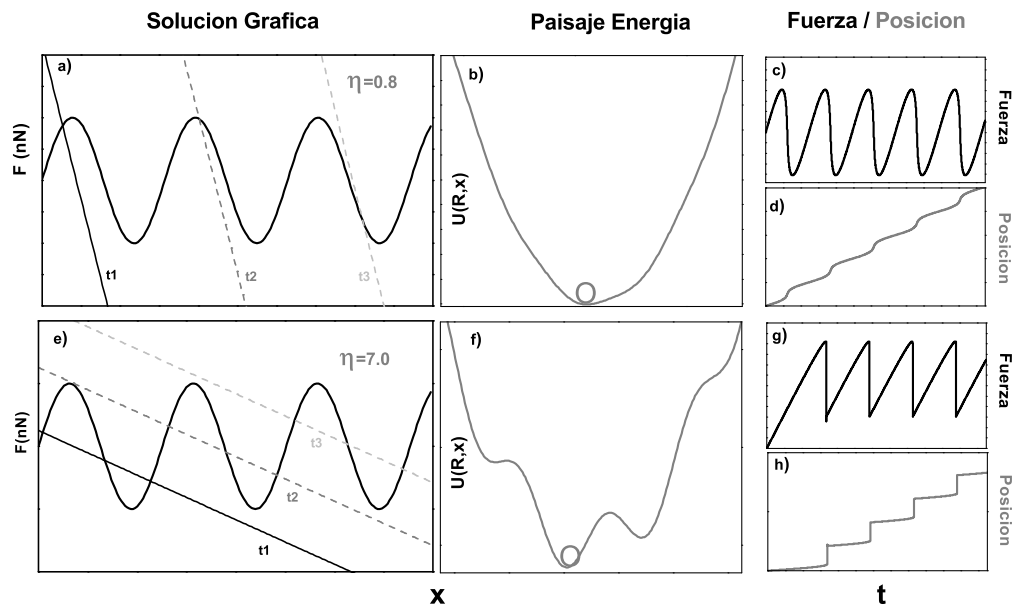


Figura 1.2: Solución gráfica para la meta-estabilidad del movimiento de la punta. Movimiento continuo (figuras (a)-(d) para un $\eta = 0.8$) y “stick-slip” (figuras (e)-(h) para un $\eta = 7.0$) de la punta. Las líneas rectas y la curva en (a) y (e) representan la fuerza de muelle sobre la punta para diferentes tiempos ($t_1 < t_2 < t_3$) y la fuerza de interacción punta-sustrato, respectivamente. (a) Para $\eta < 1$, existe solo una intersección de la línea de fuerza del muelle con la fuerza del sustrato para cualquier valor de t . Esto representa un único mínimo en el paisaje de energía del sistema, (b). En (c) y (d) se muestra un ejemplo del comportamiento suave y continuo de la fuerza lateral y de la posición de la punta. Para $\eta > 1$, existen varias intersecciones de la línea recta con la fuerza de sustrato, (e). Esto se refleja en la existencia de varios mínimos meta-estables en el paisaje de energía del sistema, (f). La fuerza muestra un cambio abrupto con forma de diente de sierra que caracteriza el movimiento “stick-slip” de la punta, (g) y (h).

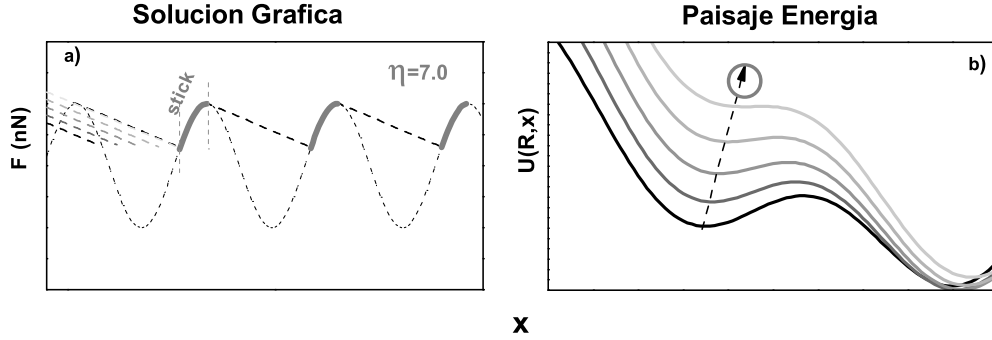


Figura 1.3: Representación del movimiento “stick-slip” de la punta y de la evolución del paisaje de energía asociado para $\eta > 1$. Como se puede ver en a), el punto de equilibrio meta-estable de la punta (intersección entre la línea negra a trazos y la fuerza de punta-sustrato) existe instantes antes de que la recta se vuelva tangente a la curva de la fuerza punta-sustrato. Cuando son tangentes, el punto de equilibrio pasa de ser estable a inestable y el evento “slip” hacia el siguiente punto de equilibrio ocurre, b). Regiones marcadas en línea gruesa de color gris corresponden a la etapa “stick” de la punta.

soluciones a la ecuación (1.2a) correspondientes a múltiples estados metaestables en el paisaje de energía del sistema. Esto puede verse más fácilmente de la solución geométrica del sistema en la figura 1.2(e). Cuando $\eta > 1$, se presentan múltiples intersecciones entre la recta de la fuerza de muelle y la fuerza que se deriva de la interacción punta-sustrato. Como se puede ver fácilmente, el número de soluciones aumenta con η . Una vez la punta está en uno de los mínimos metaestables, y debido al movimiento del soporte, la naturaleza de este mínimo pasa de ser localmente estable a inestable, figura 1.3. Esto sucede exactamente cuando $x^* = \frac{a}{2\pi} \cos^{-1}(-\eta^{-1})$, donde la segunda derivada de la energía potencial con respecto a x se hace cero (punto de inflexión), $\partial^2 U(R, x)/\partial x^2 = 0$. Esto se puede ver geoméricamente en la figura 1.3. Debido al movimiento del soporte, el punto de intersección entre la línea recta que representa la fuerza de muelle F_{res} y la fuerza de interacción punta-sustrato F_L se mueve lentamente a lo largo de la curva de F_L (líneas rectas a trozos). Esta etapa corresponde a la fase “stick” del fenómeno. Este movimiento suave continua hasta cuando F_{res} llega a ser tangente con la curva F_L . Cuando eso sucede, el mínimo en el cual reside la punta cambia de estable a inestable y se presenta un cambio abrupto en la posición de la punta, fase “slip” del fenómeno (figura 1.3(b)). Como existe un movimiento continuo del soporte, este fenómeno se repite muchas veces. El movimiento resultante recibe el nombre de movimiento “stick-slip”. Es necesario resaltar que el evento “slip” de la punta puede abarcar más de una constante de red y la posición final en la que termina dependerá finalmente de un compromiso entre el número de mínimos accesibles en el paisaje de energía

y el grado de disipación presente en el sistema [4, 31, 32].

La fuerza lateral evaluada en los experimentos está dada por $F = -k [v_s t - x]$ y la fuerza de fricción cinética F_k es el promedio temporal de F [33, 34]. Es interesante notar que la fuerza lateral máxima, la fuerza de fricción estática F_s , asociada con $x^* = \frac{a}{2\pi} \cos^{-1}(-\eta^{-1})$ está dada por [4, 33]

$$F_s = \frac{ka}{2\pi} \sqrt{\eta^2 - 1}. \quad (1.4)$$

1.3. Modelo Prandtl-Tomlinson en 2D

A pesar de la enorme utilidad que representa el modelo PT en una dimensión, hay que enfatizar que algunas propiedades que dependen de la dimensionalidad del sistema quedan obviamente despreciadas. El modelo PT puede ser generalizado a dos dimensiones para describir estas características importantes [4, 35–39]. El esquema de PT unidimensional es modificado de esta manera para permitir el movimiento de la punta bajo el efecto de un potencial en dos dimensiones que al igual que su versión 1D, incluye un término que describe la interacción elástica de la punta y de la zona de contacto y un segundo término que surge de la interacción punta-sustrato. El potencial combinado se convierte en

$$U(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}) = V_{el}(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}) + V_{int}(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

donde $\mathbf{R}(t) = \mathbf{v}_s t$ y \mathbf{r} representan la posición del soporte y de la punta respectivamente, siendo \mathbf{v}_s el vector velocidad del soporte. Ahora, para un valor dado de la posición $\mathbf{R}(t)$, las posiciones de equilibrio de la punta están determinadas por

$$\nabla U(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}) = 0, \quad (1.6a)$$

$$\lambda_{1,2} > 0, \quad (1.6b)$$

donde $\lambda_{1,2}$ son los valores propios de la matriz Hessiana $\partial^2 U(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}) / \partial x_i \partial x_j$. De una manera análoga a la situación unidimensional, la punta localizada inicialmente en uno de los estados metaestables del paisaje de energía sigue adiabáticamente el soporte mientras que se encuentre dentro de la región de estabilidad cuya frontera $C(\mathbf{r})$ es delimitada por las ecuaciones (1.6a y 1.6b) [40]. Cuando la punta alcanza el borde de dicha región, salta repentinamente al siguiente dominio de estabilidad accesible del paisaje de energía del sistema. La dinámica del sistema queda completamente determinada después de fijar el

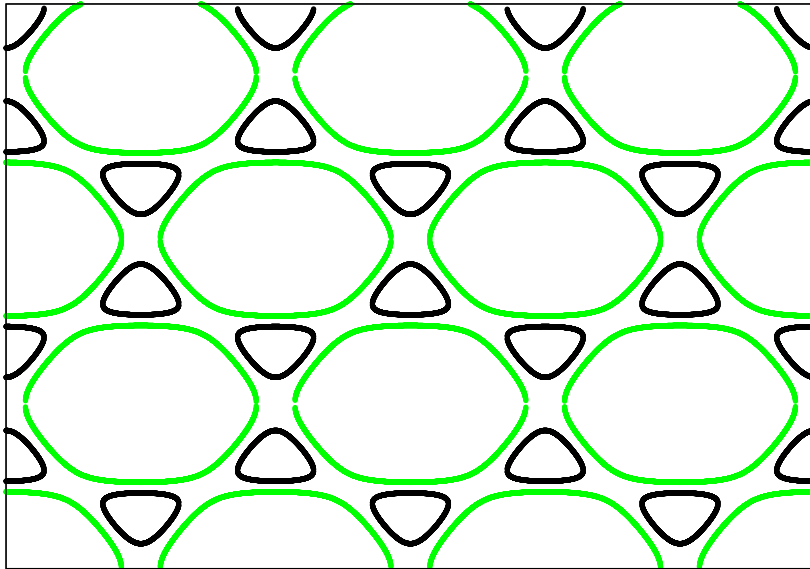


Figura 1.4: Solución gráfica de las regiones de estabilidad obtenidas a partir de la solución del Hessiano para un potencial de simetría hexagonal. Regiones delimitadas por las curvas de color verde (frontera de la región de estabilidad C con valores positivos de los valores propios del Hessiano, $\lambda_{1,2} > 0$) corresponden con las regiones de movimiento adiabático de la punta, fase "stick". Regiones delimitadas por la curva de color negro corresponden con las zonas de equilibrio inestable del potencial.

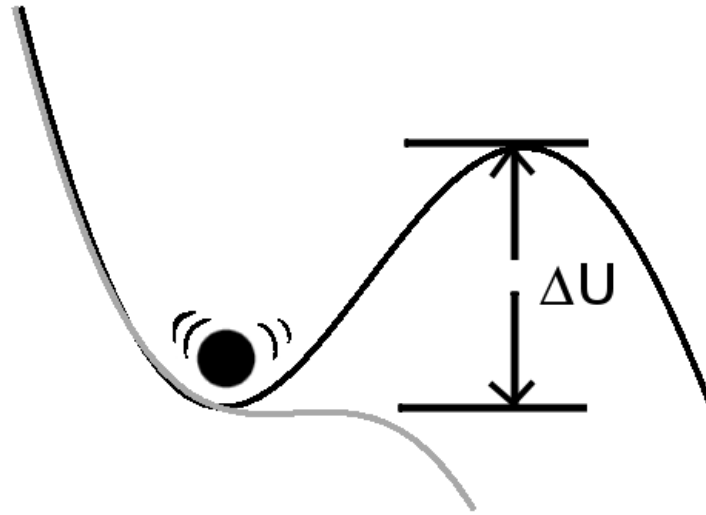


Figura 1.5: Representación esquemática de fenómeno de activación térmica. A $T = 0\text{K}$, el salto de la punta que reside en un mínimo de energía metaestable se da únicamente cuando la barrera efectiva desaparece, $\Delta U(R(t), x) = 0$ (línea gris). En presencia de efectos térmicos, la temperatura puede proveer suficiente energía para que la partícula salte sobre la barrera antes que esta desaparezca, línea negra.

valor apropiado del parámetro que describa la disipación presente en el sistema (parámetro de amortiguamiento γ) y los efectos del entorno (efectos de temperatura T). Estos parámetros, que son de vital importancia, subscriben los efectos de los diferentes grados de libertad del sistema que no son explícitamente incluidos en el modelo.

1.4. Activación térmica

Existe abundante evidencia experimental y teórica que indica el papel trascendental de la temperatura en la fricción a escala atómica [4, 22–24, 41–55]. A $T = 0\text{ K}$, la punta salta al siguiente mínimo de energía accesible única y exclusivamente cuando la barrera de energía es cero, $\Delta U(R(t), x) = 0$ (ver figura 1.5). En presencia de efectos térmicos, el evento “slip” de la punta es anticipado como resultado de la energía adicional proveniente del baño térmico [42, 50]. Tiempos de “stick” más cortos debido a la fenómeno de activación térmica, producen menos energía potencial acumulada y por lo tanto menos energía disipada en el momento del evento “slip” y menor fuerza de fricción. Otro efecto particular de la temperatura se presenta en el así llamado régimen de múltiples “slip” de la punta, saltos de la punta de longitudes que son un múltiplo de la constante de red. En este último régimen, y debido a que

la temperatura anticipa los eventos “slip”, un menor número de mínimos de energía serán disponibles en el momento de salto y con ello una menor longitud total de salto de la punta. De estos dos efectos en competencia surgen importantes consecuencias para el comportamiento de la fuerza de fricción en función de la temperatura en un rango de parámetros del sistema, como se podrá ver en el capítulo 2 de esta memoria. Además, y como es evidente, de la naturaleza estocástica de los efectos térmicos y su contribución sobre los tiempos de “stick”, así como sobre la fuerza lateral asociada en el momento de salto, se desprende una descripción estadística del valor de fuerza de fricción alrededor un valor medio dado [22–24, 42, 50]. Las fluctuaciones térmicas introducen una escala de tiempo asociada con la tasa de escape, τ , por efectos de activación térmica de la punta sobre la barrera de energía. Unida a esta última y como consecuencia del arrastre de la punta, una segunda escala de tiempo surge naturalmente en el problema, $f_{WB} = v_s/a$. Esta última cantidad es una medida del tiempo que el soporte necesita para recorrer una distancia igual a una constante de red. Estas dos escalas de tiempo, tasa de escape y velocidad, representan dos regímenes bien diferenciados de movimiento de la punta. De la comparación relativa de las dos escalas de tiempo, surge naturalmente un segundo parámetro, $\delta = (v_s/a)/\tau$, que nos permite distinguir rápidamente cada una de estos dos regímenes de movimiento de la punta [13, 56].

Régimen de arrastre térmico (Thermal drift o thermolubricity): Este caso, $\delta \ll 1$, corresponde a un régimen de muy bajas velocidades o altas temperaturas [13, 56]. En estas condiciones, la punta tiene suficiente tiempo para ir y volver sobre la barrera antes de que el soporte recorra una constante de red. La fuerza de fricción cinética satisface la siguiente relación

$$F_k(v_s, T) = \frac{k}{\omega_0} \left(\frac{U_0}{k_B T} \right) e^{U_0/k_B T} \quad (1.7)$$

Donde ω_0 es la frecuencia de intentos en el fondo del pozo y k la constante de elasticidad del sistema

Régimen stick-slip: Para $\delta \gg 1$, las fluctuaciones térmicas contribuyen a activar el salto de la punta sobre la barrera justo antes del punto de inestabilidad del sistema [13, 23]. Unido a esto, la probabilidad de salto de la punta en sentido contrario, hacia atrás, es muy baja. En estas condiciones la fuerza de fricción puede ser descrita por la relación

$$F_k(v_s, T) = F_0 - B T^{2/3} \ln^{2/3} \left(C \frac{v_s}{T} \right) \quad (1.8)$$

Con F_0 la fuerza a $T = 0$ K y en el límite de baja velocidad. B es una constante determinadas por la forma del potencial y C es una constante que depende de m , k , a , U_0 y γ . En este régimen y en el rango de velocidades

bajas v_s , se predice una dependencia funcional logarítmica $F_k \propto T \ln\left(\frac{v_s}{T}\right)$ en lugar de la ecuación (1.8) [13, 22, 57]. Desde el punto de vista experimental y computacional ha resultado difícil delimitar el rango exacto de aplicación de cada una de ellas. Sin embargo, de la comparación de algunos resultados numéricos y experimentales se muestra un mejor ajuste de escalamiento de las medidas experimentales con la relación (1.8) [23].

Respecto al modelo PT, este puede ampliarse para incluir efectos térmicos en la dinámica del sistema. Esto es posible al introducir un término de fuerza aleatoria $\xi(t)$ y un término de amortiguamiento $-m\gamma\dot{x}$, lo cual lleva a una ecuación tipo Langevin para la dinámica del sistema

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + \frac{\partial U(R, x)}{\partial x} = \xi(t) \quad (1.9)$$

La fuerza aleatoria debe satisfacer la relación de fluctuación-disipación. Además debe tener media cero $\langle \xi(t) \rangle = 0$ y ser δ -correlacionada,

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2m\gamma k_B T \delta(t - t') \quad (1.10)$$

Los resultados presentados en esta memoria fueron obtenidos de la simulación de la ecuación (1.9) en una o dos dimensiones a través de un método de Runge-Kutta estocástico de cuarto orden.

1.5. Otros modelos de fricción a escala atómica

A pesar de que esta memoria este restringida completamente al modelo PT en una y dos dimensiones, es importante mencionar por cuestiones de completitud otros enfoques relevantes a la modelización de la fuerza de fricción en la escala atómica.

Modelo Frenkel-Kontorova (FK):

Este es un modelo básico de la ciencia de superficies introducido para estudiar efectos de conmensurabilidad entre interfaces. En fricción, el modelo FK es empleado para investigar los efectos que surgen de múltiples contactos entre: i) dos superficies o ii) los que se producen entre una punta y una superficie. En esta última situación y en condiciones experimentales, no es posible asegurar que siempre exista un único contacto en la interfase de interacción punta-sustrato. Este tipo de situaciones y los efectos que se derivan, como es evidente, no pueden ser abordadas por modelos tipo PT. Es importante enfatizar, además, que la relación entre fuerza de fricción y área superficial no está completamente entendida [10]. Entre muchas otras cosas que se pueden

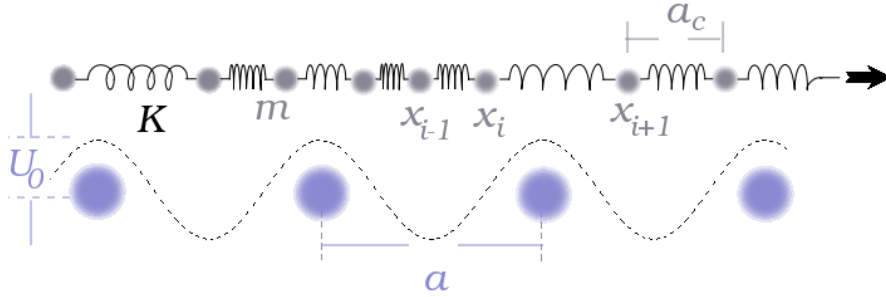


Figura 1.6: Representación del modelo Frenkel-Kontorova (FK). Una cadena unidimensional de átomos de masa m , acopladas elásticamente entre sí a través de un muelle de constante K e interactuando con un potencial de sustrato $V(x_i)$ de intensidad U_0 y constante de red a . La cadena en estado natural tiene un espaciado a_c .

mencionar, está la dificultad que encuentra la aplicación del concepto de área y de la no aplicabilidad de la mecánica de medios continuos a escala atómica. Es en ese sentido que modelos como FK y similares nos permiten abordar esta importante cuestión desde el punto de vista de la dinámica de multi-contactos en la interfase entre dos superficies o una entre una punta y una superficie.

El Hamiltoniano que describe el modelo FK estándar, ecuación (1.11) es esencialmente un modelo que describe la dinámica de una cadena de N partículas (para nuestro caso “átomos” o contactos atómicos) acopladas armónicamente y sujetas a un potencial sinusoidal, ver figura 1.6 [13].

$$H_{FK} = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{K}{2} (x_{i+1} - x_i - a_c)^2 + \frac{U_0}{2} \cos \left(\frac{2\pi}{a} x_i \right) \right] \quad (1.11)$$

El primer término del Hamiltoniano describe la energía cinética de las partículas que conforman la cadena, cada una de masa m . El segundo término surge de la interacción elástica entre el i -ésimo átomo y sus dos vecinos más cercanos (x_{i-1} y x_{i+1}) a través de un acoplamiento armónico de constante K y distancia de equilibrio a_c . El último término corresponde a la interacción de cada una de las partículas de la cadena con un potencial de magnitud U_0 y de constante de red a . El fenómeno de fricción estática puede ser abordado estudiando el sistema con una fuerza externa (incrementada adiabáticamente hasta el valor en el cual el sistema comienza a deslizar) aplicada sobre uno de los extremos de la cadena. En lo que respecta al tema de fricción, compresiones (extensiones) en la estructura de la cadena debido a la inclusión (sustracción) de un átomo extra dentro de la estructura original de la cadena conllevan importantes efectos sobre la fricción estática del sistema. Una compresión producto de la

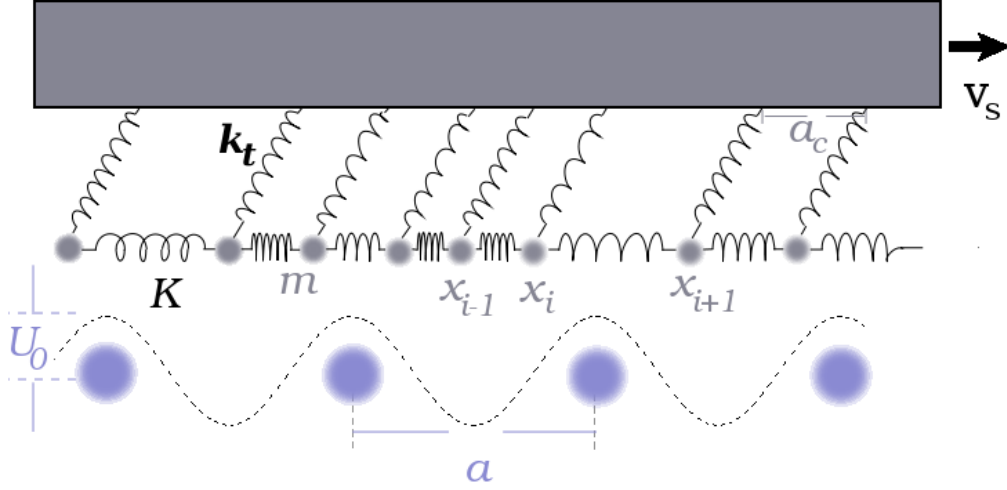


Figura 1.7: Ilustración del modelo Frenkel-Kontorova-Tomlinson (FKT). El modelo FKT adiciona un acoplamiento elástico de constante k_t entre cada uno de los átomos de la cadena FK y un superior móvil que se mueve con velocidad v_s .

inclusión (sustracción) de un átomo extra recibe el nombre de excitación kink (anti-kink) o simplemente kink. Estas excitaciones son importantes debido a que la energía de activación para iniciar su movimiento es siempre menor que la energía del potencial de sustrato U_0 [13]. Así, por ejemplo, para una mayor concentración de kinks en la interfase mayor será la movilidad esperada de la superficie. Adicionalmente, el modelo de FK es un modelo ampliamente usado para entender la transición al régimen superlubrifico en el cual dos superficies con espaciado de red incommensurables pueden deslizarse bajo contacto seco sin ninguna inestabilidad “stick-slip” a escala atómica (más exactamente el término referido a este fenómeno es lubricidad estructural).

Modelo Frenkel-Kontorova-Tomlinson (FKT):

El modelo Frenkel-Kontorova-Tomlinson (FKT) fue introducido por Weiss y Elmer en 1996 para estudiar los efectos que surgen de considerar un acoplamiento armónico en cada uno de los contactos atómicos del modelo FK con un soporte móvil [13, 58, 59]. El modelo que resulta es una combinación del modelo de FK y el modelo PT. La energía del sistema está dada por

$$\begin{aligned}
 V_{FKT}(R, x) = & \sum_i \frac{k_t}{2} [R(t) + (i-1)a_c - x_i]^2 + \sum_i \frac{K}{2} (x_{i+1} - x_i - a_c)^2 \\
 & + \sum_i U_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a} x_i\right).
 \end{aligned}
 \tag{1.12}$$

Aquí, k_t es la constante de acoplamiento de cada uno de los átomos de la cadena con un soporte móvil a velocidad v_s (con $R(t) = v_s t$). x_i es el desplazamiento de i -ésimo átomo respecto a su posición de equilibrio. a y U_0 son la constante de red y la magnitud del potencial de sustrato, respectivamente. a_c y K son la distancia de equilibrio y la constante de acoplamiento entre átomos contiguos en la cadena. El valor de la fuerza instantánea entonces se obtiene de la suma de la fuerza sobre cada uno de los contactos

$$F(t) = \sum_i k [v_s t + (i - 1)a_c - x_i]. \quad (1.13)$$

Este modelo resulta muy útil cuando se busca investigar los efectos que surgen del tamaño finito y de la rigidez de la punta. Por ejemplo, resultados derivados de este modelo indican que la fuerza de fricción incrementa de manera lineal con el área (más exactamente con el número de contactos en la interfase) cuando $a_c/a = 1$. Para otros valores de la razón a_c/a , el modelo muestra comportamientos más complejos. Por ejemplo, se encuentran múltiples valores del tamaño de la punta (llamados tamaños mágicos) donde el valor de la fuerza de fricción disminuye, pero con un comportamiento general de la fricción, tomado sobre todo el rango de tamaños de la punta, mostrando una tendencia lineal con el tamaño del sistema [59].

Modelos mecánico-cinéticos de múltiples contactos:

Recientes hallazgos experimentales obtenidos por dos grupos de investigación (X. Zhao et al. [60] y A. Schirmeisen et al. [43, 48]) han revelado sorprendentes resultados que no pueden ser completamente entendidos dentro del modelo de PT. Dichos trabajos muestran que la fuerza de fricción presenta un comportamiento *no monótono* con la temperatura para varios tipos de materiales y en un amplio rango de valores de T . Estos resultados han sido interpretados como resultado de la dinámica compleja que surge del comportamiento colectivo de múltiples enlaces formados aleatoriamente en la interfase punta-sustrato de los experimentos mencionados [48]. Sin embargo es importante mencionar que investigaciones experimentales posteriores mostraron que la descripción hecha a partir del modelo PT se recupera si la geometría de la interfase en el experimento consigue reducir la rugosidad en la interfase entre punta y sustrato [50], lo cual dificulta la creación de múltiples enlaces en la interfase e imita más de cerca las suposiciones hechas en el modelo PT.

Desde la perspectiva del modelo de múltiples contactos, la naturaleza de los enlaces puede representar situaciones en las que se presentan enlaces moleculares, puentes capilares, asperezas entre superficies rugosas o para interfases lubricadas estos enlaces pueden representar parches de lubricante solidificado [13, 48]. Cada uno de estos contactos, independiente de su naturaleza, es

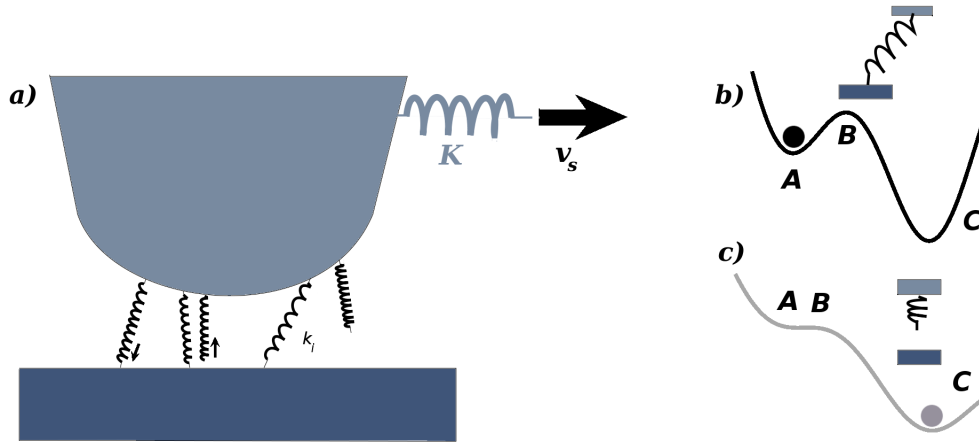


Figura 1.8: Modelo mecánico-cinético. a) Múltiples enlaces modelados cada uno como un acople elástico de constante k_i , son formados y destruidos en la interfase entre una punta y un sustrato. La rotura de un enlace se modela como un evento de salto activado térmicamente sobre una barrera B y entre un estado A (enlace intacto) y un estado C (enlace roto). El movimiento de la punta está determinado por cuatro ritmos característicos, ver explicación en el texto principal.

modelado como un muelle elástico conectando la superficie móvil y la superficie que sirve de sustrato, ver figura 1.8(a). En la interfase y como consecuencia del movimiento y de los efectos de temperatura, los enlaces frecuentemente se rompen y también se forman. Mientras un enlace está intacto, existe una tensión que lo estira al ritmo de la velocidad del soporte móvil. Unido a este efecto, la rotura del enlace se modela como un evento de salto sobre una barrera de potencial entre el estado enlazado (estado A) y el estado sin enlace formado (estado C), figura 1.8(b) y (c). La rotura de un enlace se modela como un evento de salto sobre una barrera $[\Delta E_{off}(f_i)]$, la cual disminuye con la fuerza elástica sobre el enlace] entre los estados A y C. En ausencia de temperatura, el salto se produce cuando se alcanza el punto de inestabilidad de este paisaje de energía efectivo. Cuando existen efectos térmicos, la ruptura de contactos se considera como un evento de escape activado térmicamente sobre la barrera ($\Delta E_{off}(f_i)$). De esta manera la formación de los enlaces limita el movimiento de la superficie móvil, [48, 49]. Unido a estos eventos de rotura de enlaces, existe un proceso de formación de enlaces que también es activado térmicamente sobre una barrera de energía $[\Delta E_{on}]$, una cantidad de energía constante que se debe pagar para formar un enlace en la superficie] que separa el estado no formado respecto al estado de enlace formado. Como es evidente, la cinética de ruptura y formación de enlaces depende de la naturaleza física de los enlaces.

La descripción dinámica del fenómeno de fricción en este tipo de modelos

mecánico- cinéticos está determinada por cuatro ritmos característicos, [13, 48, 49]:

- i) k_{off}^0 , el ritmo de rotura espontáneo de enlaces.
- ii) k_{on} , el ritmo de formación de enlaces.
- iii) Kv_s/f_c , el ritmo de rotura forzado de enlaces donde f_c es el valor de fuerza media para la rotura de un enlace.
- iv) $w_m = \max\left(K/(\gamma m), \sqrt{K/m}\right)$, es el ritmo característico de relajación asociado con la fuerza aplicada al contacto, con γ el parámetro de amortiguamiento relacionado con la disipación de la energía cinética de la punta.

Este tipo de modelos predice tres regímenes de movimiento que surgen del comportamiento colectivo de los enlaces y de la dinámica de rotura-creación de enlaces. Un deslizamiento suave de la punta para velocidades muy bajas o temperaturas muy altas y para cuando $k_{off}^0 > Kv_s/f_c$. Un deslizamiento suave de la punta para velocidades altas o temperaturas bajas si $k_{on} < Kv_s/f_c$. Finalmente, comportamientos “stick-slip” para rango de velocidades y temperaturas intermedias a los dos primeros regímenes mencionados. Es de valor mencionar que este tipo de modelos han reproducido varios de los comportamientos *no monótonos* de la fuerza de fricción con la temperatura. Además, han atribuido el pico observado en la curva fricción frente a la temperatura, a un efecto directo de la competencia entre la formación activada térmicamente y la ruptura de conjuntos de enlaces o contactos atómicos en la interfase entre punta y sustrato.

Efectos de elasticidad punta-sustrato:

La constante de elasticidad de torsión de un cantilever usado en experimentos típicos de fricción a escala atómica es del orden de $k_0 \sim 50\text{-}80\text{N/m}$. Sin embargo, la constante elástica efectiva estimada de los experimentos es mucho menor que la constante elástica del cantilever, $k_{eff} \sim 1\text{-}3\text{N/m}$ (valor que es el orden de magnitud de la constante elástica asociada a un enlace atómico) [41, 61]. Así, este valor bajo de la constante se puede asociar como el resultado de combinar una constante elástica de cantilever k_0 , una constante elástica para el ápice de la punta k_p y una constante elástica relacionada a la elasticidad del sustrato k_s . Generalmente estas dos últimas se agrupan en una sola que describe la elasticidad de la punta-sustrato.

$$k^{-1} := k_{efectiva}^{-1} = k_0^{-1} + k_{p-s}^{-1} \quad (1.14)$$

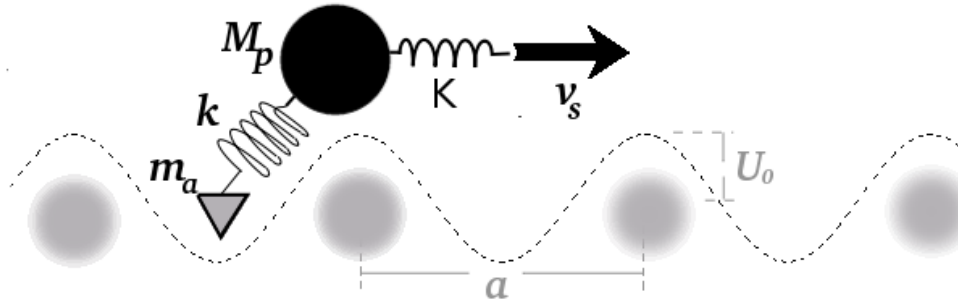


Figura 1.9: Representación esquemática del modelo de dos masas y dos muelles. Una masa pequeña m_a con posición x (el ápice de la punta) interactúa con un potencial de sustrato $V(x)$ de amplitud U_0 y periodicidad a . El ápice es acoplado elásticamente a una segunda masa M_p (resto de la punta) por medio de un muelle de constante k . El esquema finaliza con un segundo acople K de M_p con un soporte móvil con velocidad v_s .

Los resultados experimentales muestran que este resultado se cumple para todos los cantilever independiente de su material o de forma de la punta [33]. Este valor bajo de la constante de elasticidad indica que solo un grupo reducido de los átomos que conforman la punta son los que están en contacto con el sustrato. Así, la elasticidad dominante k , surge de la interacción de este grupo reducido de partículas (ápice de la punta de $m_a \sim 10^{-20}$ Kg respecto a la masa de la punta $M_p \sim 10^{-12}$ Kg) con un número reducido de capas atómicas que están por encima de este ápice [61]. Se resume a continuación observaciones experimentales que han sido interpretadas como efecto directo de esta gran flexibilidad asociada con el movimiento rápido del ápice de la punta (se ha estimado teóricamente, y asumiendo una forma piramidal para el ápice de la punta, una cota inferior para la frecuencias del ápice $f_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_a}} \sim$ varios GHz, [61])

- a) Amplia variación de los tiempos de “slip” con cotas máximas de varios ms.
- b) Un canal adicional de disipación que tiene importantes consecuencias sobre las curvas características del sistema.
- c) Nuevos regímenes de movimiento donde el ápice de la punta puede estar parcial o completamente deslocalizado respecto a la posición de la punta.

Estos resultados sugieren la necesidad de describir el movimiento de la punta como el efecto neto que surge de un esquema de acoplamiento de dos masas y dos muelles, ver figura 1.9 [61, 62]. m_a es una masa pequeña asociada a los átomos del ápice de la punta que están en interacción directa con el

potencial de sustrato. Esta masa pequeña está acoplada elásticamente a una segunda masa más grande M_p (la cual describe el efecto de inercia combinado de la parte restante de la punta y el cantilever) a través de un muelle de constante k modelando el efecto elástico del ápice y del sustrato. Finalmente, M_p está acoplada por un segundo muelle de constante K a un soporte móvil con una velocidad v_s . La dinámica de este modelo de dos masas y dos muelles, que ha mostrado describir los resultados experimentales mencionados líneas arriba, viene descrita por

$$M_p \ddot{X} + \Gamma \dot{X} + \gamma_c (\dot{X} - \dot{x}) + k(X - x) + K(X - v_s t) = \xi_X(t) \quad (1.15)$$

$$m_a \ddot{x} + \gamma_c (\dot{x} - \dot{X}) + \gamma_s \dot{x} + k(x - X) + \frac{\partial U(x)}{\partial x} = \xi_x(t) \quad (1.16)$$

Las ecuaciones (1.15) y (1.16) describen el movimiento del cantilever con posición dada por X y el movimiento del ápice de coordenada x , respectivamente. El potencial de interacción ápice-sustrato de constante de red a y amplitud U_0 está dado por $U(x) = U_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$. Además, se han incluido explícitamente los parámetros de amortiguamiento Γ , γ_c y γ_s responsables de la disipación de energía cinética en el cantilever, la deformación del ápice y el sustrato, respectivamente.

Los efectos de fluctuaciones térmicas sobre el movimiento del cantilever y el ápice de la punta vienen dados por dos fuerzas aleatorias e independientes, $\xi_X(t)$ y $\xi_x(t)$, que son δ -correlacionadas: $\langle \xi_X(t) \xi_X(t') \rangle = 2(\Gamma + \gamma_c) k_B T \delta(t - t')$ y $\langle \xi_x(t) \xi_x(t') \rangle = 2(\gamma_c + \gamma_s) k_B T \delta(t - t')$.

Es importante aclarar que el modelo original PT de una sola masa y un muelle se mantiene válido para un amplio rango de valores de parámetros, en las cuales no es necesario asumir explícitamente el enfoque de dos masas y dos muelles. Como ha sido mostrado por Tshiprut et al. [62], usando una masa y una constante de acoplamiento efectiva, el modelo original con un único acoplamiento elástico sigue siendo útil. De esta manera, la ecuación dinámica tendría la forma [62]:

$$m \ddot{x} + \gamma_c (\dot{x} - v_s) (k_{ef}/k) + \gamma_s \dot{x} + k_{ef} (x - v_s t) + \frac{\partial U(x)}{\partial x} = \xi_x(t), \quad (1.17)$$

con m y k_e la masa y constante elástica efectiva.

El canal adicional de disipación que proviene de la flexibilidad del ápice respecto al resto de la punta, γ_c , tiene un efecto importante sobre las curvas características del sistema. Específicamente, la disipación asociada con los

efectos de elasticidad del grupo reducido de átomos en contacto directo con el sustrato conlleva a una modificación en el comportamiento de la curva de fuerza de fricción frente a la velocidad del soporte [63]. Experimentalmente se ha encontrado evidencia de una zona tipo plato en el límite de altas velocidades [64], que ha sido interpretada teóricamente como efecto directo de la disipación que surge de considerar los efectos de γ_c [63]. En general, el comportamiento predicho cuando se introduce explícitamente este canal de disipación, γ_c , es un comportamiento *no monótono* de la fuerza de fricción cinética $\langle F_k \rangle$ con la velocidad del soporte v_s .

Así, el comportamiento general puede resumirse a partir de una relación para la fuerza de fricción cinética con un primer término para el caso $\gamma_c = 0$ (primer término de la ecuación 1.17), el cual es relevante en el región de velocidades bajas correspondiente al régimen “stick-slip” y un segundo término que surge de los efectos de disipación del canal γ_c . El comportamiento general de esta relación es un comportamiento *no monótono* con la velocidad [63].

$$\langle F(\vartheta) \rangle = \langle F(\vartheta = 0) \rangle - \vartheta \gamma v_s \quad (1.18)$$

con $\gamma := \gamma_c + \gamma_s$ y $\vartheta = \gamma_c/\gamma$. A velocidades bajas e intermedias, la flexibilidad del ápice de la punta presenta comportamientos tipo “stick-slip”. Para valores más grandes de v_s , el movimiento del ápice es suavizado y la disipación a través del canal asociado con esta flexibilidad del ápice se reduce. Así la contribución a la fricción que se deriva de este grado de libertad también se reduce.

Simulaciones de Dinámica Molecular a todos los átomos (MDS):

En los modelos anteriores, únicamente los grados de libertad más relevantes del sistema son considerados dentro de cada modelo tipo minimalista. Este enfoque resulta muy útil para interpretar observaciones experimentales y entender muchos aspectos de la fricción a escala atómica. Sin embargo, considerar la naturaleza atómica del sistema es en muchos casos deseado o incluso la única forma de acceder a información que desde el punto de vista experimental resulta complejo obtener o incluso puede ser inaccesible. Tal aproximación al problema es posible desde el enfoque de dinámica molecular a todos los átomos (MDS por sus siglas en inglés) [10, 13, 19, 27, 65]. En este tipo de simulaciones, dado un conjunto de potenciales empíricos de interacción y unas adecuadas condiciones geométricas y de frontera, las ecuaciones de movimiento clásicas de Newton correspondientes a un número de dado partículas (átomos o moléculas) se resuelven numéricamente.

Este enfoque permite abordar el estudio de una gran variedad de condiciones que van desde los sistemas libres de defectos y casi ideales hasta los altamente desordenados [27]. Todo esto sin las dificultades técnicas en la pre-

paración de muestras que surgen en el ámbito experimental. Unido a esto, la posibilidad de acceder a la información que proviene de seguir el movimiento individual de las partículas del sistema, constituye una herramienta única a la hora de comprender los orígenes moleculares de la fricción.

Sin embargo, las capacidades computacionales actuales (una paralelización en un clúster de tamaño medio 10^2 núcleos, por ejemplo) restringe el uso de esta técnica a simulaciones con escalas de tiempo del orden de microsegundos, en el mejor de los casos (para un sistema del orden $N \sim 10^5$ partículas) [13]. Por otro lado, las velocidades típicas en experimentos de fricción a escala atómica se encuentran en el rango $v_s \sim 10^1 - 10^3$ nm/s, lo cual permite simular movimientos sobre distancias de como máximo unos cuantos picómetros usando MDS. Distancias de este orden resultan insuficientes para describir fenómenos de “stick-slip” en fricción. Para lograr distancias razonable, las velocidades forzosamente usadas en simulaciones van desde 0.1 a 10 m/s, lo cual conlleva a una brecha de al menos 6 órdenes de magnitud en la velocidad.

Existen técnicas especiales como *la dinámica de replicas paralelas* [66], que permite reducir esta brecha (se pueden obtener simulaciones con velocidades del orden 10^{-3} m/s para sistemas con tamaños de $N \sim 10^3 - 10^4$ partículas), pero que siguen siendo insuficientes a la hora de analizar muchos sistemas tribológicos de interés. A pesar de estas importantes limitaciones, la información que se obtiene de esta aproximación resulta de gran valor. Este panorama evoluciona rápidamente con el desarrollo que se da en las máquinas de cálculo, así que es de esperar que el papel desempeñado por MDS sea cada vez más importante.

1.6. Comentarios relevantes

Para finalizar esta corta introducción, es importante comentar la relación de los resultados y modelos de este capítulo con los fenómenos de fricción en escalas micrométricas y macroscópicas.

La fricción depende del grado de rugosidad de las superficies en contacto, de la química de la interfase, de las propiedades elásticas e inelásticas de contactos, del material, el entorno y de la historia previa de la interfase de contacto [4, 27, 67]. A pesar de la enorme complejidad que encierra cualquier fenómeno de fricción, se han alcanzado significantes progresos en la comprensión de fenómenos de fricción que surgen de contactos individuales. Actualmente la relación entre estos resultados para contactos individuales y los que surgen a escala macroscópica constituyen una área muy activa de investigación en este campo [68–75].

Debe resaltarse que al igual que en cualquier fenómeno no lineal y complejo, el comportamiento de una interfase macroscópica no surge de la mera superposición de efectos de sus partes tomadas individualmente, los contactos individuales. Por ejemplo, recientes resultados experimentales han logrado visualizar en tiempo real la dinámica del área neta en la interfase entre dos bloques de material semitransparente [68–70, 73]. Estas investigaciones lograron establecer que el comportamiento colectivo (frentes de onda) de conjuntos macroscópicos de contactos en la interfase, determinan el mecanismo de transición de fricción estática a cinética. La existencia de diferentes frentes de onda a través de la interfase conlleva una distribución inhomogénea de los contactos, lo cual además caracteriza el inicio de eventos de deslizamiento en la interfase.

Otro importante resultado indica que el coeficiente de fricción estática para el mismo sistema muestra una dependencia con la configuración específica de carga a lo largo de la interfase [68, 76]. Este importante resultado fue vinculado con los cambios en la dinámica de ruptura de contactos en la interfase del sistema examinado. Este tipo de experimentos pioneros ponen a nuestra disposición resultados muy interesantes, pero sobre todo, abren gran cantidad de interrogantes y hacen de este campo de investigación uno muy prometedor y excitante.

Capítulo 2

Fricción y desorden superficial

En este capítulo investigamos el efecto de desorden superficial sobre la fricción atómica. Los resultados se restringen al régimen dinámico de *stick-slip* y a un modelo tipo Prandtl-Tomlinson en una dimensión. Se encuentra que la presencia de desorden superficial en el potencial de sustrato puede modificar la longitud media de salto, ‘slip’, y de este modo la fuerza de fricción en el sistema. En particular, el efecto de desorden es más importante a bajas temperaturas y cerca de los puntos de transición dinámica o a cargas altas. Adicionalmente, se muestran resultados para diferentes valores de los parámetros de temperatura T , amplitud del potencial de corrugación U_0 , velocidad de arrastre v_s y amortiguamiento γ . Se pone especial atención en la comparación entre los resultados en los casos de superficies perfectas y con desorden a diferentes temperaturas y como el efecto combinado de desorden y temperatura afecta la dinámica del sistema. En la última parte de este capítulo, presentamos resultados que resaltan la robustez de nuestros resultados previos frente a cambios en amortiguamiento efectivo en el sistema.

La mayoría de esfuerzos teóricos para describir los experimentos de microscopía de fuerza de fricción se han enfocado en estudiar superficies perfectamente periódicas con o sin la inclusión de efectos térmicos. Sin embargo, el estudio del efecto de desorden sobre la fricción atómica es particularmente importante ya que superficies de esta clase, superficies que distan de ser perfectamente periódicas, están siempre presentes en la naturaleza.

2.1. El modelo

Se ha usado un modelo tipo Prand-Tomlinson generalizado en una dimensión, el cual incluye efectos térmicos

$$M \frac{d^2x}{dt^2} + M\gamma \frac{dx}{dt} + \frac{\partial U(R, x)}{\partial x} = \xi(t), \quad (2.1)$$

$$U(R, x) = \frac{k}{2} [R(t) - x]^2 + V(x).$$

En este marco de modelado, la punta se considera como una simple partícula que es arrastrada sobre un potencial sustrato unidimensional. Aquí, $U(R, x)$ es el potencial efectivo, el cual incluye el efecto de acoplamiento elástico de la punta con el soporte que se mueve a velocidad constante v_s y la interacción punta sustrato $V(x)$. M y x son la masa efectiva y la posición lateral de la punta y k es la constante de resorte. ξ es el término de ruido aleatorio el cual satisface la relación de fluctuación-disipación $\langle \xi(t)\xi(t) \rangle = 2M\gamma k_B T \delta(t-t)$ con γ el coeficiente de fricción microscópica y k_B la constante de Boltzmann.

El desorden superficial se modela incluyendo un segundo término armónico en el potencial estándar de interacción punta-superficie

$$V(x) = -U_0 \left[1 + \epsilon \sin \left(\frac{2\pi x}{b} \right) \right] \cos \left(\frac{2\pi x}{a} \right). \quad (2.2)$$

Aquí $\eta = \frac{a}{b}$ es el factor de conmesurabilidad, ϵ mide la importancia del segundo armónico, y a y U_0 son el espaciado de red y la amplitud del potencial superficial regular ($\epsilon = 0$), respectivamente. Esta amplitud puede cambiarse variando la carga sobre el sistema, aunque es de valor notar que un cambio en este parámetro probablemente conlleve el cambio en otros parámetros del sistema en una manera no trivial. El efecto de este desorden es un cambio pequeño en la forma del potencial (ver figura 1). De esta manera se introduce una distribución en las alturas de las barreras y ligeros cambios en las posiciones de los máximos y mínimos del potencial.

El principal punto de interés de este capítulo es estudiar el valor medio $\langle F \rangle$ de la fuerza de fricción instantánea $F(t) = k[R(t) - x(t)]$ como función de la velocidad del soporte v_s , temperatura, intensidad del potencial de interacción U_0 y otros parámetros del modelo. Ecuaciones adimensionales se obtienen si medimos la energía en unidades de U_0 , espacio en unidades del espaciado de red ($\tilde{x} = 2\pi x/a$) y el tiempo en unidades de la frecuencia natural de las oscilaciones de la punta en el fondo del potencial superficial ($\tau = \omega_p t$ con $\omega_p = 2\pi\sqrt{U_0/Ma^2}$). Entonces, $\tilde{\gamma} = \gamma/\omega_p$, $\tilde{k} = 1/\Theta = ka^2/(4\pi^2 U_0)$ y $\tilde{v}_s = v_s\sqrt{M/U_0}$ son el amortiguamiento, la constante de resorte y la velocidad normalizadas, respectivamente.

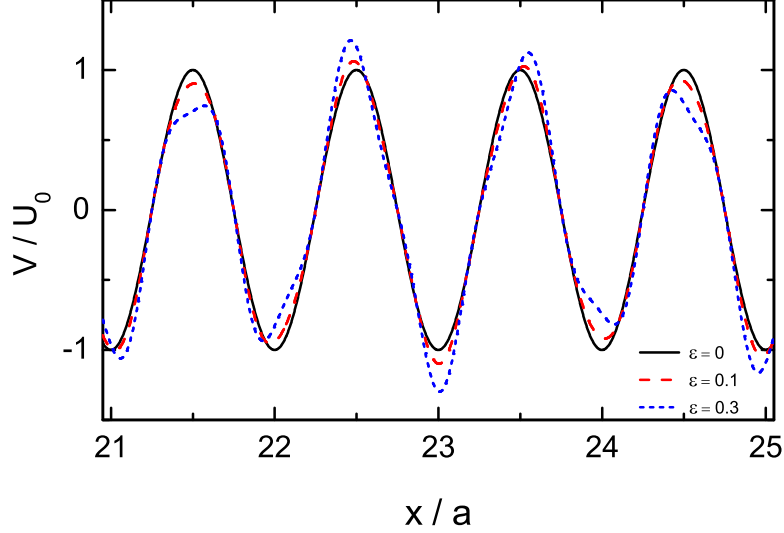


Figura 2.1: Potencial punta-superficie para el caso $\eta = \frac{\sqrt{5}+1}{2,0}$ y $\epsilon = 0$ (sustrato perfectamente sinusoidal), $\epsilon = 0.1$ (bajo desorden, línea roja a trozos), y $\epsilon = 0.3$ (caso de desorden fuerte, línea punteada azul).

Se ha integrado numéricamente la ecuación (2.1) para diferentes valores de los parámetros del sistema. Siguiendo el trabajo de Tshiprut et al., en nuestras simulaciones hemos usado $M = 5,0 \times 10^{-11} \text{Kg}$, $a = 0,45 \text{ nm}$, $k = 1,5 \text{ N/m}$, $\gamma = 10^5 \text{ s}^{-1}$ (excepto en la sección final donde permitimos que el amortiguamiento cambie) y U_0 en el rango 0.2 eV a 1.2 eV (entonces $\tilde{\gamma}$ va desde 0.3 a 0.1 y Θ desde 4 a 25). Para v_s hemos normalmente usado 10 nm/s. Respecto al parámetro de desorden superficial se ha usado $\eta = (\sqrt{5} + 1)/2$ y $\epsilon = 0, 0.1$ o 0.3.

2.2. Desorden superficial sin temperatura

En esta sección se presentan simulaciones numéricas del efecto de desorden superficial como definido en la ecuación (2.2) sobre las propiedades físicas del sistema, principalmente la fuerza de fricción promedio $\langle F \rangle$, para diferentes valores de los parámetros. Antes de presentar los resultados y con el propósito de comprender mejor el problema se revisarán brevemente las principales propiedades del sistema para el caso perfecto ($\epsilon = 0$). Para este caso, el principal resultado se muestra en la figura 2.3(a) donde presentamos la fuerza de fricción como función de la amplitud del potencial de corrugación U_0 en el régimen de velocidades bajas ($v_s = 10 \text{ nm/s}$). El inset muestra una curva típica

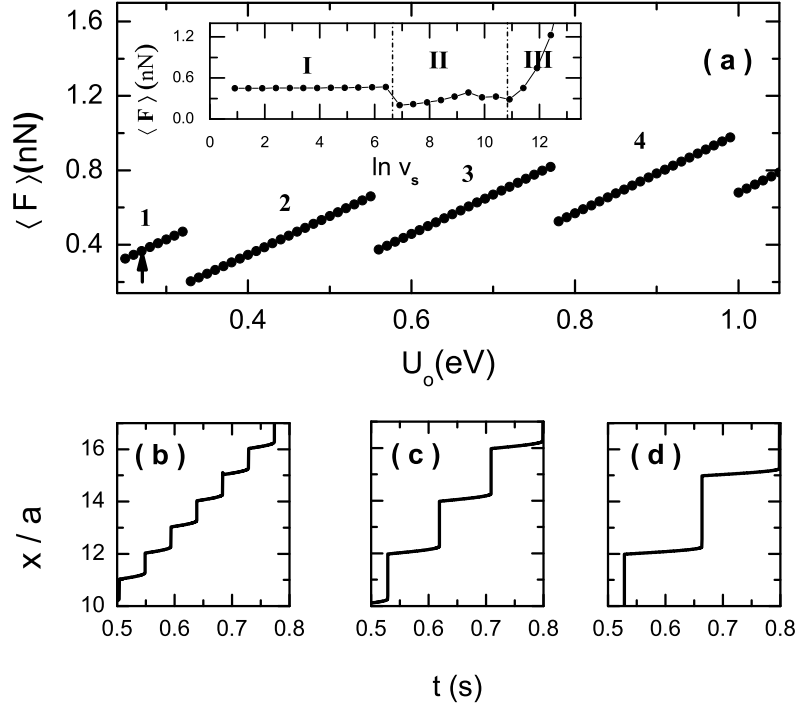


Figura 2.2: (a) Fuerza de fricción promedio como función U_0 , amplitud del potencial de corrugación, para $v_s = 10$ nm/s. El inset muestra la fuerza de fricción en función de la velocidad del soporte para $U_0 = 0.27$ eV (ver flecha en la figura principal). Las figuras (b), (c) y (d) muestran la evolución temporal de la posición de la punta para varios valores de U_0 correspondientes a las regiones 1, 2 y 3 en (a). En todos los casos $T = 0$ K.

de fuerza de fricción en función de la velocidad del soporte (calculada para el caso $U_0 = 0.27$ eV). Aquí, y en las figuras siguientes, $\ln v_s$ se refiere a una velocidad medida en nm/s. Además, en todos los casos $\gamma = 10^5$ s $^{-1}$ ($\tilde{\gamma} \simeq 0,25$). En la curva de la fuerza de fricción en función de la velocidad del soporte (ver recuadro figura 2.2(a)), podemos distinguir tres regiones dinámicas. A bajas velocidades se encuentra una primera región (marcada como I) que corresponde al bien conocido comportamiento ‘stick-slip’ con salto de una constante de red. La segunda región (región II en la figura 2.2(a)) es además caracterizada por un comportamiento ‘stick-slip’ pero con longitudes de salto más grandes. Esta segunda región aparece usualmente en valores intermedios de velocidad y está ausente para valores suficientemente altos de amortiguamiento. Finalmente, encontramos la región III que corresponde a valores más altos de velocidad donde la punta desliza suavemente y el comportamiento ‘stick-slip’ desaparece.

Nos enfocaremos principalmente en la dinámica del sistema cuando está

en el régimen ‘stick-slip’. En esta región, la dinámica es gobernada por la longitud de salto del evento ‘slip’. La figura 2.2(a) muestra la fuerza de fricción como función de la amplitud del potencial, U_0 . Esta curva presenta una serie marcadas discontinuidades que corresponden a cambios en la longitud de los eventos de salto. Las discontinuidades marcan transiciones entre diferentes estados dinámicos. Las regiones numeradas como 1, 2, 3 y 4 corresponden respectivamente a saltos con una, dos, tres y cuatro constantes de red. El rango de valores del parámetro Θ en cada región es: $1,0 < \Theta_1 \leq 6,66 \leq \Theta_2 \leq 11,45 \leq \Theta_3 \leq 16,03 \leq \Theta_4 \leq 20,61$. Para valores de $\Theta < \Theta_1$, la punta desliza suavemente y los eventos ‘stick-slip’ no aparecen. Las figuras 2.2(b)- 2.2(d) muestran la dinámica temporal de la punta para las regiones 1, 2 y 3.

Es importante mencionar que un cambio en U_0 , además cambia el amortiguamiento y la velocidad adimensional del sistema ya que $\tilde{\gamma} = \gamma/\omega_p$ con $\omega_p = 2\pi\sqrt{U_0/Ma^2}$ y $\tilde{v}_s = v_s\sqrt{M/U_0}$. Así, un valor grande de U_0 implica un valor pequeño en $\tilde{\gamma}$ y esto permite saltos más largos de la punta. Siguiendo estudios previos, se considerarán U_0 , γ y v_s como parámetros independientes de algún modo accesibles y experimentalmente controlados o medidos. Además, se ha verificado numéricamente que la transición observada en la figura está presente en simulaciones a $\tilde{\gamma}$ y \tilde{v}_s constante y así podemos estar seguros de atribuir las a modificaciones en el perfil del potencial.

Ahora se presentarán los resultados de como la inclusión de desorden superficial afecta la fuerza de fricción y la dinámica de la punta. Se mostrará que en algunos casos el desorden superficial modifica fuertemente la respuesta del sistema. Como se espera, el principal efecto del desorden es suavizar las curvas de la fuerza de fricción frente al potencial de corrugación. Sin embargo, una pequeña cantidad de desorden además afecta las curvas características de forma importante para algunos valores de los parámetros, en particular, cerca a los puntos de transición, ver figura 2.3(a). En esas regiones la presencia de desorden cambia los valores de la longitud media de cada evento de ‘slip’ (ver recuadro en la figura) lo cual tiene importantes consecuencias en el resultado de la fuerza de fricción promedio. La figura además muestra que el efecto del desorden es más importante a valores grandes de U_0 . Ahí, el amortiguamiento adimensional es más pequeño y la dinámica es más sensible a pequeños cambios en el potencial de sustrato. La figura 2.3(b) muestra un conjunto de curvas de la fuerza de fricción en función de la velocidad para varios valores de U_0 (0.31, 0.52 y 0.71 eV) y las compara con el caso regular (símbolos abiertos) y desordenado (símbolos rellenos). Dichos valores de U_0 han sido seleccionados cerca de puntos de transición dinámica. En la parte de velocidades bajas de la curva (región I) los valores de la fuerza de fricción han sido importantemente modificados por la presencia de desorden superficial. En valores más altos de velocidad el sistema cambia a la región II y esta diferencia desaparece. Esta

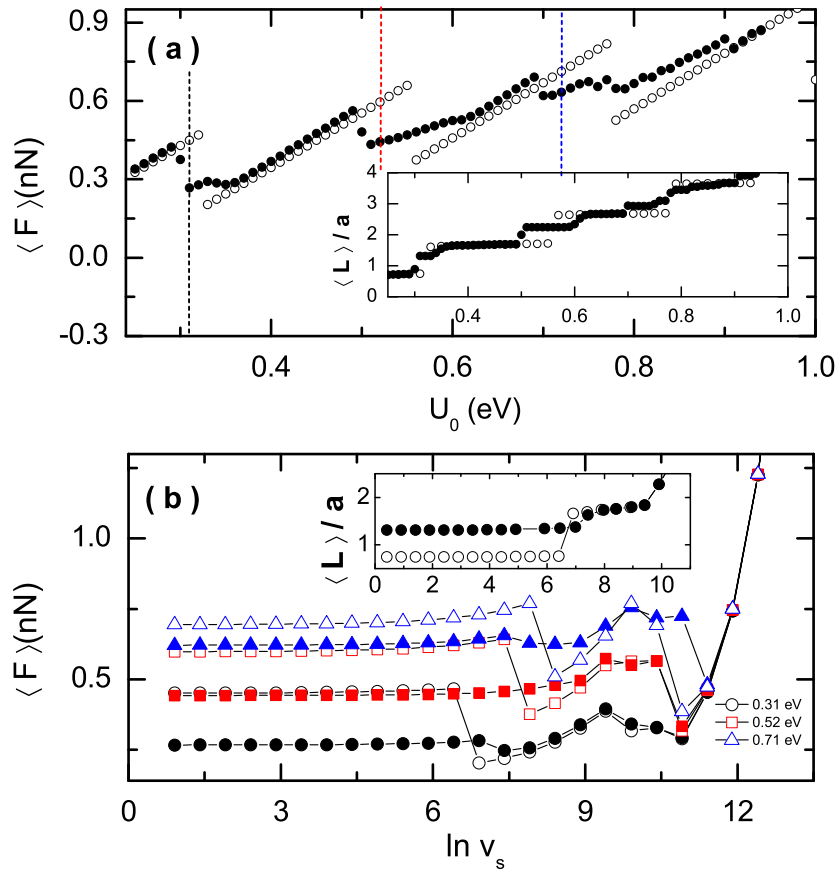


Figura 2.3: Efectos de desorden superficial en la dinámica ‘stick-slip’ del sistema para $T = 0$ K. Símbolos abiertos para el caso de potencial regular ($\epsilon = 0$) y los símbolos sólidos para la situación con desorden ($\epsilon = 0.1$). (a) Fuerza de fricción y longitud de salto media frente a la amplitud del potencial en el régimen de baja velocidad. El recuadro muestra la longitud de salto promedio para diferentes valores de U_0 . (b) Fuerza de fricción en función de la velocidad v_s para $U_0 = 0.31$ eV (círculos), 0.52 eV (cuadrados), 0.71 eV (triángulos). El recuadro muestra la longitud media de los saltos para $U_0 = 0.31$ eV.

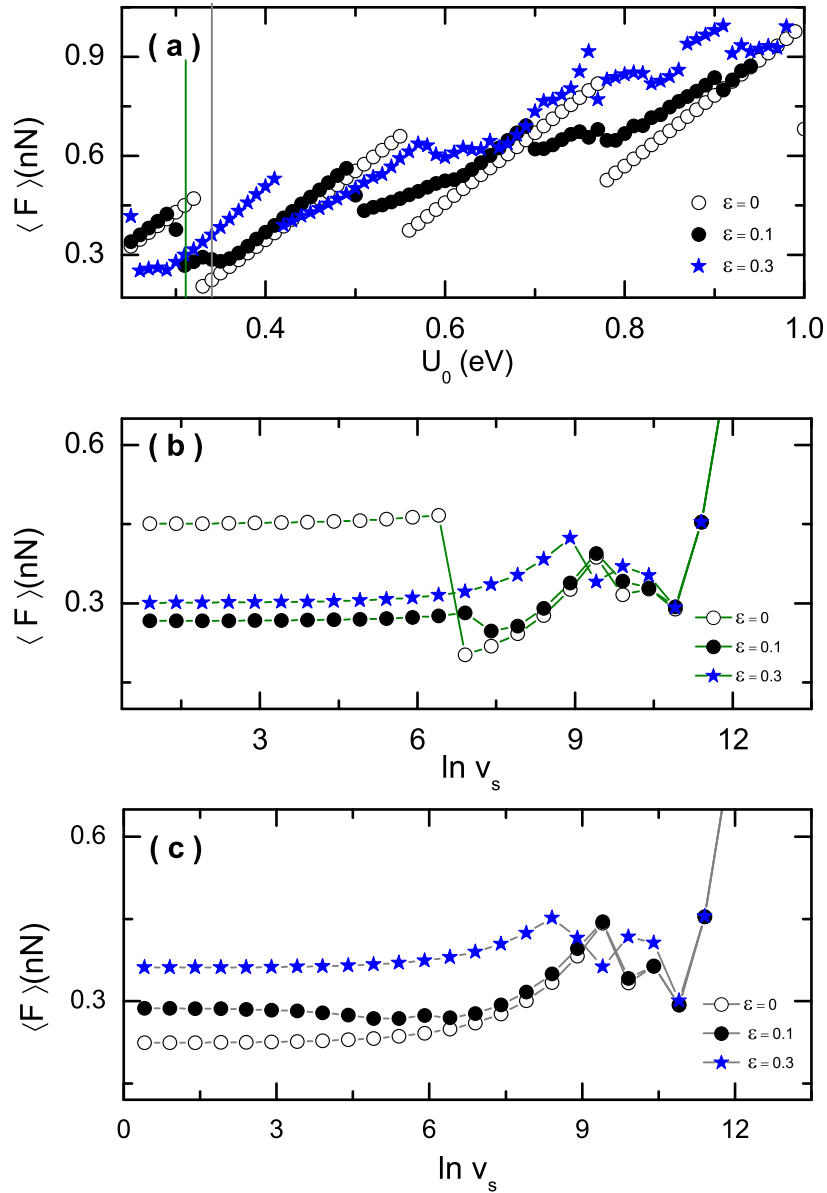


Figura 2.4: (a) Fuerza de fricción media en función de la amplitud del potencial para $v_s = 10$ nm/s. Fuerza de fricción media en función de la velocidad de arrastre de la punta para $U_0 = 0.31$ eV (figura (b)), y $U_0 = 0.34$ eV (figura (c)), para $\epsilon = 0, 0.1$ y 0.3 .

región se caracteriza por eventos de salto más largos, los cuales corresponden a fuerzas de fricción medias menores. La abrupta transición observada en el caso regular es suavizada y anticipada por la presencia de desorden. A velocidades mucho mayores el fenómeno de ‘stick-slip’ desaparece y no hay diferencia entre la situación desordenada y la regular. De nuevo, podemos ver la curva para la longitud media de salto (recuadro de la figura 2.3(b)) para entender la curva previa en términos de esta variable. La diferencia entre el caso regular y el desordenado es causada por la modificación de la longitud de salto que surge de la inclusión del desorden y depende de los valores específicos de U_0 y γ .

La figura 2.4 muestra el efecto de un desorden mayor sobre las curvas características del sistema. Como se indicó antes, cerca a los puntos de transición dinámica la inclusión de una pequeña cantidad de desorden puede producir un cambio dramático en la respuesta del sistema. Se ve además que para $\varepsilon = 0,3$, perturbación un poco mayor que la obtenida con $\varepsilon = 0,1$ (ver figura 2.1), el efecto sobre la fuerza de fricción es mucho más fuerte. Para este valor de desorden, importantes solapamientos entre áreas correspondientes a diferentes longitudes de salto son observadas. Valores de desorden mayores a este valor $\varepsilon = 0,3$ producen efectos mucho más grandes.

2.3. Desorden superficial con temperatura

Ahora estudiaremos el efecto combinado de desorden superficial y temperatura en la dinámica del sistema. Hay bastantes evidencias tanto experimentales como numéricas que muestran el importante papel desempeñado por la temperatura en los fenómenos de fricción. El principal efecto de la temperatura es la reducción de la fuerza de fricción en la región ‘stick-slip’ de la curva de fricción con la velocidad. Esta reducción ha sido observada a altas temperaturas y ha sido explicada debido a la existencia de saltos de la punta activados térmicamente. Sin embargo, se ha observado recientemente que a bajas temperaturas las fluctuaciones térmicas pueden incrementar la fuerza de fricción, la cual alcanza un máximo y luego decrece. Adicionalmente a la activación térmica, la presencia de temperatura puede además reducir la longitud media de los saltos. Esta reducción explica el incremento de la fuerza de fricción que domina el comportamiento del sistema a bajas temperaturas. Dichos efectos son claramente vistos en las figuras 2.5(b) y 2.5(c), donde además se presentan resultados para el caso del potencial regular (símbolos abiertos).

Debido al importante papel jugado por la temperatura es natural considerar en este momento los efectos combinados de fluctuaciones térmicas y desorden superficial en la respuesta del sistema. Las figuras 2.5 y 2.6 resumen los principales resultados. En la figura 2.5(a) mostramos una comparación de

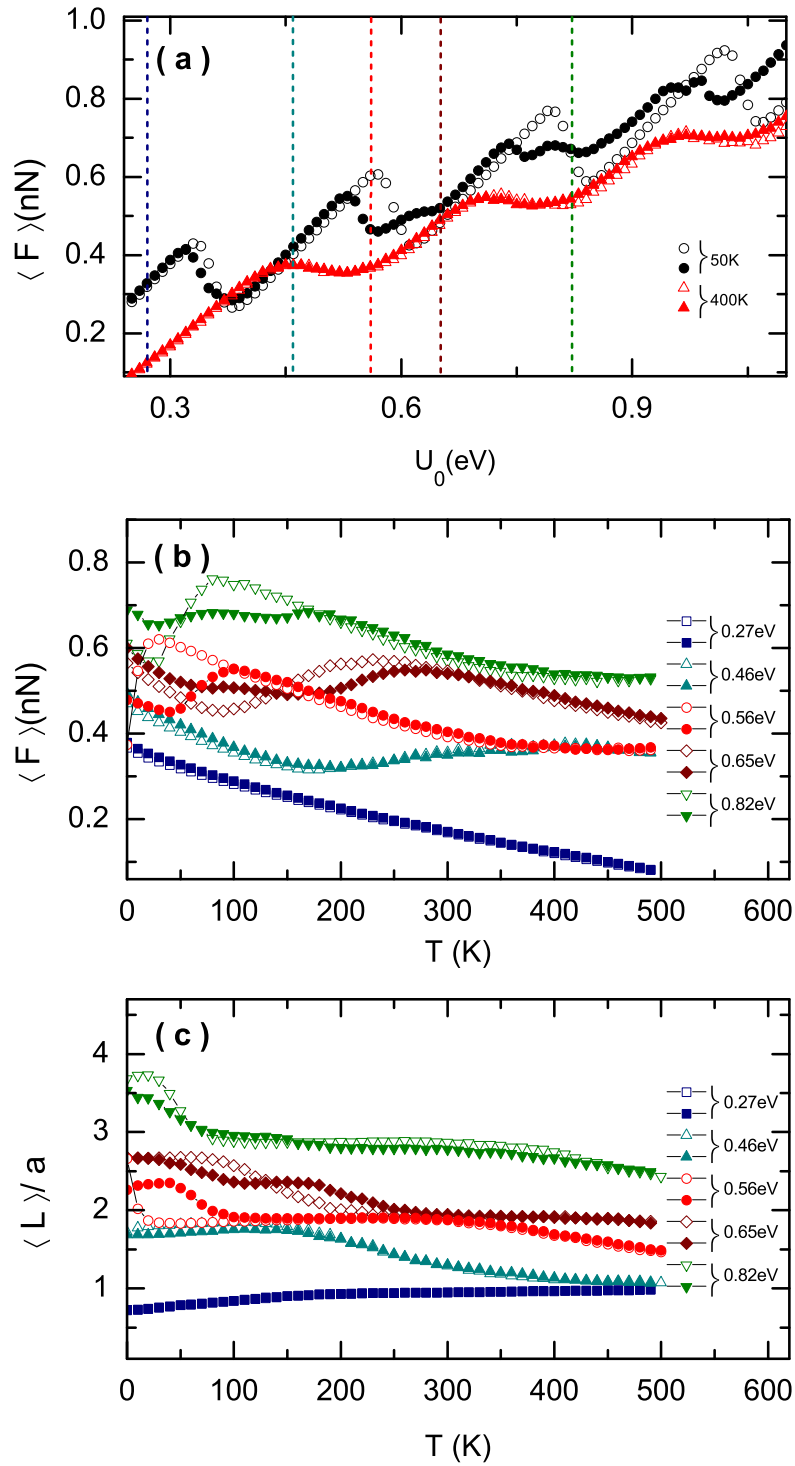


Figura 2.5: Comparación del efecto de desorden superficial para diferentes valores de T y U_0 . (a) $\langle F \rangle$ como función de U_0 para $T = 50$ y 400 K. (b) $\langle F \rangle$ en función de T y (c) $\langle L \rangle/a$ en función T para $U_0 = 0.27, 0.46, 0.56, 0.65$ y 0.82 eV.

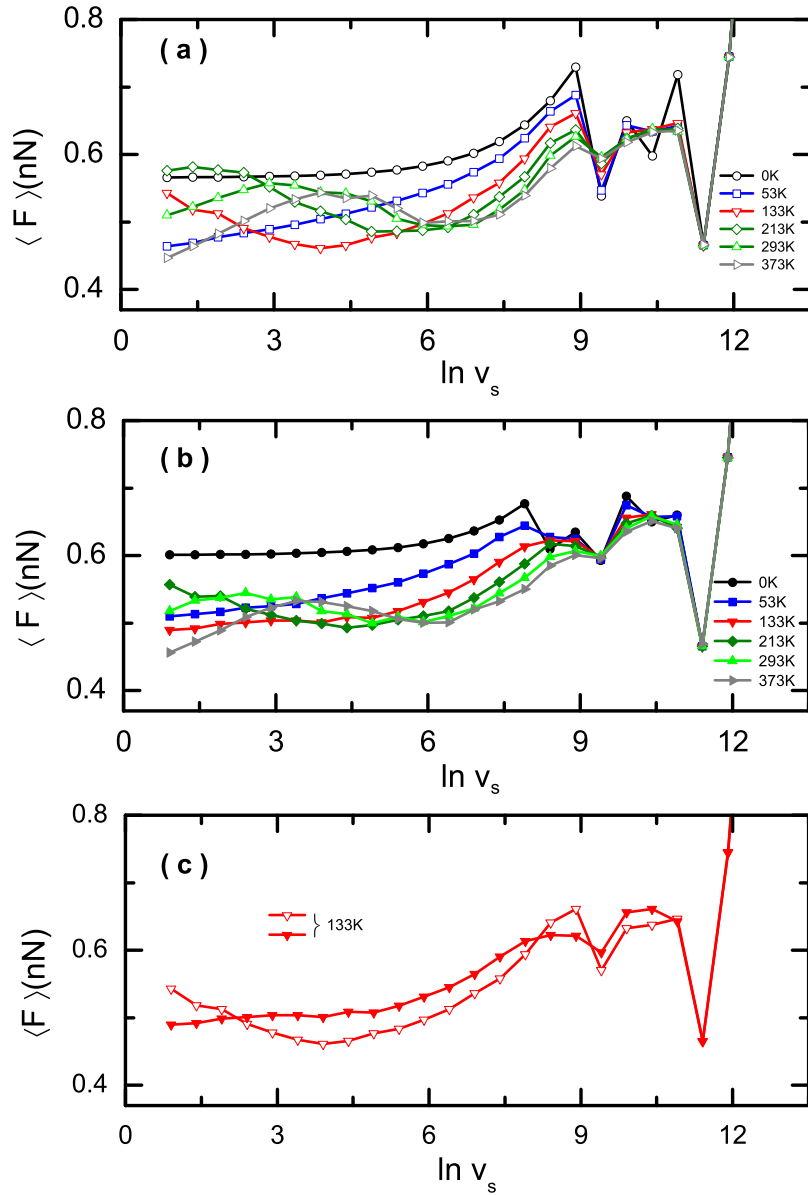


Figura 2.6: Curvas de fuerza de fricción en función de la velocidad para (a) $\epsilon = 0$ y (b) $\epsilon = 0.1$ y diferentes valores de T y para $U_0 = 0.65$ eV. La figura (c) compara el resultado para el caso regular y el desordenado a $T = 133$ K.

la curva de fuerza de fricción en función de la amplitud del potencial para el caso regular ($\varepsilon = 0$) y el caso irregular ($\varepsilon = 0,1$) a 50 y 400 K (para $T = 0$ K ver la figura 2.3(a)). La diferencia más importante entre las dos curvas se observa a pequeños valores de temperatura y cerca a los puntos de transición, o en valores grandes de la amplitud del potencial. Como se puede ver en las figuras la diferencia desaparece a altas temperaturas. Este efecto es estudiado en las figuras 2.5(b) y 2.5(c), donde calculamos la fuerza de fricción y la longitud media de los eventos de salto como una función de la temperatura del sistema para cinco valores diferentes de U_0 correspondientes a los cinco estados diferentes marcados en la figura 2.5(a).

Se observa que la inclusión de desorden *no modifica los dos principales efectos térmicos en competencia* ya reportados en la literatura, ver figuras 2.5(b) y 2.5(c): decrecimiento monótono de la fricción debido a la activación térmica sin modificación de la longitud media de salto, dominante a valores pequeños de U_0 o temperaturas altas, y el incremento de la fricción debido a la reducción de la longitud de salto, observada a bajas temperaturas y valores altos de U_0 . Esta reducción puede entenderse usando la imagen ‘stick-slip’ de la dinámica de la punta donde el perfil de potencial de la punta, el cual además depende de la posición relativa entre punta y soporte, cambia continuamente creando nuevos mínimos durante la etapa ‘stick’ del ciclo lo cual posibilita saltos más largos. El ruido térmico reduce el tiempo de la fase ‘stick’ cuando induce saltos activados térmicamente. Así, el perfil de potencial contiene un número menor de mínimos accesibles y la longitud media de salto es además reducida.

Como se espera, en cuanto a la inclusión de desorden se observa que fluctuaciones suficientemente fuertes pueden apantallar cualquier efecto inducido por el desorden. Además, hemos estudiado el efecto combinado de desorden y temperatura sobre la curva de fuerza de fricción frente a la velocidad del soporte. La figura 2.6 muestra ejemplos de la modificación de la curva de fuerza de fricción versus la velocidad debido al efecto combinado de desorden y temperatura. Podemos distinguir las tres regiones mostradas en la figura 2.2(a) y los dos principales efectos térmicos descritos líneas arriba. La figura 2.6 muestra además, en algunos casos, una reducción de la fuerza de fricción con la velocidad en la región de baja velocidad de la curva característica del sistema. Un resultado similar ha sido recientemente reportado por Barel y Urbakh.

2.4. Efecto del amortiguamiento

Los efectos térmicos han sido incluidos asumiendo la existencia de un baño térmico a una temperatura dada acoplada al sistema y satisfaciendo la relación de fluctuación-disipación. La disipación es controlada por el parámetro de

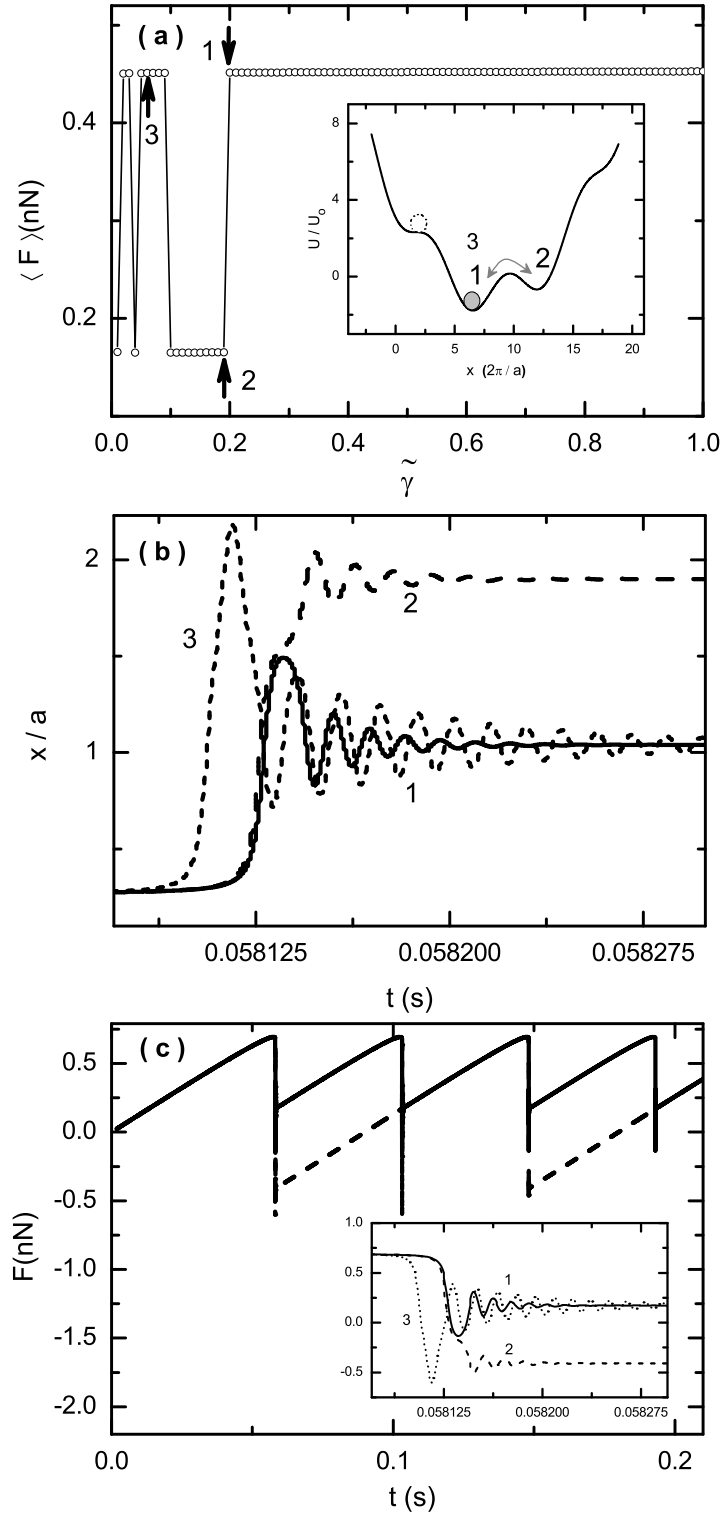


Figura 2.7: Figura (a) muestra $\langle F \rangle$ como función del amortiguamiento adimensional $\tilde{\gamma}$ ($\epsilon=0$, $T=0$, $U_0=0.31$). Las figuras (b) y (c) muestran la evolución temporal de la posición de la punta (b) y de la fuerza de fricción (c) para $\tilde{\gamma}=0.20$ (curva 1), $\tilde{\gamma}=0.19$ (curva 2) y $\tilde{\gamma}=0.06$ (curva 3).

amortiguamiento, el cual puede ser visto como una medida de la intensidad del acoplamiento del sistema al baño, el cual modela el efecto de todos los demás grados de libertad presentes en el sistema. La temperatura es un parámetro bien controlado. Sin embargo, determinar el valor correcto del amortiguamiento para la punta es un asunto más complejo. Así, es importante estudiar la dinámica del sistema para diferentes valores del amortiguamiento con el fin de verificar la robustez de los resultados contra cambios en este parámetro. El efecto del amortiguamiento ha sido estudiado en el contexto de robustez de la forma funcional de la dependencia de la fuerza de fricción con la velocidad y para estudiar el efecto de la flexibilidad de la punta sobre la dinámica 'stick-slip'

Respecto a los efectos del amortiguamiento, usualmente es definido un valor de amortiguamiento crítico arriba del cual las oscilaciones de la punta desaparecen (dinámica sobreamortiguada). En este caso todos los saltos deterministas tienen una longitud cercana a una constante de red. Existen resultados experimentales que indican que el amortiguamiento está abajo de este valor crítico, lo cual corresponde a una situación más compleja y mucho más rica desde el punto de vista dinámico. Se ha investigado primero en el caso regular el efecto del parámetro de amortiguamiento sobre la fuerza de fricción para valores de $\tilde{\gamma}$ cruzando el valor crítico. Después hemos estudiado como este comportamiento es afectado cuando se introducen efectos de desorden. Nuestro primer resultado, figura 2.7(a) muestra una serie de escalones en la curva de fuerza de fricción en función del amortiguamiento. Cerca a las discontinuidades un cambio pequeño en el amortiguamiento puede producir un cambio grande en la fuerza de fricción. Cada escalón en esta figura corresponde a un salto de longitud cercana a una o dos constantes de red, respectivamente (ver además recuadro de la figura). En el límite sobreamortiguado, únicamente la zona marcada con 1 es alcanzada. En valores menores del amortiguamiento, la punta puede alcanzar el sitio marcado como 2. Si el amortiguamiento es reducido, de nuevo la punta puede moverse entre los pozos 1 y 2, y entonces oscilar atrás hacia 1 donde es atrapada. Para un amortiguamiento menor, la punta oscila hacia atrás y adelante entre ambos mínimos antes de alcanzar un valor de equilibrio. Entonces, decreciendo el valor del amortiguamiento, se observan transiciones adicionales. Las figuras 2.7(b) y 2.7(c) muestran la evolución temporal de la posición y la fuerza de la punta para tres valores cercanos de amortiguamiento, dos de ellos a ambos lados de un punto de transición. Para otros valores de los parámetros (U_0 más grande) situaciones más complejas son encontradas. En esos casos la dinámica resulta de la 'interacción' entre un número mayor de mínimos que los mostrados en la figura 2.7.

Cuando se incluye desorden superficial y/o temperatura, se observa, como es esperado, que este comportamiento es fuertemente suavizado o incluso

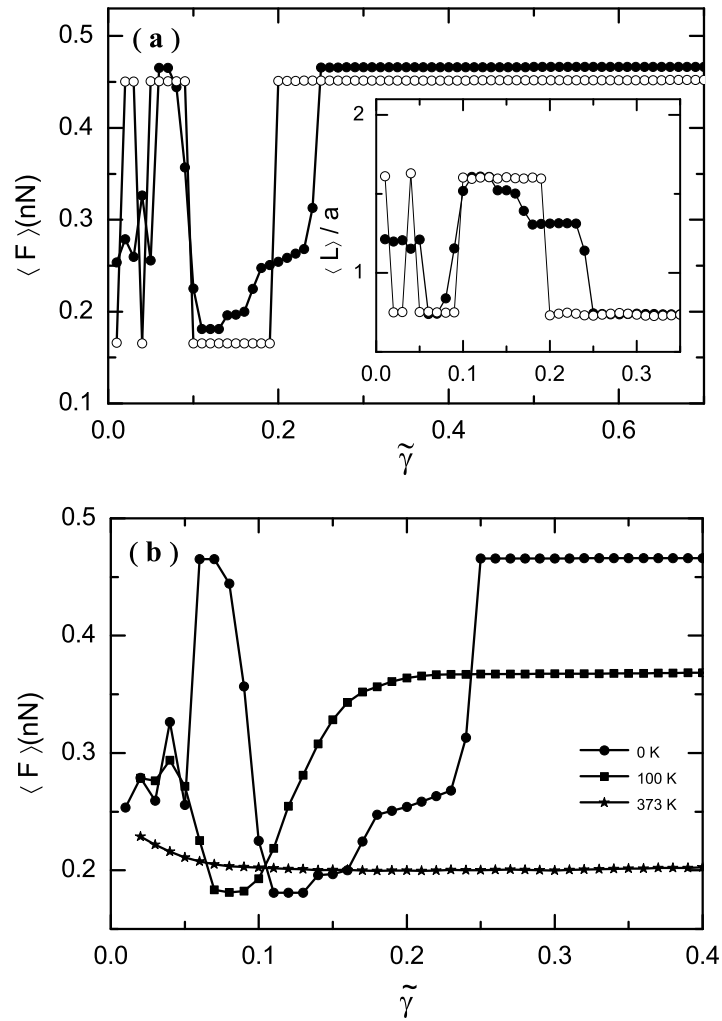


Figura 2.8: (a) Efectos de desorden superficial sobre la fuerza de fricción media y la longitud media de salto para diferentes valores del parámetro de amortiguamiento normalizado: $T = 0$ K, símbolos abiertos para $\epsilon = 0$ y sólidos para $\epsilon = 0.1$. (b) Efecto combinado de desorden superficial ($\epsilon = 0.1$) y temperatura ($T = 0, 100$ y 373 K) sobre la fuerza de fricción para diferentes valores del amortiguamiento normalizado. En ambos casos $U_0 = 0.31$ eV.

suprimido. La figura 2.8(b) muestra el cambio de la fuerza de fricción y la longitud media de salto como una función del amortiguamiento para un caso de desorden leve ($\varepsilon = 0,1$) y su comparación con la curva en el caso regular ($\varepsilon = 0$). La figura 2.8(b) muestra la fuerza de fricción como una función del amortiguamiento cuando ($\varepsilon = 0,1$) y para tres valores diferentes de temperatura.

2.5. Conclusiones y comentarios relevantes

Con el fin de investigar el efecto de desorden superficial sobre la fricción atómica se han hecho extensivas simulaciones numéricas con base en el modelo unidimensional de Prandtl-Tomlinson. Los resultados muestran el importante papel desempeñado por el desorden para algunos valores dados de los parámetros. En particular, el desorden es importante a bajas temperaturas. A temperaturas suficientemente altas las fluctuaciones térmicas son capaces de apantallar el efecto del desorden. Además, el desorden superficial es particularmente importante cerca a los puntos de transición dinámica y a valores altos de la amplitud del potencial de sustrato U_0 . Los puntos de transición dinámica están asociados a discontinuidades en el valor medio de la longitud de salto del régimen ‘stick-slip’. Así, la determinación de este valor medio ha mostrado ser muy útil con el fin de entender la respuesta dinámica del sistema.

El desorden en el sistema se ha aproximado mediante la inclusión de un segundo armónico inconmesurado dentro del potencial de interacción punta-superficie. El modelo modifica ligeramente las posiciones extremas y las alturas de las barreras respecto al potencial usual regular. Aunque tal modelo no corresponde a un modelo de desorden aleatorio, a escalas de longitudes cortas las diferencias entre ambos casos no son importantes. En cualquier caso, la ecuación (2.2) además representa el perfil de potencial en una dirección dada para una red cuasi-periódica.

Se han presentado resultados para valores moderados e intermedios del parámetro de desorden, $\varepsilon = 0, 0.1$ y 0.3 . Obviamente, el efecto es mucho más fuerte a valores más grandes de ε . Sin embargo tales potenciales representan una modificación fuerte con respecto al caso regular ($\varepsilon = 0$). Respecto al factor de conmesurabilidad η , se han encontrado resultados similares para otros valores de este parámetro.

Se ha enfocado la atención sobre la región ‘stick-slip’ de la curva del sistema de fuerza de fricción como función de la velocidad de arrastre del soporte. Más allá de esta región la curva no es afectada por el desorden o la temperatura como se muestra en las figuras 2.3(b), 2.4(b), 2.4(c) y 2.6. La región ‘stick-

slip' es dominada por la amplitud los diferentes 'stick-slips'. En el caso regular y a temperatura cero la dinámica es periódica y las transiciones entre los diferentes estados dinámicos definidos por $\langle L \rangle$, son abruptas. Ambos, desorden y temperatura producen una mezcla de saltos de diferentes longitudes. Así, como se muestra en las diferentes figuras, estos suavizan las curvas de fricción de una manera similar.

Una cuestión importante es el modelado de la punta y su interacción con el entorno. Esta interacción fija el valor del amortiguamiento en el sistema. Resultados experimentales han mostrado que valores aceptables del amortiguamiento adimensional están en las regiones de sobre amortiguado y del régimen moderado al del amortiguamiento alto. Como se ha visto, una correcta identificación del amortiguamiento experimentado por la punta es importante para entender la dinámica del sistema.

Respecto al acoplamiento de la punta al soporte móvil, el modelo de Prandtl-Tomlinson aproxima esta interacción en la forma más simple, un acoplamiento armónico. Sin embargo, recientes trabajos los cuales usan otros esquemas de acoplamiento, muestra que para algunos valores de los parámetros la respuesta dinámica depende del modelo. La elasticidad de la punta ha sido recientemente estudiada por ejemplo usando un modelo de dos masas y dos resortes. Creemos que los efectos de desorden en este esquema más complejo serán similares a los reportados aquí.

Capítulo 3

Fricción sobre superficies con defectos

Se presenta un estudio teórico del efecto de defectos superficiales sobre la fricción atómica en el régimen dinámico de 'stick-slip' en un modelo minimalista. El estudio se enfoca en como la presencia de defectos y temperatura cambian las propiedades promedio del sistema. Se han identificado dos mecanismos principales los cuales modifican la fuerza de fricción media del sistema cuando se consideran defectos. Como es de esperarse, los defectos cambian el perfil de potencial localmente y así afectan la fuerza de fricción. Pero la presencia de defectos cambia además la función de distribución de probabilidad de la longitud de salto de la punta y así la fuerza de fricción media. Se corroboran ambos efectos para diferentes valores de temperatura, carga externa, velocidad del soporte y amortiguamiento. Además se muestra una comparación de los efectos de superficiales defectos y desorden superficial sobre la dinámica del sistema.

Como se ha mostrado en el capítulo 2 de este memoria, pequeñas incertidumbres en el potencial efectivo de interacción entre una punta de un microscopio de fuerza de fricción (FFM, por sus siglas en inglés) y una superficie puede producir cambios fuertes en el comportamiento friccional de la punta. Otros resultados han mostrado que otras clases de imperfecciones en el potencial de sustrato modifican además el comportamiento friccional en la escala atómica. Reguzzoni *et al.* estudiaron la fricción en el deslizamiento de mono capa de xenón sobre un sustrato de cobre. En dicho estudio se encontró que el inicio del evento de salto de la monocapa es afectado fuertemente por la presencia de defectos tipo vacancias dentro de la mono capa.

Hölscher *et al.* analizaron la dependencia de la fuerza de fricción con la carga en escalones superficiales a escala atómica.

Con el fin de caracterizar mejor la fricción a escala atómica bajo potenciales superficiales realistas presentamos resultados en este capítulo para el efecto de defectos superficiales sobre la fricción atómica y su interacción con los efectos térmicos. Por defectos superficiales nos referimos a moléculas absorbidas, vacancias o inclusiones de átomos atractivos o repulsivos dentro de la red perfecta. Se usará un modelo minimalista el cual se enfoca sobre los grados de libertad más relevantes y enfatiza la naturaleza no lineal de la dinámica de la fricción. Consideramos el caso uni-dimensional y nos enfocaremos en la región 'stick-slip' de la curva de fuerza de fricción en función la velocidad de arrastre del soporte. El mismo problema ha sido estudiado previamente por Tshiprut *et al.* Presentamos resultados para el valor medio de la fuerza de fricción y la longitud de salto, y para las funciones de distribución de probabilidad de la longitud de salto (PDF, por sus siglas en inglés) para un rango de valores de la amplitud del potencial de corrugación, densidad de defectos, temperatura y amortiguamiento. Se presentan resultados para cuatro tipos diferentes de defectos. Los resultados indican que la presencia de defectos puede modificar fuertemente el comportamiento friccional en la escala atómica. Los cambios observados en la fuerza de fricción resultan de cambios locales del perfil del potencial, lo cual en muchos casos produce además cambios significativos en las PDF de las longitudes de salto. Se compararan nuestros resultados con el caso libre de defectos y se evaluará como la inclusión de defectos modifica localmente la longitud de salto que la punta realiza. Para finalizar, se hará una detallada comparación de los resultados para el desorden superficial y defectos superficiales. Además, observamos que el efecto de desorden superficial sobre las cantidades promedio es apantallado a fluctuaciones térmicas suficientemente fuertes. Por el contrario, para el problema de defectos superficiales encontramos efectos significativos aún a temperaturas altas.

3.1. El modelo

Estudiamos un modelo generalizado de Prandtl-Tomlinson el cual incluye efectos térmicos.

$$M \frac{d^2x}{dt^2} + M\gamma \frac{dx}{dt} + \frac{\partial U(R, x)}{\partial x} = \xi(t), \quad (3.1)$$

$$U(R, x) = \frac{k}{2} [R(t) - x]^2 + V(x).$$

Aquí como en el capítulo 2, modelamos la punta como una partícula arrastrada por un muelle elástico sobre una un potencial de sustrato uni-dimensional. $U(R, x)$ describe el potencial de interacción efectivo de la punta el cual incluye

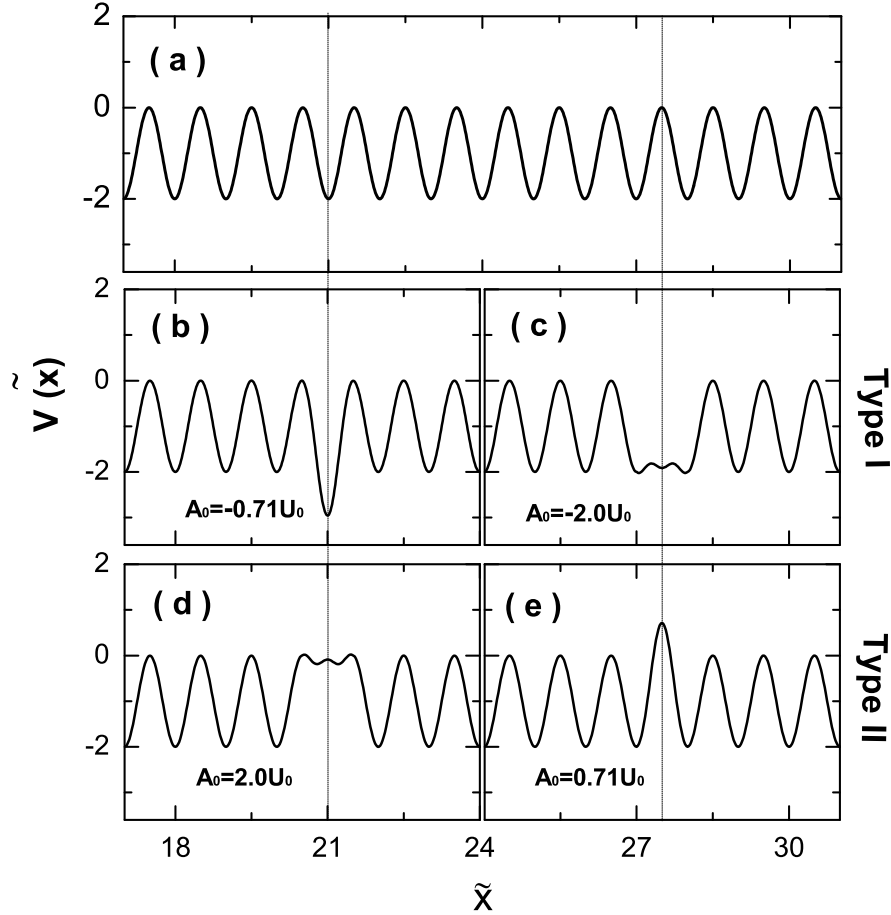


Figura 3.1: Potencial punta-superficie $V(\tilde{x})/U_0$ para (a) red perfecta, (b) red con defectos tipo I en los mínimos, (c) red con defectos tipo I en los máximos, (d) red con defectos tipo II en los mínimos y (e) red con defectos tipo II en los máximos.

el acoplamiento elástico de la punta con un soporte móvil a velocidad constante v_s ($R_s(t) = R_0 + v_s t$), y la interacción punta-sustrato $V(x)$. De igual manera, M y x son la masa efectiva y la posición lateral de la punta y k la constante elástica efectiva de muelle. ξ es el término de ruido aleatorio el cual satisface la relación de fluctuación-disipación $\langle \xi(t)\xi(t) \rangle = 2M\gamma k_B T \delta(t-t)$ con γ el coeficiente de fricción microscópica y k_B la constante de Boltzmann.

Modelamos los defectos superficiales por medio de la inclusión de términos gaussianos dentro del potencial de interacción punta-superficie estándar

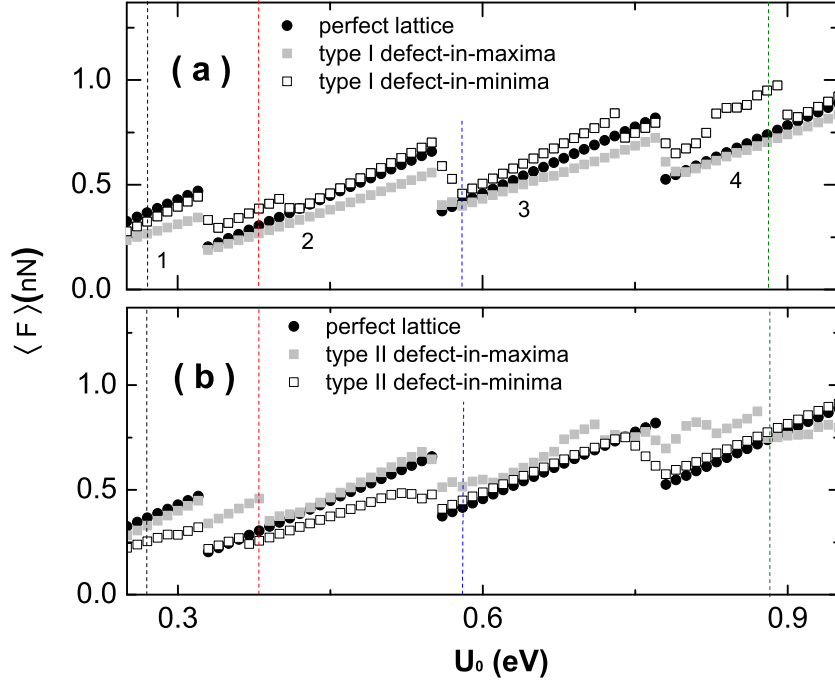


Figura 3.2: Fuerza de fricción promedio frente a la amplitud del potencial de corrugación U_0 en la región de bajas velocidades ($v_s = 10$ nm/s). $T = 0$ y $\gamma = 10^5$ s $^{-1}$. (a) Resultados para red libre de defectos (círculos sólidos), red con defectos tipo I en los máximos (cuadrados sólidos), y defectos tipo I en los mínimos (cuadrados vacíos). Resultados para la red libre de defectos (círculos sólidos), red con defectos tipo II en los máximos (cuadrados vacíos) y red con defectos tipo II en los mínimos (cuadrados sólidos). La densidad de los defectos es $d = 30\%$.

$$V(x) = -U_0 \left[1,0 + \cos \left(\frac{2\pi}{a} x \right) \right] + \sum_j A_0 e^{-\frac{(x-x_j)^2}{2\sigma^2}}. \quad (3.2)$$

A_0 da la amplitud del potencial de defecto y σ es su amplitud. a y U_0 , como de costumbre, son el espaciado de red y la amplitud del potencial superficial libre de defectos, respectivamente.

Se muestran resultados más adelante para las cuatro clases de defectos mostradas en la figura 3.1(b)- 3.1(e). El panel (a) muestra el perfil de potencial para una red perfecta. Se modela la inclusión de átomos de diferentes naturalezas introduciendo términos gaussianos localizados de forma aleatoria en los mínimos ($x_j = na$) de lo que sería la red perfecta (ver la figura 3.1(b) donde

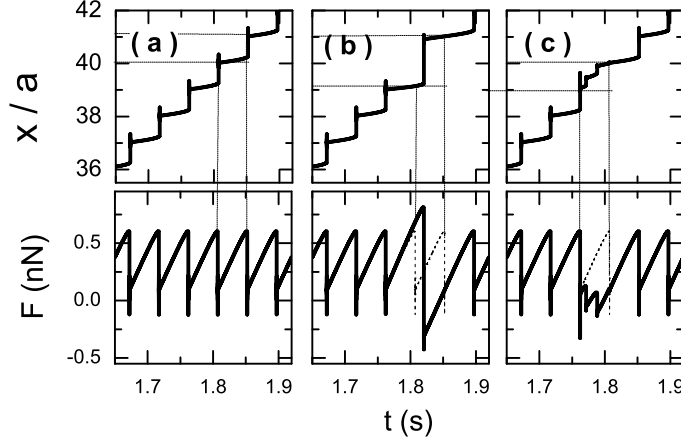


Figura 3.3: (a)-(c) Efecto local sobre la posición y fuerza instantánea de la punta debido a la inclusión de defectos para $U_0 = 0.27$ eV. La densidad de defectos $d = 30\%$, $T = 0$ y $\gamma = 10^5$ s $^{-1}$. (a) Red perfecta, (b) red con defectos tipo I en mínimos, (c) red con defectos tipo I máximos.

$A_0 = -0,71U_0$ y $\sigma = 0,2a$). La ausencia de átomos en el sustrato es modelada introduciendo términos gaussianos localizados aleatoriamente en los máximos [$x_j = (2n + 1)a/2$] de la red (ver figura 3.1(c) donde $A_0 = -2,0U_0$ y $\sigma = 0,2a$). La figura 3.1(d) es para el caso de defectos localizados en los mínimos con $A_0 = +2,0U_0$ y $\sigma = 0,2a$ y la figura 3.1(e) es para defectos localizados en los máximos con $A_0 = +0,71U_0$ y $\sigma = 0,2a$. Para las dos primeras clases de defectos figuras 3.1(b)- 3.1(c), $A_0 < 0$ y nos referiremos a ellos como defectos de tipo I. Para los dos últimos casos, figuras 3.1(d)- 3.1(e), $A_0 > 0$ y nos referiremos a ellos como defectos de tipo II.

Para obtener ecuaciones adimensionales, la energía puede ser medida en unidades de la amplitud de corrugación U_0 , el espacio en unidades del espaciado de red ($\tilde{x} = 2\pi x/a$) y el tiempo en unidades de la frecuencia natural de oscilación de la punta en el fondo del potencial superficial ($\tau = \omega_p t$ con $\omega_p = 2\pi\sqrt{U_0/Ma^2}$). Entonces $\tilde{\gamma} = \gamma/\omega_p$, $\tilde{k} = 1/\Theta = ka^2/(4\pi^2U_0)$ y $\tilde{v}_s = v_s\sqrt{M/U_0}$ son el amortiguamiento, la constante elástica de muelle y la velocidad sin dimensiones, respectivamente. Algunos de nuestros resultados se muestran como una función de U_0 . De las relaciones anteriores podemos ver que un cambio U_0 produce un cambio en el amortiguamiento y velocidad adimensional del sistema.

Se han realizado simulaciones numéricas detalladas de la dinámica del sistema para diferentes valores de los parámetros. Se presentan resultados para

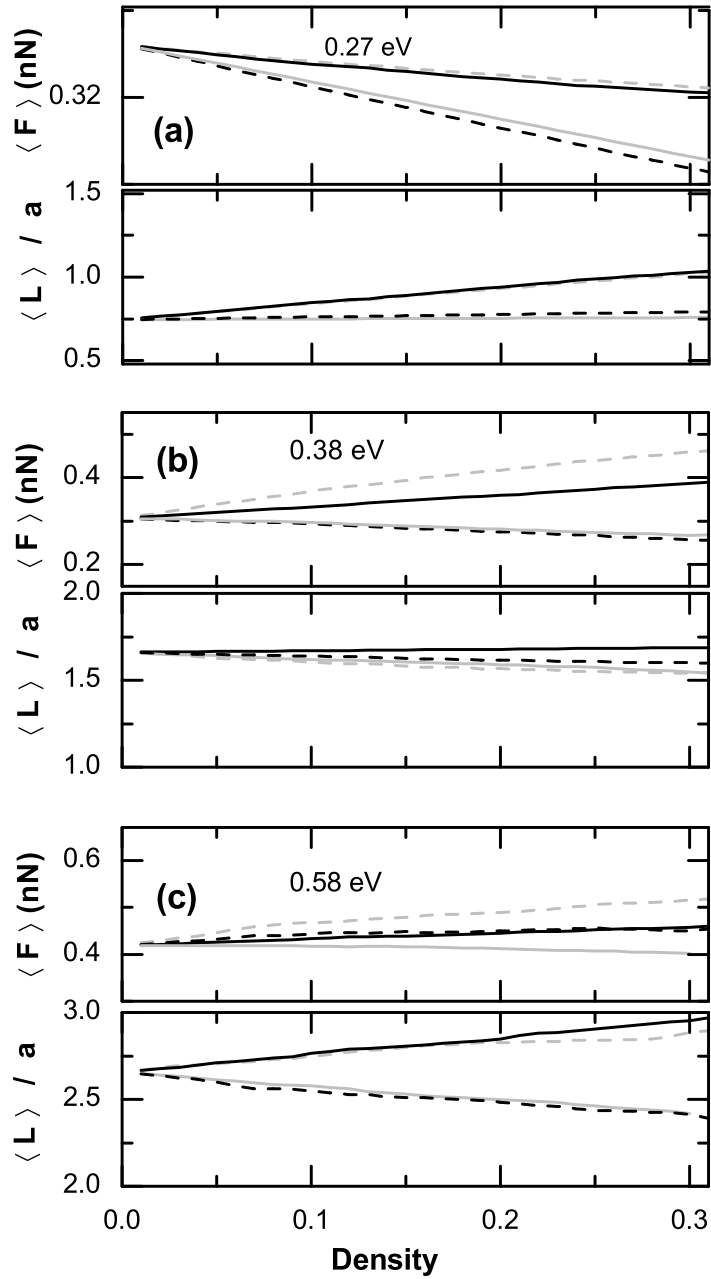


Figura 3.4: Fuerza de fricción promedio y longitud promedio de salto frente a la densidad de defectos d centrados en los mínimos (gris) o en máximos (negro). Defectos tipo I se muestran en línea continua y los defectos tipo II por líneas a trozos. Mostramos resultados para $U_0 = 0.27, 0.38$ y 0.58 eV. $T = 0$ y $v_s = 10$ nm/s.

la fuerza de fricción $\langle F \rangle$, con $F(t) = k[R(t) - x(t)]$, la longitud media de salto $\langle L \rangle$ y las PDF de la longitud de salto. Aquí como en el capítulo 2, hemos usado los valores $M = 5,0 \times 10^{-11} \text{Kg}$, $a = 0,45 \text{nm}$, $k = 1,5 \text{N/m}$, $\gamma = 10^5 \text{s}^{-1}$ (excepto en sección final donde permitimos que el amortiguamiento cambie) y U_0 en el rango 0.2eV a 1.2eV (entonces $\tilde{\gamma}$ va desde 0.3 a 0.1 y Θ desde 4 a 25). Para v_s hemos normalmente usado 10nm/s. Nuestras simulaciones fueron realizadas usando un método estocástico Runge-Kutta con un paso de tiempo adimensional de 0.01. Todos los promedios fueron calculados después de deslizamientos de la punta equivalentes a 2000 constantes de red. Una evolución de esta longitud permite obtener resultados de las cantidades promedio con una estadística fidedigna. Además, mostraremos resultado para las funciones de distribución de probabilidad de las longitudes de los saltos.

3.2. Defectos superficiales sin temperatura

Aquí consideramos el efecto de defectos superficiales en la dinámica determinista del sistema a $T = 0 \text{K}$. Nos enfocamos en la región 'stick-slip' de la curva característica de fuerza frente a la velocidad. El comportamiento bien conocido de la fuerza de fricción como una función de la amplitud del potencial para la red libre de defectos es presentada en la figura 3.2 (círculos sólidos). Ahí, la fricción ha sido calculada en la región de baja velocidad ($v_s = 10 \text{ nm/s}^{-1}$) con U_0 variando desde 0.25 a 1.20 eV. Una serie de discontinuidades puede ser vista. Estas marcan transiciones entre diferentes estados dinámicos caracterizados por un valor medio bien definido de la longitud de los eventos de salto. Las regiones numeradas como 1, 2, 3 y 4 en la figura corresponden, respectivamente, a regiones caracterizadas aproximadamente por saltos de una, dos, tres y cuatro constantes de red. Los valores del parámetro normalizado Θ en las primeras cuatro regiones son $1,0 < \Theta_1 \leq 6,66 \leq \Theta_2 \leq 11,45 \leq \Theta_3 \leq 16,03 \leq \Theta_4 \leq 20,61$. Para valores de $\Theta < \Theta_1$, la punta desliza suavemente y los eventos 'stick-slip' no aparecen.

La figura 3.2 además presenta los resultados para defectos superficiales con una densidad $d = 30 \%$. Como se espera, en general la presencia de defectos tipo I en los mínimos del potencial o defectos de tipo II en los máximos del potencial incrementan la fricción. Por el contrario, la supresión de los máximo del potencial, es decir la introducción de defectos de tipo II en los máximos del potencial o defectos de tipo I en los máximos del potencial, decrecen la fricción. Así, un sistema con ambos tipos de defectos experimentará un cierto balance de ambos efectos. Sin embargo, la dinámica del sistema es mucho más compleja y este no es siempre el caso. Para defectos en los mínimos y de tipo I, por ejemplo, es fácil ver la presencia de dos efectos en competencia: un potencial profundo

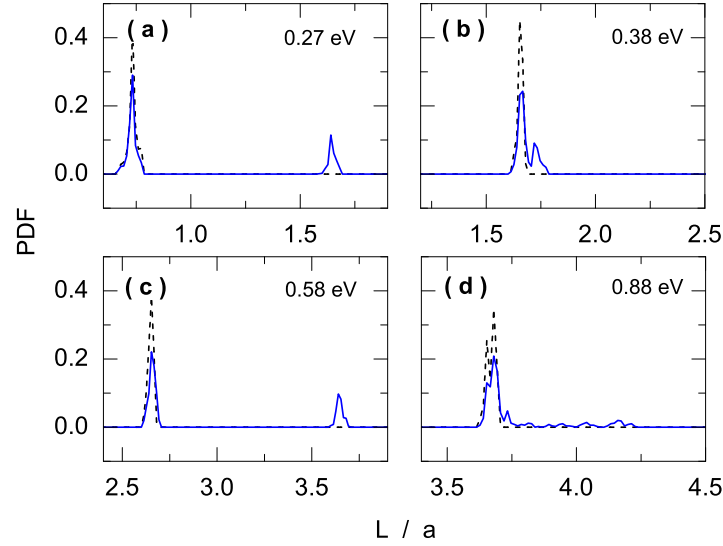


Figura 3.5: Funciones de densidad de probabilidad (PDF) de la longitud de salto para la red perfecta (línea negra a trozos) y la red con defectos en mínimos (densidad $d = 30\%$, línea sólida azul) pat $T = 0$ K y (a) $U_0 = 0.27$ eV, (b) $U_0 = 0.38$ eV, (c) $U_0 = 0.58$ eV y (d) $U_0 = 0.88$ eV.

causa una etapa 'stick' más larga y entonces una fricción grande, pero esto puede causar además saltos más largos, lo cual reduce la fricción. Dependiendo de los valores de los parámetros, el primero o el segundo mecanismo es más importante. Además, cerca a los puntos de transición los efectos de los defectos superficiales son difíciles de predecir. En adición, cambios significativos son observados para valores grandes del potencial U_0 . Ahí, el amortiguamiento es más pequeño y la dinámica es más sensible a cambios pequeños en el potencial de sustrato.

Las figuras 3.3(a)- 3.3(c) muestran el efecto de los defectos superficiales sobre la posición instantánea de la punta (parte superior) y la fricción (parte inferior). La figura 3.3(a) corresponde al situación de un potencial sinusoidal perfecto. Este caso se caracteriza por una dinámica regular de la punta con una longitud de salto característica y una fuerza de fricción periódica. La inclusión de defectos de tipo I en los mínimos del potencial, figura 3.3(b), produce un cambio significativo en la longitudes de salto y fuerzas de fricción. Finalmente, defectos de tipo I en los máximos 3.3(c), produce una fuerte reducción de la longitud de salto y reducción de la fase 'stick'. Se ha verificado que, como se espera, tal reducción es completa si removemos totalmente el máximo de potencial.

Las figuras 3.2 y 3.3 fueron calculadas para una densidad de 30% de defectos. En la figura 3.4 estudiamos el valor de la fuerza de fricción media y la longitud de salto media como una función de la densidad de defectos (líneas sólidas son para defectos del tipo I y las líneas discontinuas para los del tipo II) para tres valores de la amplitud del potencial $U_0 = 0.27, 0.38$ y 0.58 eV (marcados en la figura 3.2). Se observa una modificación significativa de la fuerza de fricción. Como puede ser visto en la figura, este cambio es algunas veces asociado con un importante cambio de la longitud media de salto, y otras veces es debido a la modificación del perfil de potencial sin cambio en $\langle L \rangle$. La figura 3.4 además muestra que la fuerza de fricción la longitud de salto cambia linealmente con la densidad de defectos. Por razones computacionales, en lo que sigue se mostraran resultados para una densidad de defectos de $d = 30\%$. Con el objeto de obtener una mejor comprensión de los resultados mostrados en la figura 3.4, se han calculado las PDF de las longitudes de salto a diferentes valores de U_0 en la figura 3.5 para $d = 30\%$. Se muestran resultados para los casos libre de defectos y con defectos de tipo I en los mínimos del potencial. Los otros tipos de defectos pueden ser entendidos en una forma similar. Para $U_0 = 0.27$ eV (figura 3.4(a)), para el caso libre de defectos se muestra un único pico con $\langle L \rangle$ cerca a uno (línea negra discontinua en la figura 3.5(a)). Para la red con defectos, la PDF de la longitud de salto (línea azul) presenta modificaciones significativas. Ahora se observa un segundo pico en la distribución, localizada cerca a $L/a = 1.65$, y un decrecimiento del pico original, localizado en $L/a = 0.73$. Así, la longitud promedio de salto se incrementa y la fuerza de fricción se reduce. Densidades más grandes producen un incremento adicional del segundo pico y una consecuente reducción del primero.

Para $U_0 = 0.38$ eV la longitud media de salto es $L/a \simeq 1.65$ para todas las densidades de defectos estudiadas, figura 3.4(b). Las correspondientes PDFs se modifican ligeramente como se ve en la figura 3.5(b). Sin embargo, se observa un importante incremento de la fuerza de fricción lo cual en este caso atribuye al incremento en la barreras de potencial asociadas con los defectos.

En el tercer caso, $U_0 = 0.58$ eV, la figura 3.4(c), observamos ambos efectos: una importante modificación de la PDF de la longitud de salto con un incremento del valor de la longitud media de salto y además un incremento en la fuerza de fricción.

Finalmente, en el último caso, se muestra en la figura 3.5(d), corresponde a un valor de amortiguamiento normalizado pequeño, donde la dinámica de la punta es diferente. A valores bajos del amortiguamiento normalizado, existen oscilaciones de la punta entre los pozos accesibles. Este efecto introduce cambios adicionales en la fuerza de fricción y en la longitud de salto. Esos dos efectos combinados, defectos y un valor bajo de amortiguamiento normaliza-

do, producen una longitud de salto ligeramente modificada pero un cambio significativo en la fuerza de fricción.

3.3. Defectos superficiales con temperatura

En esta sección presentaremos resultados sobre el efecto combinado de defectos superficiales y temperatura sobre la fricción atómica del sistema. Resultados experimentales y teóricos han mostrado que los efectos térmicos son fundamentales para entender la fricción a esta escala. Estudios previos, han mostrado que el principal efecto de la temperatura es una reducción de la fuerza de fricción en la región 'stick-slip'. Esta reducción ha sido observada a altas temperaturas y se explica en términos de saltos de la punta activados térmicamente. Recientemente, se ha observado además que, a bajas temperaturas, fluctuaciones térmicas pueden incrementar la fuerza de fricción, la cual alcanza un máximo y luego decrece. Este efecto se entiende en términos de una reducción de la longitud media de los eventos de salto, efecto que domina a bajas temperaturas.

Debido al papel importante desempeñado por la temperatura es natural considerar también el efecto combinado de fluctuaciones térmicas y defectos superficiales en la respuesta del sistema. Las figuras 3.6-3.9 resumen los principales resultados. En la figura 3.6(c) comparamos, a $T = 0, 50$ y 300 K, la fuerza de fricción promedio en función de la amplitud del potencial U_0 para la red libre de defectos (símbolos abiertos) y para la red de defectos tipo I en los mínimos. En la figura 3.6(b) mostramos la misma comparación para el caso de defectos tipo I en los máximos. Diferencias son claramente visibles en todo el rango de temperaturas estudiado. Este efecto es estudiado además en la figura 3.7 donde mostramos la fuerza de fricción promedio $\langle F \rangle$ y la longitud media de salto $\langle L \rangle$ como una función de la temperatura del sistema para cuatro valores diferentes de U_0 correspondientes a los cuatro estados dinámicos diferentes marcados en la figura 3.2.

La inclusión de defectos superficiales no modifica la competencia de los dos principales efectos térmicos ya reportada en la literatura. Los regímenes de U_0 bajos y altas temperaturas son dominados por un decrecimiento monótono en la fricción debido a la activación térmica sin la modificación de la longitud media de salto. A bajas temperaturas y valores altos de U_0 , la fricción incrementa debido a la reducción de la longitud media de salto. Sin embargo, se observa que a una temperatura dada la fuerza de fricción, para el caso de defectos de tipo I en los mínimos, es más grande que para el caso libre de defectos el cual a su vez es además más grande que para el caso de defectos de tipo I en los máximos de la red.

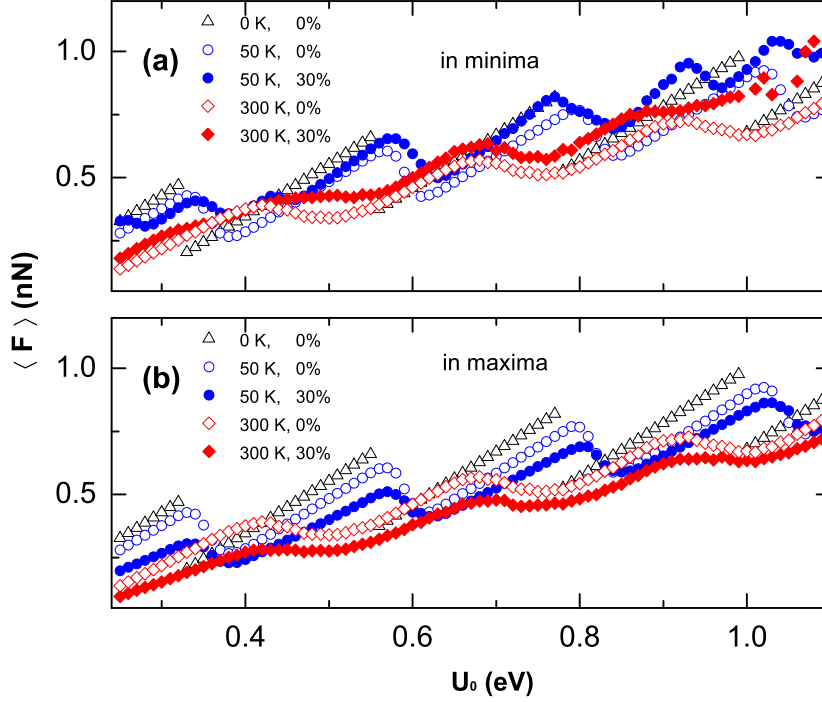


Figura 3.6: Fuerza de fricción frente a la amplitud del potencial de corrugación U_0 para $T = 0, 50$ y 300 K. (a) Caso con defectos tipo I en lo mínimos y (b) defectos tipo I en los máximos. Los símbolos abiertos son para la red libre de defectos y los sólidos para el caso con defectos. En todos los casos $v_s = 10$ nm/s.

En la figura 3.8 se muestra el cambio en las funciones de distribución de probabilidad por el efecto combinado de defectos y temperatura. Se presentan resultados para el caso de defectos tipo I en los mínimos. La figura muestra los resultados para los mismos valores U_0 usados en la figura 3.5 pero ahora a cuatro valores diferentes temperatura. En el primer caso ($U_0 = 0.27$ eV), la figura 3.8(a), la temperatura suprime el segundo pico de las PDF. En este caso la temperatura afecta más importantemente el caso libre de defectos y desplaza la posición de los picos alejándolos entre sí. Para $U_0 = 0.38$ eV, figura 3.8(b), la temperatura activa un segundo pico cerca a $\langle L \rangle = 1$. Cuando la temperatura se incrementa el pico original decrece y desaparece para caso libre de defectos. Para $U_0 = 0.58$ eV, figura 3.8(c), a temperatura $T = 0$ el pico principal es observado cerca a $\langle L \rangle = 3$. A temperaturas más altas observamos primero la aparición de un segundo pico cerca a $\langle L \rangle = 2$, el cual llega a ser el más importante, y luego un tercer pico cerca a $\langle L \rangle = 1$. A $U_0 = 0.88$ eV, figura 3.8(d),

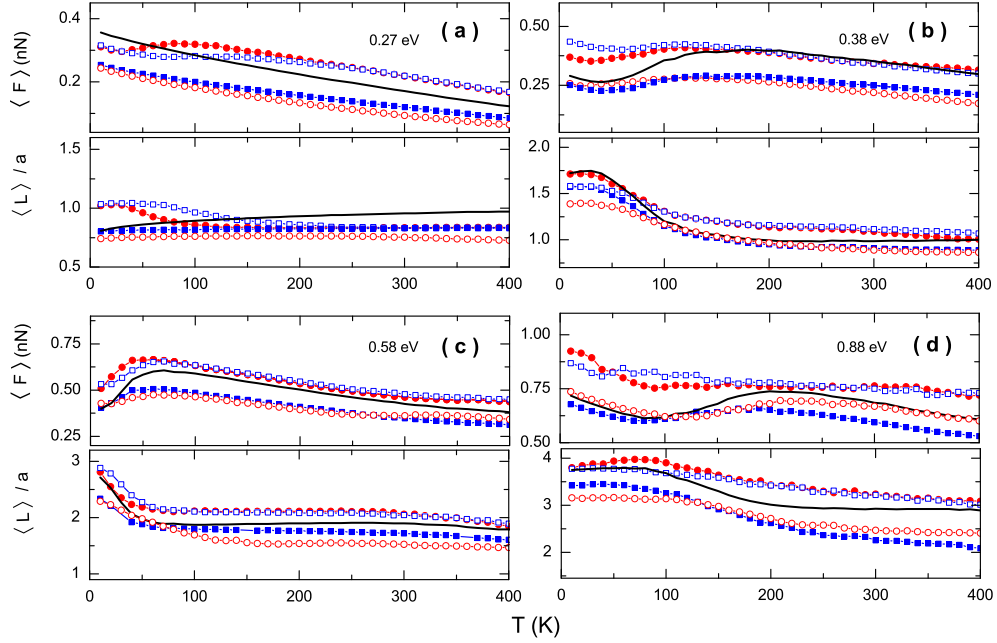


Figura 3.7: Valores promedio de la fuerza de fricción y la longitud de salto frente a la temperatura para diferentes valores de la amplitud de corrugación U_0 para los casos de defectos en los mínimos, defectos en los máximos y el caso de red perfecta (línea negra continua). Defectos tipo I en mínimos (círculos sólidos), defectos tipo I en máximos (cuadrados sólidos), defectos tipo II en mínimos (círculos abiertos) y defectos tipo II en máximos (cuadrados abiertos). $U_0 = 0.27, 0.38, 0.58$ y 0.88 eV; paneles (a)-(d) respectivamente. Aquí también $v_s = 10$ nm/s.

el amortiguamiento normalizado es más pequeño y la dinámica es más compleja y oscilaciones entre pozos adyacentes son posibles.

Una importante consecuencia de las figuras 3.7 y 3.8 es que aunque las PDFs para las redes con y sin defectos puede ser completamente similar (especialmente a T bajos) la fuerza de fricción media es muy diferente debido a la reducción de la barrera efectiva del sistema.

Finalmente, se ha estudiado de nuevo la dependencia de la fuerza de fricción y la longitud media de salto como una función de la densidad de defectos en la superficie. En la figura 3.4 mostramos los resultados el caso de temperatura cero. Ahora, en la figura 3.9 presentamos resultados similares para $T = 100$ y 300 K. Como se puede ver de las figuras a todas las temperaturas, la fuerza de fricción media y la longitud media de salto depende casi linealmente de la densidad de defectos para el rango estudiado.

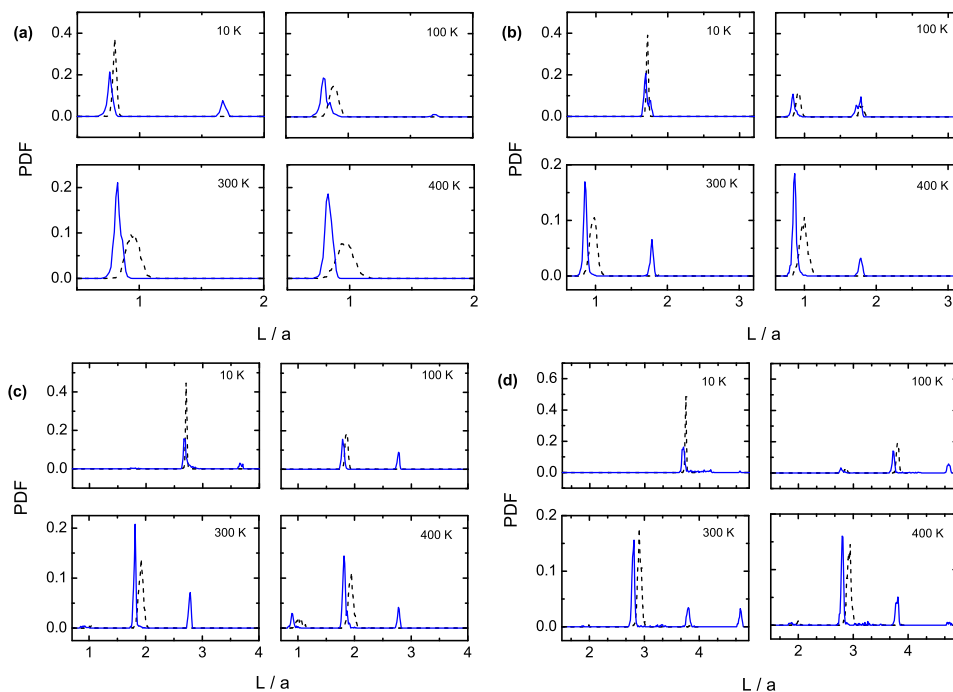


Figura 3.8: PDF de la longitud de salto para la red libre de defectos (línea negra a trozos) y la red con defectos tipo I en los mínimos (línea azul) para (a) $U_0 = 0.27$, (b) $U_0 = 0.38$, (c) $U_0 = 0.58$ y (d) $U_0 = 0.88$ eV. Para cada valor de potencial se muestra PDF para $T = 10, 100, 300$ y 400 K.

3.4. Efecto del amortiguamiento

Como hemos comentado, el efecto del acoplamiento del sistema a todos los restantes grados de libertad no considerados explícitamente dentro del modelo es incorporados asumiendo la existencia de un baño de calor a una temperatura dada y satisfaciendo la relación de fluctuación- disipación. La disipación asociada con este acoplamiento es controlada el parámetro de amortiguamiento, con la temperatura siendo un parámetro bien controlado. Sin embargo, es de valor notar que determinación del valor correcto del amortiguamiento efectivo el sistema punta-superficie es un asunto más complejo y difícil. Así, es importante estudiar la dinámica del sistema para diferentes valores del amortiguamiento con el fin de verificar la robustez de los resultados contra cambios es este importante parámetro de la dinámica del sistema.

Un valor crítico para el parámetro de amortiguamiento es usualmente definido arriba del cual las oscilaciones de la punta desaparecen (dinámica sobreamortiguada). En este caso todos los saltos deterministas tienen longitudes

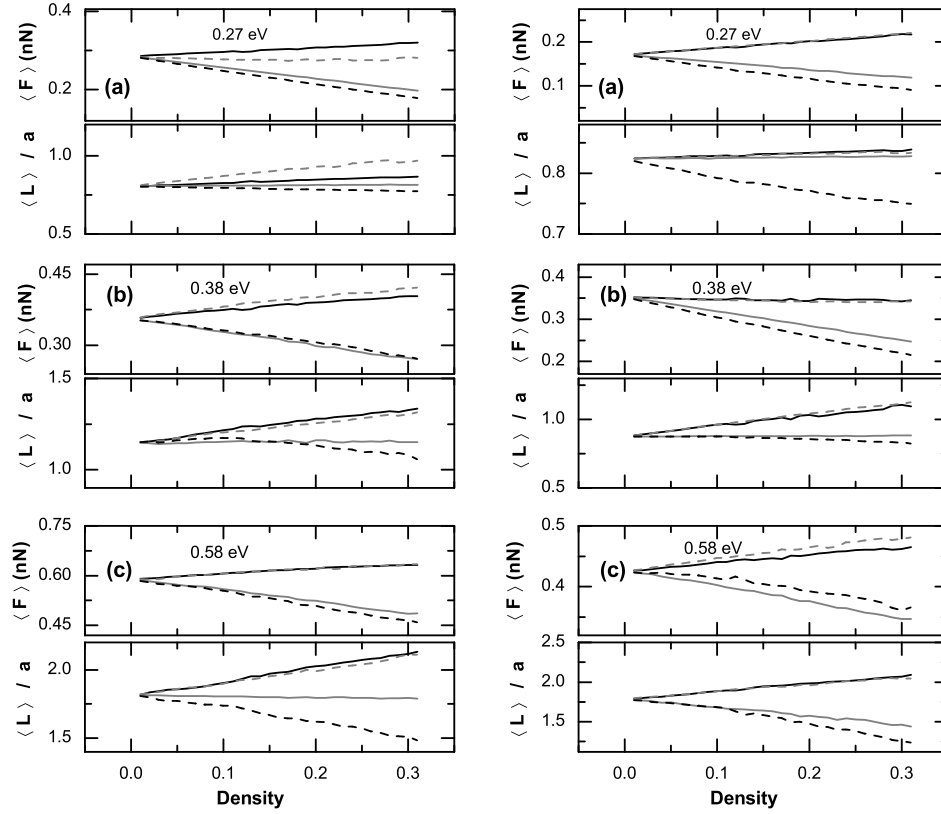


Figura 3.9: Fuerza de fricción promedio y longitud media de los saltos frente a la densidad de defectos centrados en los mínimos (gris) o en los máximos (negro). Resultados para defectos tipo I se muestran en línea continua y para los de tipo II por líneas a trozos. Mostramos resultados para $U_0 = 0.27, 0.38, 0.58$ para $v_s = 10$ nm/s y $T = 100$ K (izquierda) y 300 K (derecha).

cercanas a una constante de red. Sin embargo, existe evidencia experimental la cual indica que el amortiguamiento del sistema está abajo de este valor crítico. Se estudia primero en el caso regular el efecto del amortiguamiento sobre la fuerza de fricción para valores de $\tilde{\gamma}$ cruzando el valor crítico. Entonces se analiza como el comportamiento este afectado cuando se incluyen defectos superficiales. En la figura 3.10(a) se observa una serie de escalones en la curva de fuerza de fricción con el amortiguamiento (símbolos abiertos). Cerca a las discontinuidades un cambio pequeño en el amortiguamiento puede producir un cambio grande en la fuerza de fricción. Cada escalón en la figura corresponde a un salto de cerca a uno o dos constantes de red, respectivamente. En el límite sobreamortiguado se alcanza únicamente el primer mínimo disponible. Cuando se logran valores más pequeños del amortiguamiento, la punta puede

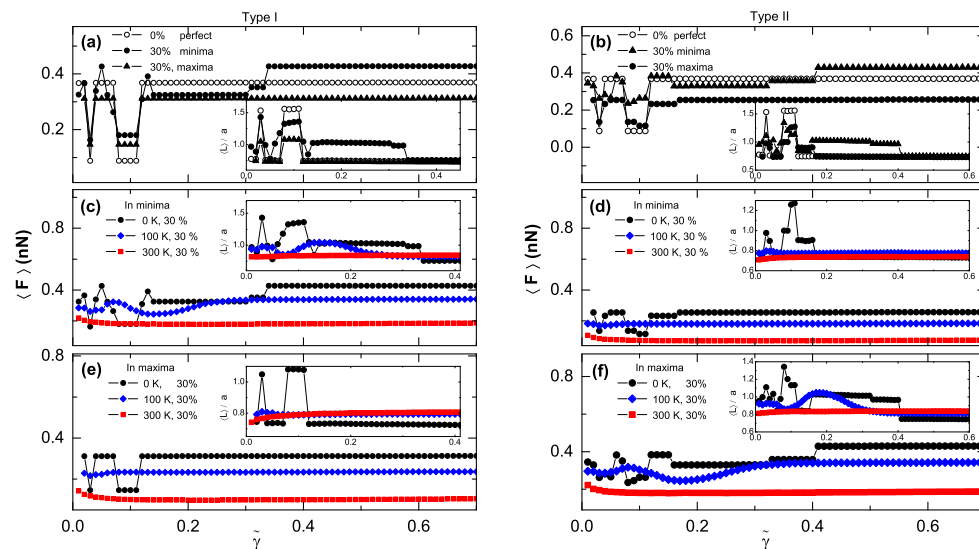


Figura 3.10: Fuerza de fricción promedio y longitud media de salto frente al amortiguamiento adimensional para $T = 0$ K para el caso de la red perfecta (símbolos vacíos), red con defectos en los mínimos y red con defectos en máximos. (a) Defectos tipo I y (b) defectos tipo II. Efecto combinado de defectos superficiales y temperatura (círculos para $T = 0$, diamantes para 100 y cuadrados para 300 K) sobre la fuerza de fricción y la longitud media de salto en función del amortiguamiento normalizado para defectos en los mínimos y en los máximos de la red. (c), (e) para defectos tipo I y (d), (f) para defectos tipo II. En todos los casos $U_0 = 0.27$ eV y la densidad de defectos es 30%.

alcanzar mínimos adicionales. Si el amortiguamiento es reducido de nuevo la punta puede moverse a través de 1 hacia 2 y entonces oscilar hacia 1 donde es atrapado. En amortiguamientos pequeños la punta oscila atrás y adelante entre dos mínimos antes de alcanzar un posición de equilibrio. Entonces, por reducciones mayores del amortiguamiento, más transiciones son observadas. Para valores más grandes de U_0 , se encuentran situaciones más complejas. En esos casos la dinámica surge de un número más grande de mínimos accesibles que para el caso descrito líneas arriba.

Cuando se incluyen defectos superficiales (símbolos llenos), se observan ligeras modificaciones adicionales. La figura 3.10(a) muestra el cambio de la fuerza de fricción y de la longitud media de salto como una función del amortiguamiento para una densidad de defectos de 30% y se comprara a la curva del caso regular. Con la inclusión de efectos térmicos (símbolos de diamantes, 100 K), los escalones son suavizados fuertemente, ver figura 3.10(b). A mayores temperaturas los escalones son fuertemente suavizados o incluso suprimidos

(símbolos cuadrados, 300 K).

3.5. Conclusiones y comentarios relevantes

Se ha estudiado el efecto que tiene la presencia de cuatro tipos diferentes de defectos superficiales sobre la fricción atómica. Los resultados muestran que cambios significativos pueden ser observados aun a altas temperaturas. Como se espera, las diferencias son más importantes para valores de U_0 cerca a los puntos de transiciones dinámicas deterministas del sistema. Como se ha visto, para los defectos superficiales, el cambio en la fuerza de fricción media no puede entenderse en términos de cambios de la longitud media de salto. Con el fin de entender nuestros resultados numéricos se ha hecho un estudio de la función de distribución de probabilidad de la longitud de salto. Se encuentra un escenario rico, donde saltos de longitudes muy diferentes pueden coexistir.

Se ha identificado dos mecanismos principales diferentes, los cuales modifican la fuerza de fricción media del sistema en presencia de defectos. Primero, los defectos modifican localmente el perfil de potencial en una forma que cambian importantemente la fuerza de fricción instantánea que la punta experimenta cuando cruza un defecto. Segundo, la presencia de defectos cambia además la distribución de probabilidad de longitud de salto lo cual cambia además la fuerza de fricción media.

Con respecto a la densidad de defectos en el sistema, nuestros resultados muestran una dependencia casi lineal con este parámetro. Discutiremos ahora un punto diferente el cual está relacionado con la amplitud del potencial de defecto dada por A_0 . Se han escogido $A_0 = -0,71U_0$ para defectos tipo I en los mínimos, $A_0 = +0,71U_0$ para defectos tipo II en los máximos, $A_0 = -2U_0$ defectos tipo I en los máximos y $A_0 = 2U_0$ para defectos tipo II en los mínimos. Esos valores fueron escogidos para obtener el perfil del potencial que se observa en la figura 3.1. Sin embargo, otros valores de A_0 pueden ser de interés para una situación real particular. La figura 3.11 muestra los resultados de la dependencia de la fuerza de fricción media y la longitud media de salto con el coeficiente de amplitud de defecto A_0 . Defectos de tipo I corresponden a valores $A_0 < 0$ y los de tipo II para $A_0 > 0$. Los resultados son dados para tres valores de temperatura (0, 100 y 300 K) y dos valores de U_0 (0.27 y 0.38 eV), mostrando dos situaciones físicas diferentes. La figura muestra que la fuerza de fricción depende además importantemente de este parámetro en una forma que es comparable a los efectos de temperatura o densidad de defectos. La figura además muestra que, como se espera, los resultados en los casos de defectos en los mínimos y defectos en los máximos con signos diferentes de A_0 son muy similares. Esto además se ve en las figuras 3.4, 3.7 y 3.9 por ejemplo.

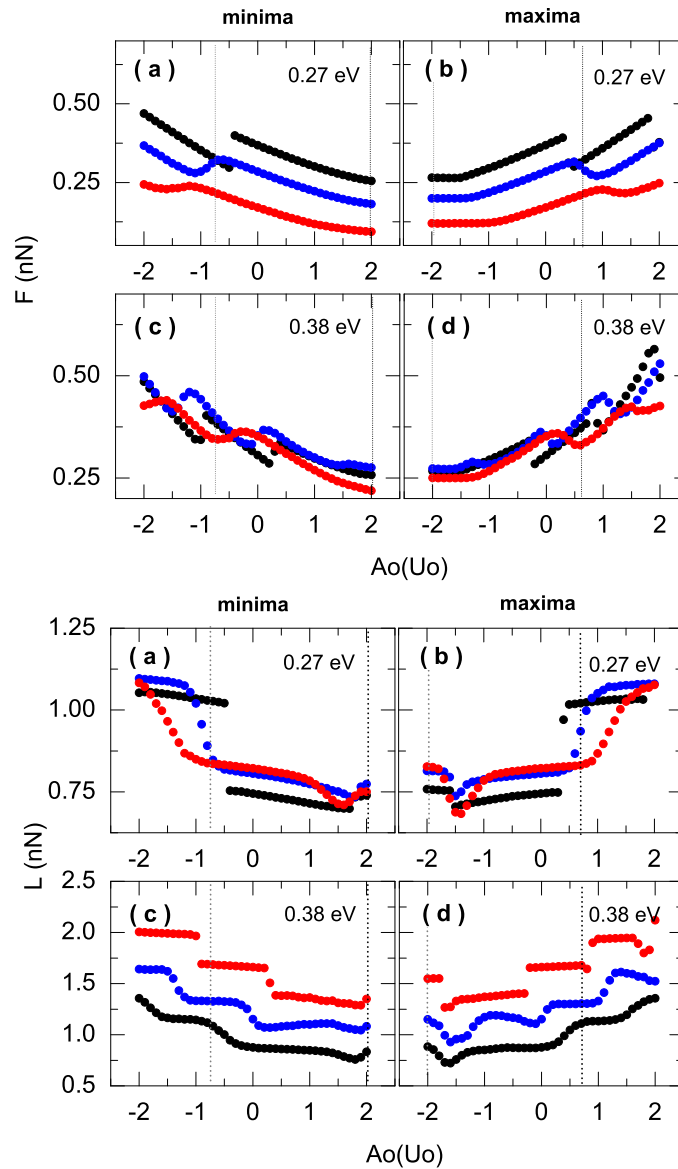


Figura 3.11: Dependencia de la fuerza de fricción y longitud media de salto' con la amplitud del potencial de defecto A_0 para los casos de defectos en los mínimos y en los máximos a $T = 0$ (triángulos en negro), 100 (círculos en gris) y 300 K (cuadrados en rojo).

Para finalizar, encontramos interesante comparar nuestros resultados para defectos superficiales con los efectos estudiados de desorden superficial. Por cuestiones de comodidad, recordamos que el desorden superficial fue modelado incluyendo un segundo término armónico pequeño en el potencial estándar de

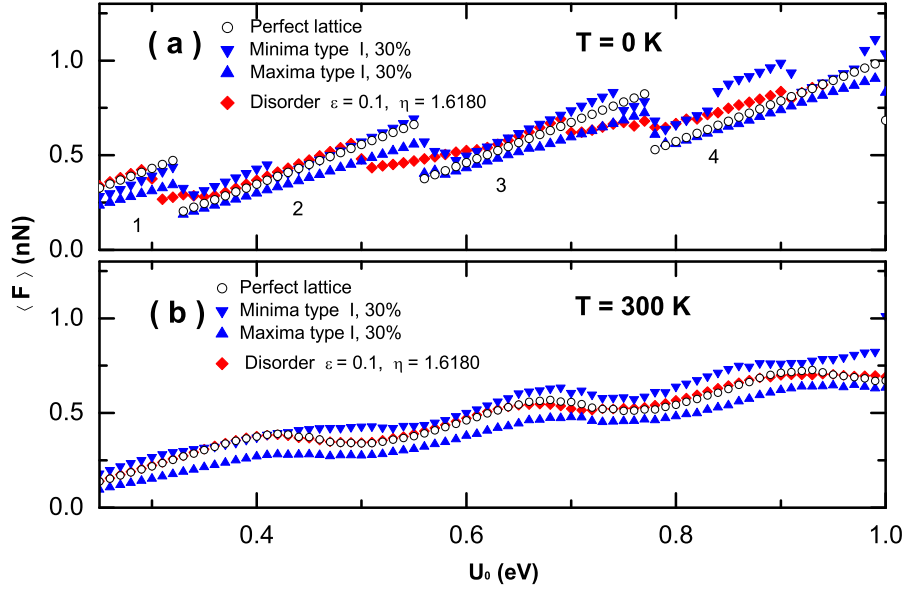


Figura 3.12: (a) Fuerza de fricción promedio frente a la amplitud del potencial de corrugación U_0 para $T = 0$ K. Comparamos los efectos de dos tipos representativos de defectos superficiales sobre la curva $\langle F \rangle - U_0$ para la red perfecta (círculos vacíos): defectos tipo I en máximos (triángulos sólidos hacia arriba), defectos tipo I en los mínimos (triángulos sólidos hacia abajo) y el efecto del desorden superficial (diamantes sólidos). (b) Comparación similar a $T = 300$ K.

interacción punta-sustrato,

$$V(x) = -U_0 \left[1 + \epsilon \sin \left(\frac{2\pi x}{b} \right) \right] \cos \left(\frac{2\pi x}{a} \right). \quad (3.3)$$

Así, el desorden superficial cambia el perfil de potencial, induciendo una distribución en la altura de las barreras y mueve ligeramente las posiciones de los mínimos y máximos.

La figura 3.12 compara los resultados obtenidos para los casos de la red perfecta, desorden superficial y defectos superficiales. Ahí se muestran resultados para $T = 0$ y 300 K para diferentes valores de U_0 . La figura muestra resultados para defectos tipo I en los mínimos y en los máximos. Se encuentran resultados similares para los otros tipos de defectos. A bajas temperaturas encontramos que no es fácil distinguir entre la presencia de defectos y desorden. Sin embargo, un análisis de las cantidades instantáneas, tales como la fuerza y la posición de la punta, nos permite discriminar las dos situaciones. A temperaturas suficientemente altas nuestros resultados indican que el papel del desorden superficial

es apantallado por los efectos térmicos, pero la presencia de defectos superficiales modifica la fuerza de fricción del sistema. El valor medio de la barrera que la punta experimenta es el mismo en la red regular y la red con desorden. Sin embargo, la presencia de defectos superficiales incrementa o reduce el valor de esta barrera media, dependiendo del tipo de defecto.

Nuestros modelos describen los efectos de moléculas absorbidas o vacancias en la red. Sin embargo pueden ser usados además para estudiar 'grooves' o 'ridges'. Nuestros resultados muestran que una densidad significativa de defectos en una muestra puede cambiar la curva de la fuerza de fricción a cualquier temperatura y así su presencia afecta la comparación entre resultados numéricos y experimentales.

Además, es importante subrayar que la fricción es un fenómeno muy general el cual puede ocurrir en varios problemas. Debido a esto, es importante el estudio de modelos simples ya que permiten entender los efectos básicos que pueden ser relevantes o realizables en diferentes clases de sistemas. Este es el caso, por ejemplo, para el movimiento de una partícula coloidal en un sistema coloidal. Existen actualmente experimentos y simulaciones donde una única partícula coloidal puede ser manipulada moviéndola a través de otras partículas o desorden 'quenched' y midiendo la fricción y el arrastre efectivo a diferentes temperaturas, densidades, ritmos de arrastre y así sucesivamente. Además, se pueden realizar algunas variaciones similares en el sistema manipulando una única partícula sobre sustratos aleatorios, periódicos o combinación de sustratos periódicos y aleatorios en 1D, 2D y aun en 3D, así que algunos de los resultados del presente trabajo pueden ser examinados más directamente sobre sistemas reales.

Otro sistema donde los resultados del presente documento pueden ser aplicados es ese de vórtices en superconductores tipo II. Recientes experimentos arrastran vórtices individuales sobre conjuntos de centros dispersores aleatorios o periódicos. Sería de interés hacer un potencial de anclaje 1D o 2D y arrastrar un único vórtice. Este experimento puede entonces repetirse, agregando defectos adicionales que pueden actuar como sitios atractivos o repulsivos.

Capítulo 4

Efectos de actuación ac en fricción atómica

En este capítulo de la memoria se estudia el efecto combinado de actuación ac y temperatura sobre la fricción atómica. El estudio se realizó usando un modelo Prandtl-Tomlinson (PT) en una dimensión y para efectos de actuación ac *paralela* a la superficie y a la dirección de movimiento de arrastre del soporte y actuación *perpendicular* a la superficie y a la dirección de movimiento del soporte. La actuación ac reduce dramáticamente la fuerza de fricción en el sistema cuando la frecuencia de actuación está en un rango apropiado de frecuencias. La temperatura causa una reducción adicional en la fricción. Los resultados de este capítulo muestran que para un amplio rango de frecuencias e intensidades de actuación, la fuerza de fricción puede ser descrita por una relación $(F_c - \langle F \rangle) \propto T^{2/3} [\ln(C v_s/T)]^{2/3}$ cuando una temperatura y una barrera efectiva se introducen para describir los efectos de actuación ac en el régimen “stick-slip”.

Aquí se presentan resultados de simulaciones numéricas detalladas sobre fricción cinética bajo la actuación de campos ac paralelos y perpendiculares al movimiento de la punta. Se presentan resultados para diferentes valores de los cuatro principales parámetros del sistema: la frecuencia (f) y la intensidad (α , β) del campo de actuación, la velocidad del soporte (v_s) y la temperatura (T).

4.1. El modelo

Usualmente, los experimentos que vamos a contemplar se realizan arrastrando una punta sobre una superficie aplicando campos eléctricos oscilantes. Con el objeto de analizar los efectos de actuación ac sobre la fricción atómica,

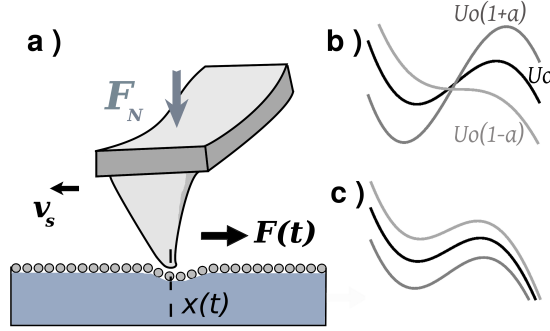


Figura 4.1: a) Esquema de un sistema de microscopía de fuerza en un experimento típico de fricción. La punta en contacto con la superficie y bajo una carga dada F_N es manejada por un cantilever a velocidad constante v_s . Retratos de la energía potencial $U(R(t), x)$ para b) actuación perpendicular a la superficie y c) actuación paralela al plano de la superficie (este perfil se entiende fácilmente pensando en términos del cambio en la elongación del muelle punta-soporte según la fase de la fuerza de actuación).

usamos un modelo Prandtl-Tomlinson unidimensional (PT) e incluimos efectos térmicos.

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + \frac{\partial U(R, x)}{\partial x} = \xi(t), \quad (4.1)$$

$$U(R, x) = V_{spring} + V_{int}(x).$$

En el marco de trabajo de este modelo, la punta es considerada como una partícula de masa m que se mueve a lo largo de una superficie experimentando un potencial efectivo $U(R, x)$. Este potencial incluye la energía elástica de la punta y un término de interacción punta-sustrato, ver figura 4.1(a). La energía elástica describe el efecto de acoplamiento elástico combinado de la punta con un soporte el cual se mueve a velocidad constante v_s (posición del soporte $R(t) = R_0 + v_s t$) y el efecto elástico entre punta y superficie: $V_{elastico} = k[R(t) - x]^2/2$ siendo k la constante efectiva. La interacción habitual punta-sustrato en el modelo PT está dada por $V_{int}(x) = -U_0 \cos(2\pi x/a)$ donde x y a son la posición lateral de la punta y el espaciamiento de red del potencial superficial, respectivamente. $\xi(t)$ es el término de ruido aleatorio el cual satisface la relación de fluctuación - disipación $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2m\gamma k_B T \delta(t - t')$ con γ el coeficiente de fricción microscópico y k_B la constante de Boltzmann.

Con el fin de incluir los efectos de actuación ac, se va a considerar dos posibles mecanismos, ver figura 4.1. Por un lado, se considera una actuación ac perpendicular al plano de la superficie (ver figura 4.1(b)). Dicho efecto se puede modelar incluyendo una dependencia temporal dentro del término de amplitud U_0 del potencial de interacción estándar de punta-superficie

$$V_{int}(x) = -U_0 [1 + \alpha \cos(2\pi ft)] \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right). \quad (4.2)$$

Esta clase de variación representa la modulación normal de la barrera efectiva debido a los efectos de actuación.

Por otro lado, se considera un efecto de actuación aplicado paralelo al plano de la superficie (ver figura 4.1(c)), referido como actuación paralela. Para modelar este efecto se incluye un término de modulación en la posición del soporte $R(t)$,

$$V_{spring}(x) = \frac{k}{2} \left\{ \left[v_s t + \frac{\beta}{a} \sin(2\pi ft) \right] - x \right\}^2. \quad (4.3)$$

Con α y β se denota la intensidad de actuación en cada caso, y f es la frecuencia de actuación.

Aquí se estudiará el valor medio $\langle F \rangle$ de la fuerza de fricción instantánea $F(t) = k[R(t) - x]$ para diferentes valores de los parámetros del modelo, en particular la intensidad y frecuencia de actuación, la velocidad y la temperatura. Para lograr esto, se han integrado numéricamente las ecuaciones de movimiento del sistema, Ec. (4.1). Ecuaciones adimensionales se obtienen midiendo la energía en unidades de U_0 , la coordenada espacial en unidades del espaciado de la red ($\tilde{x} = 2\pi x/a$) y el tiempo en unidades de la frecuencia natural de oscilación de la punta en el potencial superficial ($\tau = \omega_p = 2\pi t$ con $\omega_p = \sqrt{U_0/ma^2}$). Así, $\tilde{\gamma} = \gamma/\omega_p$, $\tilde{k} = 1/\eta = ka^2/(4\pi^2 U_0)$ y $\tilde{v}_s = v_s \sqrt{m/U_0}$ son las magnitudes escaladas del amortiguamiento, la constante elástica y la velocidad, respectivamente.

Se ha usado en nuestras simulaciones $m = 2,0 \times 10^{-12}$ Kg, $a = 0,246$ nm, $k = 3,73$ N/m. Para v_s se ha usado normalmente 25 nm/s, excepto para los resultados que se muestran en la figura 4.2 donde se han usado dos valores, $v_s = 25$ y 250 nm/s. Con respecto a la amplitud del potencial $U_0 = 0,25$ eV. Este conjunto de valores corresponde con parámetros típicos de fricción a escala atómica usados en trabajos teóricos y experimentales en este campo. Para estos valores de los parámetros $\omega_p = 0.6$ MHz y $\eta = 7.0$.

4.2. Efectos de actuación sin temperatura

Lo primero que vamos a hacer es presentar los resultados de actuación ac sin efectos térmicos. La figura 4.2 intenta resumir los resultados más importantes, donde se muestra el caso de actuación ac perpendicular con $\alpha = 0.9$, un valor grande de intensidad. Resultados para valores más pequeños de α y

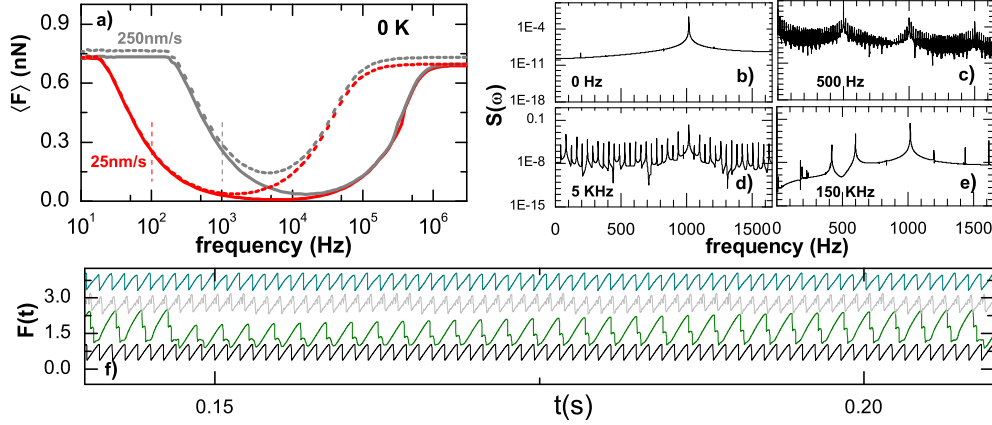


Figura 4.2: Efectos de amortiguamiento y velocidad sobre la fuerza de fricción para el caso de actuación perpendicular a la superficie. (a) Fuerza de fricción media como una función de la frecuencia de actuación f y para dos valores de velocidad, $v_s = 25$ (línea roja) y 250 nm/s (línea gris). Las líneas verticales indican las frecuencias $f_{wb} = v_s/a$ asociadas con ambas velocidades. Estas líneas indican el límite inferior sobre el cual la reducción de la fricción llega a ser efectiva. Líneas continuas y a trozos muestran los casos de valores de amortiguamiento adimensional $\tilde{\gamma} = 1$ y 10 , respectivamente. Resultados para espectros de potencia $S(\omega)$ de la evolución temporal de la fuerza de fricción relacionada con los cuatro valores de frecuencia (b) $f = 0$, (c) 500 Hz, (d) 5 KHz y (e) 150 KHz con $\tilde{\gamma} = 10$ y $v_s = 250$ nm/s. f) Fuerza de fricción instantánea $F(t)$ para los valores de frecuencia seleccionados (ordenadas de abajo a arriba de menor a mayor frecuencia), donde se han desplazado las distintas curvas para poder apreciarlas. En todos los casos $\alpha = 0.9$ y $T = 0$ K.

para actuaciones paralelas son cualitativamente similares y pueden verse más adelante en esta sección. El resultado fundamental es la existencia de un rango amplio de frecuencias medias ($f \sim$ kHz) donde la fuerza de fricción es notablemente reducida e incluso casi suprimida para actuaciones suficientemente intensas.

Es importante subrayar que el límite inferior de esta zona de fricción reducida está determinada por la velocidad del soporte v_s , y el límite superior por el amortiguamiento efectivo. Se puede decir de manera aproximada que una reducción de la fricción se observa para frecuencias de actuación f tales que $v_s/a \leq f \leq \omega_p/(2\pi\tilde{\gamma})$.

La velocidad del soporte v_s define una frecuencia característica del sistema, $f_{wb} = v_s/a$, asociada al tiempo necesario para avanzar un periodo del potencial de sustrato. Así, para una pequeña frecuencia externa $f \ll f_{wb}$ la actuación no es efectiva. Este ya no es el caso tan pronto $f \sim f_{wb}$ como se ve en la figura (ahí, f_{wb} es marcada por líneas a trazos verticales para cada valor de velocidad). Además, el amortiguamiento no desempeña un papel importante

en este área de bajas frecuencias ya que γ es suficientemente grande y así los efectos inerciales no son tan importantes.

A altas frecuencias se puede ver al sistema como un oscilador forzado y amortiguado. Entonces, la punta es incapaz de seguir el campo externo para $2\pi\gamma f/\omega_p^2 \gg 1$ lo cual corresponde a $f \gg 0,6/\tilde{\gamma}$ MHz en nuestro sistema. En este régimen de altas frecuencias la velocidad del soporte no juega un importante papel.

La figura 4.2(a) muestra nuestros resultados numéricos. Como puede observarse, se obtiene una reducción máxima para la fricción para frecuencias de actuación en el rango de kHz. Los resultados confirman que dominio de valores de la frecuencia para los cuales la actuación ac es efectiva está acotado en su límite inferior por el valor de f_{wb} , y en su límite superior por el valor de $\omega_p/2\pi\tilde{\gamma}$. La figura 4.2(a) muestra resultados para dos valores de la velocidad $v_s = 25$ nm/s (línea roja) y 250 nm/s (línea gris) y dos valores de amortiguamiento $\tilde{\gamma} = 1$ (línea continua) y $\tilde{\gamma} = 10$ (líneas a trozos).

Con el fin de obtener información adicional de la dinámica del sistema, se presentan en las figuras 4.2(b) a (e) el espectro de potencia $S(\omega)$ de la fuerza de fricción instantánea para cuatro valores diferentes de frecuencia. La figura (d) corresponde aproximadamente con el valor mínimo de la fuerza de fricción media. Ahí, los picos principales son asociados a f y $f_{wb} \simeq 1016$ Hz, y los picos menores a combinaciones diferentes de tales valores. La figura (f) muestra la evolución temporal de la fuerza de fricción para diferentes valores de frecuencia.

4.3. Efectos térmicos

Es bien sabido que la fuerza de fricción es reducida normalmente por efectos térmicos. Las fases de ‘slip’ de la dinámica de la punta son anticipadas térmicamente y así reducida la fricción. Esta imagen sigue siendo válida cuando en presencia de campos de actuación alternos. Las figuras 4.3 a 4.5 muestran la dependencia de la fuerza de fricción media con la frecuencia (f), la intensidad del campo de actuación (α o β) y la temperatura (T). Estos resultados muestran la existencia de un rango de frecuencias donde la actuación reduce efectivamente la fricción, una dependencia casi lineal de la fuerza de fricción con la intensidad de actuación y el papel desempeñado por los efectos térmicos en el problema.

En particular, la figura 4.3 muestra el cambio en las curvas de fricción frente a la frecuencia cuando se consideran efectos térmicos. Se aprecia una reducción importante de la fuerza de fricción. Dicha reducción es adicional a la

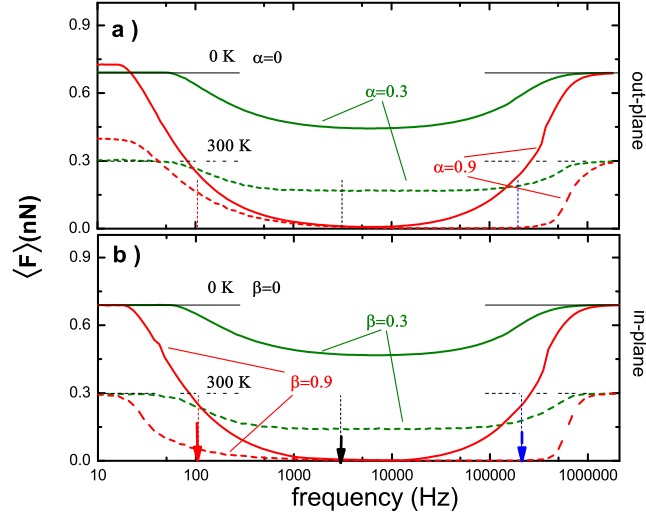


Figura 4.3: Fuerza de fricción como una función de la frecuencia de actuación y para dos valores de temperatura 0 (línea continua) y 300 K (línea segmentada). a) Resultados para dos casos de intensidad de actuación con $\alpha = 0.3$ (línea verde) y 0.9 (línea roja). b) resultados para actuación paralela con $\beta = 0.3$ (línea verde) y 0.9 (línea roja). En líneas verticales se indica $v_s/a = 101$ Hz (línea roja a trazos), y dos valores de frecuencia específicos usados en nuestro estudio, $f = 5$ (línea negra a trazos) y 150 (línea azul a trazos) KHz.

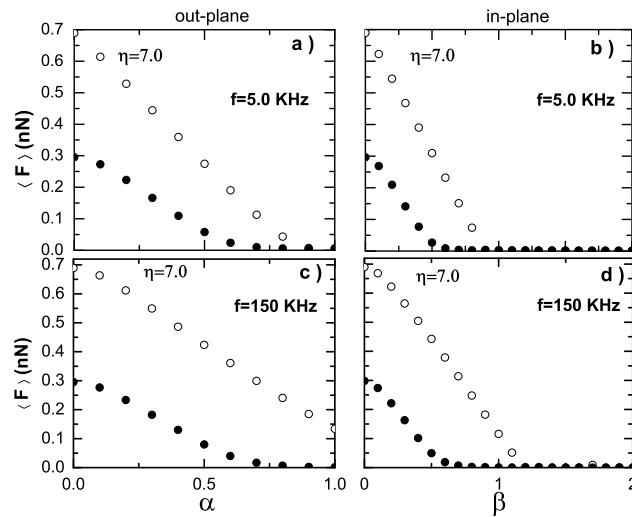


Figura 4.4: Fuerza de fricción $\langle F \rangle$ para diferentes valores de intensidad de actuación para dos frecuencias, $f = 5$ KHz y $f = 150$ KHz. a) y b) para el caso de actuación perpendicular. c) y d) para el caso de actuación paralela. En todos los casos $T = 0$ K para símbolos vacíos y 300 K círculos llenos.

obtenida al actuar con campos alternos sobre el sistema. También vemos que los límites de la zona central donde la actuación es efectiva no cambian con la temperatura tal como es de esperar.

Por otro lado, la figura 4.4 muestra el decrecimiento de la fuerza de fricción en función de la intensidad del campo de actuación aplicado y para dos frecuencias diferentes y con inclusión o no de efector térmicos. Dicha figura muestra una disminución fundamentalmente lineal de $\langle F \rangle$ como función de α o β hasta que se alcanza el régimen de superlubricidad o fricción nula.

Pasemos a analizar el comportamiento de la fuerza de fricción como función de la temperatura para distintos valores particulares de los parámetros de la fuerza de actuación. En ausencia de actuación alterna, la siguiente relación ha sido propuesta para describir la dependencia de la fuerza de fricción media con la temperatura:

$$\langle F \rangle = F_c - B T^{2/3} [\ln(CT/v_s)]^{2/3}, \quad (4.4)$$

con B y C constantes que dependen de los parámetros del sistema. Esta expresión está derivada a partir de la aproximación de Kramers para la tasa de escape de una partícula sobreamortiguada dentro de un pozo metaestable.

El caso de la fuerza de actuación ac es un problema mucho más complejo. De hecho no hay una expresión sencilla para el resultado de la tasa de escape en la presencia de campos alternos. Por lo tanto, tampoco se ha podido derivar una relación simple para la dependencia de la fuerza de fricción con la temperatura en presencia de campos alternos. No obstante, sería muy útil e ilustrativo tener una expresión aproximada la cual describiera la fuerza de fricción donde ambos efectos, de actuación y térmicos, fueran tenidos en cuenta. Se propone a continuación una aproximación empírica a tal formulación obtenida a partir de nuestro estudio numérico detallado.

El resultado central es que el efecto de actuación puede ser descrito introduciendo una barrera y temperatura efectivas en el sistema. Esta aproximación resulta ser válida en un amplio rango de valores de parámetros de actuación y en el régimen de stick-slip del sistema.

Veamos primero el comportamiento de la fuerza de fricción con la temperatura en ausencia de actuación ac ($\alpha = 0$ o $\beta = 0$), mostrado por los puntos negros de la figura 4.5. Además, la línea negra muestra el buen ajuste de dichos puntos a la ley predicha por la ecuación (4.4).

Cuando el campo de actuación ac se introduce el comportamiento friccional del sistema se modifica y la fuerza de fricción es reducida. Como se muestra en la figura 4.4, la magnitud del efecto de reducción depende casi linealmente de la intensidad del campo de actuación (α o β). De hecho tal efecto puede ser descrito definiendo una amplitud de barrera efectiva U_0^{ef} y por lo tanto

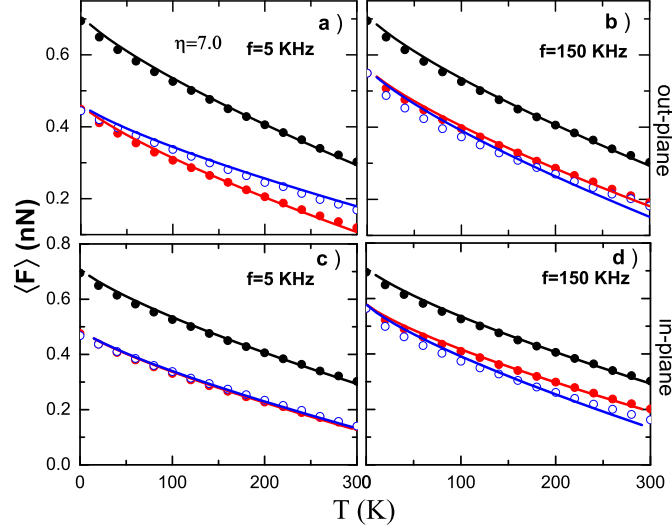


Figura 4.5: Fuerza de fricción a diferentes temperaturas con y sin efectos de actuación ac para los casos paralelo y perpendicular. Simulaciones sin efecto ac (círculos llenos negros) para $\eta = 7,0$ y su ajuste de la teoría de Sang (línea negra). Simulaciones usando una barrera efectiva sin efecto ac (círculos completos rojos) y su ajuste de la teoría de Sang (línea roja). Resultados para la simulación con efecto ac (círculos azules abiertos) y su ajuste usando la barrera efectiva e introduciendo además una temperatura efectiva $T_e = \theta T$ (línea azul).

un η^{ef} efectivo que corresponde con el valor de η para el cual en el sistema original se obtiene la misma fuerza de fricción que la obtenida en presencia de un campo de actuación aplicado de intensidad α (o β). Esto es, $\langle F \rangle(\eta, \alpha) = \langle F \rangle(\eta^{\text{ef}}, \alpha = 0)$. Dicho η^{ef} puede ser calculado para cada valor de α o β y f a $T = 0$.

La figura 4.5, también muestra la dependencia de la fuerza de fricción en función de la temperatura para este valor nuevo del parámetro de PT que hemos obtenido, η^{ef} , veáanse los puntos y líneas rojas.

Por último, los círculos abiertos de color azul en la figura, corresponden a los resultados para el efecto combinado de actuación ac y temperatura. Como se ve en la figura $\langle F \rangle(T; \eta, \alpha) \simeq \langle F \rangle(T; \eta^{\text{ef}}, \alpha = 0)$. Pero además los resultados obtenidos pueden ajustarse a la forma funcional propuesta por la ecuación 4.4 si se introduce una temperatura efectiva $T_{ef} = \theta T$ (líneas azules en la figura) donde θ depende débilmente de los parámetros de la fuerza de actuación. Entonces

$$\langle F \rangle = F_c - B T_{\text{ef}}^{2/3} [\ln(C T_{\text{ef}}/v_s)]^{2/3}. \quad (4.5)$$

Donde los parámetros F_c , B y C han sido calculados de la misma manera que en la ecuación (4.4) pero introduciendo los efectos del parámetro de barrera

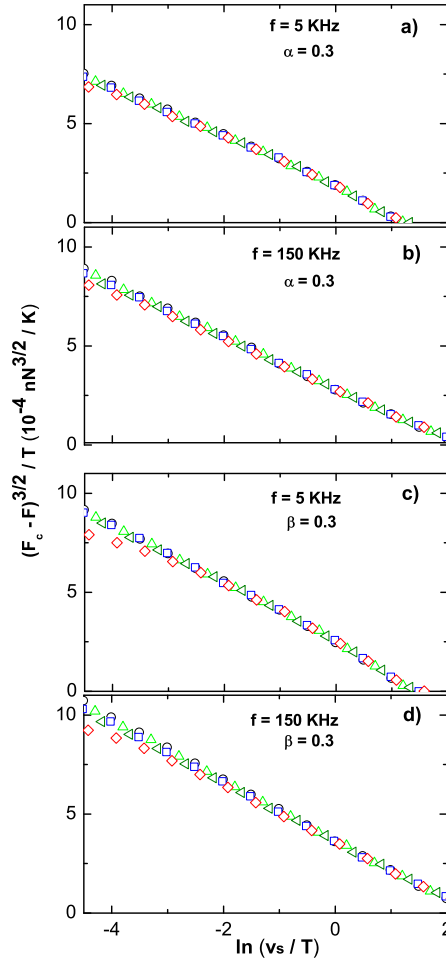


Figura 4.6: Escalado de la fuerza de fricción para el caso de actuación perpendicular con $\alpha = 0.3$ y a) $f = 5$ KHz y b) $f = 150$ KHz. Escalado de la fuerza de fricción para el caso de actuación paralela con $\beta = 0.3$ y c) $f = 5$ KHz y d) $f = 150$ KHz. Círculos, triángulos, cuadrados, triángulos laterales y diamantes corresponden, respectivamente, a temperaturas $T = 150, 200, 250, 293$ y 373 K, correspondientemente.

efectiva.

Evidencia adicional de la validez de la Ec. (4.5) es dada en la figura 4.6, donde la relación de escalado es completamente satisfecha para diferentes valores de temperatura. A valores altos de la intensidad de actuación fuertes efectos no lineales destruyen la relación de escalado entre temperatura real del sistema y nuestra temperatura efectiva.

Para finalizar, se presenta en la figura 4.7 resultados adicionales sobre la dependencia de la fuerza de fricción frente a la velocidad con efectos térmicos y de actuación ac. Es de valor hacer notar que en este caso se presenta el valor

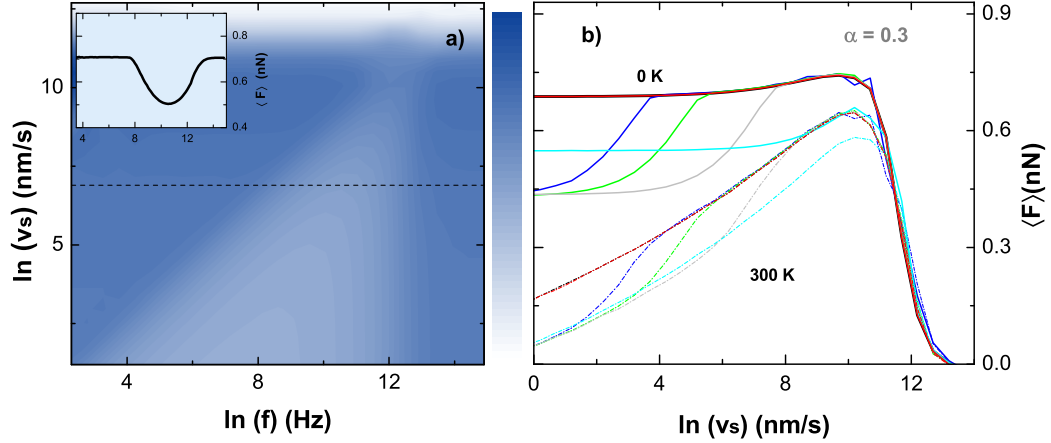


Figura 4.7: (a) Dibujo de superficie de la fuerza de fricción como una función del logaritmo de la velocidad y de la frecuencia de actuación perpendicular a $T = 0\text{K}$. El recuadro muestra un perfil de la fuerza de fricción lo largo de la línea a trozos marcada. (b) La fuerza de fricción como una función de la velocidad de la punta para diferentes valores de frecuencias 0 (negro), 100 (azul), 500 (verde), 5×10^3 (gris suave), 150×10^3 (azul claro) y 3×10^6 (rojo) Hz. Línea continua para 0 y línea a trozos 300 K. En todos los casos $\alpha = 0.3$ y $\tilde{\gamma} = 1$.

de la fuerza reducida $\langle F^* \rangle = \langle F \rangle - \gamma v_s$ con el fin de suprimir la componente de arrastre viscoso la cual domina a altas velocidades. El amortiguamiento ha sido fijado a $\tilde{\gamma} = 1$. El recuadro de la figura 4.7(a) muestra una curva típica fuerza frente a frecuencia, similar a esas mostradas en la figura 4.2(a). La figura 4.7(a) muestra una superficie log-log a $T = 0$ K de la fuerza de fricción reducida como una función de la velocidad de arrastre v_s y la frecuencia de actuación f . Como se discutió previamente la región de baja fricción se estrecha con el incremento de la velocidad. Esto es debido al incremento de f_{wb} el cual marca el inicio de la zona de fricción baja, mientras que la frontera de frecuencia alta, la cual depende básicamente de la razón $\omega_p/\tilde{\gamma}$, permanece constante. La figura 4.7(b) muestra curvas de fuerza de fricción frente a la velocidad para diferentes valores de frecuencia y para temperaturas de 0 y 300 K. Tales curvas pueden ser fácilmente entendidas con la ayuda de la figura 4.7(a) donde se han marcado los valores de frecuencia seleccionados. Ahí, los efectos térmicos sobre la dependencia de la fuerza de fricción son explícitamente mostrados. Dichos efectos pueden entenderse con la ayuda de la Ec. (4.5) después de la introducción de un parámetro de temperatura efectiva.

4.4. **Discusión y conclusiones**

Se ha realizado un análisis numérico detallado de efectos de actuación en las direcciones paralela y perpendicular al plano de la superficie y en el marco de trabajo del modelo Prandtl-Tomlinson en una dimensión e incluyendo efectos térmicos.

EL estudio realizado muestra que los efectos de fuerzas de actuación aplicadas en la dirección paralela al plano de la superficie son bastante similares a los obtenidos para fuerzas de actuación paralelas a la misma.

Las fuerzas de actuación son efectivas para un rango de frecuencias intermedio; esto es, frecuencias superiores a la frecuencia *washboard* del sistema, originada por un objeto que se mueve a cierta velocidad sobre un potencial periódico; e inferiores a la frecuencia para las cuales los tiempos de relajación del sistema son muy largos y por lo tanto el sistema es incapaz de seguir la dinámica de la fuerza alterna. Si la primera de las frecuencias viene determinada fundamentalmente por la velocidad de arrastre del soporte v_s , la segunda está determinada por el amortiguamiento efectivo del sistema.

Hemos visto como el efecto de la actuación alterna puede entenderse en la mayoría de los casos en término de una reducción de la barrera efectiva del mismo, o una disminución del parámetro de PT del mismo, η . Entonces la aparición de la temperatura origina una disminución adicional que es aceptablemente reproducible por la ecuación de Sang. El ajuste puede ser mejorado introduciendo una temperatura efectiva que se diferencia débilmente de la real.

Capítulo 5

Anisotropía en fricción atómica: modelo PT en 2D

Hasta ahora hemos estudiado fenómenos de fricción usando modelos unidimensionales, pero la superficie de un material es bidimensional lo que evidentemente tiene sus consecuencias. El efecto más notable es la dependencia de la fuerza de fricción con la dirección del movimiento. Además, se observa que para algunas direcciones el movimiento de la punta sobre la superficie sigue una línea recta, lo que validaría el uso de un modelo unidimensional en muchos casos. Sin embargo esto no es la normal general.

Existen resultados experimentales que muestran importantes variaciones de la fuerza de fricción atómica para diferentes orientaciones relativas entre punta-sustrato [33, 77]. Se han reportado dos posibles orígenes a este efecto. Por un lado, efectos de conmensurabilidad/inconmensurabilidad entre dos superficies pueden producir variaciones considerables de la fuerza de fricción [37]. Por otro lado, y como otra posible fuente de anisotropía, surgen variaciones de la fricción debido a la simetría del potencial de interacción punta-sustrato, $F(\phi)$ [40]. A pesar de su importancia, existen muy pocas investigaciones sistemáticas del comportamiento de la fuerza de fricción con la dirección de deslizamiento del soporte. Debido a las dificultades experimentales, efectos de fuerzas no deseadas debido a movimientos de torsión para direcciones arbitrarias de movimiento del cantilever, medidas sistemáticas de la fuerza de fricción con el ángulo de barrido no son disponibles actualmente. Algunos trabajos experimentales al respecto han analizado el comportamiento de la fuerza de fricción en una interfase de grafito, sobre superficies cuasi-cristalinas [78–80], y sobre complejos moleculares [81]. Así, estudios teóricos sobre efectos de anisotropía de la fuerza de fricción sobre un amplio tipo de redes son importantes fuentes de información para comprender este importante tipo de efectos.

En este capítulo de la memoria se presenta un estudio sistemático de los efectos de anisotropía sobre la fricción atómica que surge del arrastre de una punta sobre superficies NaCl y HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, por su siglas en inglés). Además se estudia una superficie con simetría de columna o *honeycomb*. Se presentan resultados para la fuerza de fricción estática (\mathbf{F}_s) y cinética (\mathbf{F}_k) para estos tres tipos de redes usando un modelo tipo Prandtl-Tomlinson en dos dimensiones (PT2D). Este tipo de modelo permite estudiar efectos derivados del movimiento de la punta en una geometría bidimensional y para simetrías bien definidas, potenciales de interacción empíricos. De esta manera, los efectos de anisotropía con y sin temperatura se pueden investigar.

5.1. El modelo

El movimiento del ápice de la punta se describe como el de una masa puntual m acoplada elásticamente a un soporte rígido a través de una constante elástica k . La partícula es arrastrada sobre un potencial de sustrato bidimensional cuando el soporte se mueve con velocidad $\mathbf{v}_s(\mathbf{R}) = (v_x(R_x), v_y(R_y))$. La dirección de barrido del soporte está determinada por la coordenada polar $\phi = \tan^{-1}(v_y/v_x)$.

La dinámica del sistema con efectos de temperatura está descrita por una ecuación tipo Langevin,

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial U(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = \xi(t), \quad (5.1)$$

$$U(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{k}{2} [\mathbf{R}(t) - \mathbf{r}]^2 + V(\mathbf{r}).$$

donde $\mathbf{r} = (x, y)$ representa el vector posición del ápice de la punta y $\mathbf{R}(t) = (R_x = v_x t, R_y = v_y t)$ el vector posición del soporte.

El estudio se restringe a tres tipos de superficies, figura 5.1. La superficie NaCl en dirección (001) se modela con un potencial de simetría cuadrada. La celda unidad de NaCl tiene dos átomos diferentes, pero es bien conocido que las imágenes que se obtiene a través de AFM, muestran la periodicidad de los iones de Na de la estructura. El potencial que describe una red cuadrada está dado por la superposición de dos ondas planas de periodicidad a y con una rotación de 90° una respecto a la otra,

$$V(x, y) = -U_0 \left[\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right) \right]. \quad (5.2)$$

Para representar la simetría de la superficie de iones Na, se efectúa una operación de rotación de un ángulo de 45° sobre el potencial completo.

En el caso de la superficie HOPG, el potencial de interacción se modela con una simetría hexagonal, ver figura 5.1. Este potencial de interacción se obtiene de la superposición de tres variaciones sinusoidales, con rotaciones de $\pm 120^\circ$ de cada una respecto a las otras,

$$V(x, y) = -U_0 \left[2 \cos \left(\frac{2\pi}{a} x \right) \cos \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}} y \right) + \cos \left(\frac{4\pi}{a\sqrt{3}} y \right) \right] \quad (5.3)$$

Adicionalmente se estudia un superficie con simetría honeycomb.

$$\begin{aligned} V(x, y) = & 0,80 U_0 \left(\frac{3}{2} - \cos \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}} x \right) \cos \left(\frac{2\pi}{3a} y \right) - \frac{1}{2} \cos \left(\frac{2\pi}{3a} 2y \right) \right) \\ & \times \left(\frac{3}{2} + \cos \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}} x \right) \cos \left(\frac{2\pi}{3a} y + \pi/3 \right) - \frac{1}{2} \sin \left(\frac{2\pi}{6a} 4y + \pi/6 \right) \right) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Para determinar la fuerza de fricción estática \mathbf{F}_s , es suficiente calcular las posiciones de equilibrio de la masa puntual m como una función de la coordenada del soporte [40, 82]. La región de estabilidad se obtiene de resolver $\nabla U(\mathbf{r}) = 0$. La fuerza estática es alcanzada cuando la posición de la punta llega a ser inestable, esto es cuando al menos uno de los valores propios de la matriz Hessiana $\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial y_j}$ se hace negativo. A partir de esta ecuación es posible derivar relaciones explícitas o implícitas de la fuerza estática en función de la dirección de movimiento del soporte.

Valores de la fuerza estática para el sistema se pueden calcular en ausencia total o a valores muy bajos de temperatura como ha sido mostrado en [38–40]. En este caso, la punta permanece la mayor parte del tiempo en los mínimos del potencial y salta repentinamente entre mínimos accesibles cuando el mínimo en el que reside la punta cambia de estabilidad y pasa de estable a inestable debido al movimiento de arrastre del soporte. Para definir las regiones de estabilidad del paisaje de energía, se resuelve la matriz Hessiana,

$$\det \left(\lambda I - \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial y_j} \right) = 0. \quad (5.5)$$

Para el caso del potencial cuadrado de NaCl (001), los valores propios del Hessiano son:

$$\lambda_{1,2}^{NaCl} = k + \frac{2U_0\pi^2}{a^2} \cos \left(\frac{2\pi}{a} x \pm \frac{2\pi}{a} y \right) \quad (5.6)$$

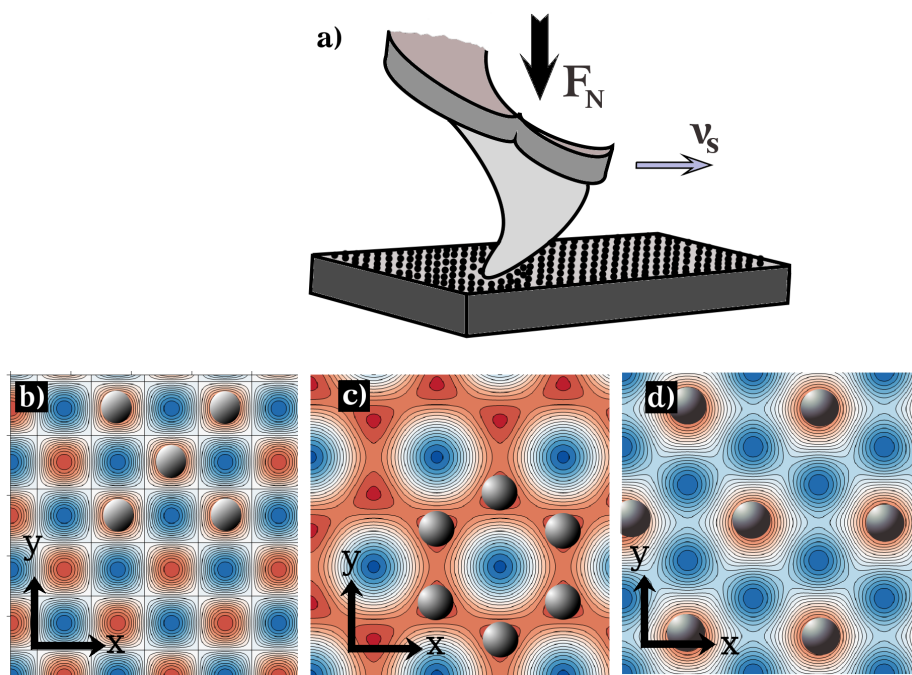


Figura 5.1: Esquema de un experimento típico de fricción a escala atómica. a) Una punta unida a un soporte móvil de velocidad y dirección v_s es arrastrado sobre un sustrato dado. Sobre la punta se ejerce una carga F_N . b) Estructura y potencial de interacción con simetría cuadrada para el caso de una superficie tipo NaCl. Este potencial representa la estructura de iones Na (cada ion Na corresponde con cada máximo del potencial) sobre la superficie NaCl (001) c) Potencial de interacción con simetría hexagonal para la superficie HOPG. d) Potencial con simetría tipo honeycomb.

Para el potencial hexagonal del HOPG, los valores propios están dados por:

$$\lambda_{1,2}^{HOPG} = k + \frac{16U_0\pi^2}{27a^2} \left(A \pm \sqrt{A^2 - 3B} \right) \quad (5.7)$$

Las componentes de la fuerza crítica $\mathbf{F}_c = -\nabla V_{elas} = \nabla V_{int}$, se pueden calcular,

$$F_{c,x} = \frac{\partial V_{int}}{\partial x}, \quad (5.8a)$$

$$F_{c,y} = \frac{\partial V_{int}}{\partial y}. \quad (5.8b)$$

Entonces la fuerza crítica en el caso hexagonal se obtiene como

$$F_c = \frac{2\pi U_0}{\sqrt{3}a} \sqrt{c_x^2 + 4c_x c_y + 7c_y^2 - 4c_x^2 c_y^2 - 4c_x c_y^3 - 4c_y^4} \quad (5.9)$$

El valor de la fuerza estática F_s se obtiene de la proyección de \mathbf{F}_c a lo largo de la dirección de barrido del soporte.

Para determinar los valores de la fuerza de fricción cinética, se ha resuelto numéricamente la ecuación dinámica del sistema y se ha calculado el valor de la proyección de fuerza $\mathbf{F}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = k(\mathbf{R}(t) - \mathbf{r})$ sobre la línea de barrido del soporte durante la evolución del movimiento de la punta,

$$F_{barrido} = F_x \cos(\phi) + F_y \sin(\phi). \quad (5.10)$$

La fricción cinética se calcula entonces como el valor medio de esta proyección $F_k := \langle F_{barrido} \rangle$ y para evoluciones dinámicas suficientemente largas (del orden de 4000 constantes de red).

5.2. Resultados

5.2.1. Red cuadrada y superficie NaCl:

En la figura 5.2(a) se presenta la fuerza de fricción estática (cuadrados negros) y cinética (círculos azules 0 K, círculos rojos 300 K) para el caso del NaCl. En esta caso los resultados numéricos se pueden comparar con resultados analíticos para la fuerza de fricción F_s y F_k [39, 82].

De las condiciones de estabilidad se puede ver que la posición en la que ocurre la primera inestabilidad de la punta está dada por

$$X_c = \sqrt{\eta^2 - 1} + \cos^{-1} \left(-\frac{1}{\eta} \right), \quad (5.11)$$

donde como de costumbre $\eta = 4\pi U_0/ka^2$. Además, el régimen de ‘stick-slip’ de la punta es posible únicamente si $\eta > 1$. Si $\eta < 1$, la punta sigue de manera alternada etapas de aceleración y desaceleración pero sin presentar saltos abruptos.

Como se demostró en [39, 82] la fuerza estática en el límite de $\eta \gg 1$ está descrita por la relación

$$F_s = \frac{2\pi U_0}{a} \times \begin{cases} \frac{1}{\cos(\phi)} & (0^\circ < \phi < 45^\circ), \\ \frac{1}{\sin(\phi)} & (45^\circ < \phi < 90^\circ) \end{cases} \quad (5.12)$$

y de una manera análoga cuando $\phi < 0^\circ$ o $\phi > 90^\circ$. Así se puede ver que la fuerza estática tiene un mínimo cuando $\phi = 0^\circ$ y un máximo para $\phi = \pm 45^\circ$. Además, como ha sido indicado en [39], la fuerza de fricción estática presenta una dependencia importante respecto a las condiciones iniciales de la posición de la punta cuando $\eta \rightarrow 1$. Cuando se representa los posibles valores de F_s como una función del ángulo ϕ estos forman una banda limitada por dos curvas. Esta banda colapsa hacia la curva representada por la ecuación (5.12) cuando $\eta \gg 1$.

Respecto a la fuerza de fricción cinética, debido a que no existen términos cruzados en el potencial de red, el valor promedio de las componentes x y y de la fuerza son iguales: $\langle F_x \rangle = |\langle F_y \rangle|$ (si $\phi \neq 0^\circ$ o 90°). La fuerza de fricción cinética está dada por la proyección de la fuerza promedio de barrido,

$$F_k = g(\eta) (\cos \phi + |\sin \phi|). \quad (5.13)$$

Cuando $\eta \gg 1$, esos valores son iguales a $2\pi U_0/a$. La fuerza de fricción F_k tiene un valor mínimo para $\phi = 0^\circ$ (en línea negra punteada y con números 1 y 2 se marcan los ángulos de -45° y 0° respectivamente, figura 5.2(a)) y un máximo para $\pm 45^\circ$. El valor de F_k es menor a $\phi = 0^\circ$ debido a que para esta configuración la punta presenta un movimiento en línea recta, ver figura 5.2(b). Cuando $\eta \gg 1$, el valor de $F_k(0^\circ)$ (y en los valores de ϕ equivalentes) tiende a $F_s(0^\circ) = 2\pi U_0/a$ presentando una singularidad. Además, como se puede ver en la misma figura, cuando la punta alcanza el borde de una región de estabilidad, se presenta un salto a lo largo de una línea recta orientada a 0° (para $\phi < 45^\circ$) o 90° (para $\phi > 45^\circ$). Comparando los valores máximo y mínimo tanto en la fuerza de fricción estática y cinética, se obtiene un valor de anisotropía en esta red de $F_{max}/F_{min} = \sqrt{2}$ a $T = 0$ K.

Cuando se introducen efectos térmicos en el sistema, una disminución general en la curva de la fuerza de fricción es observada, como es de esperarse (puntos azules 0 K y puntos rojos 300 K, figura 5.2(a)). Esta reducción está asociada con la disminución de los tiempos de la fase stick por efectos térmicos. En recientes trabajos teóricos [38], se ha encontrado que el comportamiento de la fuerza de fricción con la temperatura en un sistema con un potencial de

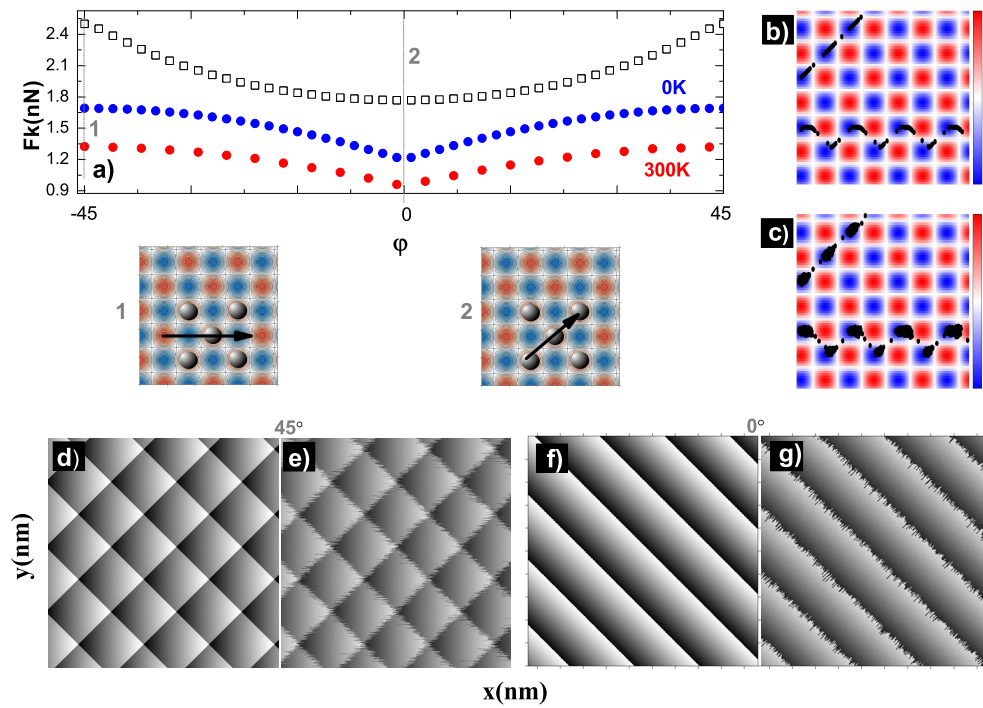


Figura 5.2: Comportamiento de la fuerza de fricción para el caso NaCl a 0 y 300 K. a) Fuerza de fricción estática (cuadrados negros) y cinética (círculos azules 0 K, y rojos 300 K) frente al ángulo de movimiento del soporte. Las líneas verticales a trozos marcan los ángulos a -45° (marcada como 1) y 0° (marcada como 2) que corresponden con la fuerza máxima F_{max} y mínima F_{min} , respectivamente. Inmediatamente debajo, se indican estas dos direcciones (marcadas como 1 y 2 en (a)) a lo largo de la estructura del NaCl. b) y c) son dos segmentos de trayectoria de la punta para estos dos ángulos seleccionados a 0 y 300 K, respectivamente. d)-g) Mapas de fricción para las dos dirección seleccionadas. d) 0 y e) 300 K para la dirección -45° . f) 0 y g) 300 K para la dirección de 0° .

interacción con simetría cuadrada está en buen acuerdo con una predicción del tipo $[T \ln(C T)]^{2/3}$, inicialmente adscrita para un sistema unidimensional. Los efectos térmicos además introducen una dispersión en las trayectorias del movimiento de la punta, pero sin afectar notoriamente su patrón básico. De esta manera, la trayectoria que corresponde a 0° según nuestra convención (trayectoria recta en figura 5.2(b) y (c)), presenta diferencia en el grado de ruido que presenta la trayectoria a temperatura ambiente. El caso de la trayectoria a 45° es similar. Así, el efecto global de la temperatura es reducir la fuerza de fricción F_k a la vez que preserva la forma del comportamiento de $F_k(\phi)$. Por lo tanto es de esperar un grado importante de anisotropía de la fuerza de fricción en este tipo de red. En el caso de la fuerza de fricción estática $F_s(\phi)$, no presentamos resultados en función de la temperatura pero esperamos una tendencia similar al caso de la fricción cinética.

Además se presentan mapas de fricción para F_k correspondiente a esta estructura y para 0° (figuras 5.2(f) y (g)) y 45° (figura 5.2(d) y (e)). En estos mapas se representa la fuerza de fricción cinética (valor de la fricción en z) respecto las posiciones de soporte, R_x (eje x) y R_y (eje y). El mapa de la figura 5.2(d) reproduce bien la estructura de la red. La estructura es completamente visible para esta configuración de barrido de la punta. El espaciado de red en el mapa corresponde $a = 0.3988$ nm, la constante de red entre iones **Na** de la estructura **NaCl**, figura 5.1(b). La presencia de efectos térmicos introduce una cantidad de ruido en la resolución del mapa de fuerza de fricción, figura 5.2(e), además de la reducción en el valor fricción anteriormente discutido. Para la dirección a 0° , la situación es diferente. Debido al movimiento de la punta la estructura de la red no es completamente revelado, figura 5.2(f) y (g). Estos dos resultados pueden entenderse a partir de las diferencias entre los patrones de movimiento que despliega la punta en las dos configuraciones, figura 5.3. En la configuración de 45° , figura 5.3(a), la punta despliega un movimiento en zig-zag, lo que le permite muestrear mejor la estructura. Para la configuración de 0° , figura 5.3(b), la punta realiza movimientos “stick-slip” a lo largo de una línea recta, lo cual agrupa los diferentes puntas de las fases stick de movimiento de manera muy ordenada y similar revelando así el mapa de fricción particular de la figura 5.2(f).

5.2.2. Red hexagonal y superficie HOPG:

En esta sección se presentan los resultados para la estructura hexagonal. La figura 5.4 resume los principales resultados para la fuerza de fricción estática F_s y cinética F_k . En la figura 5.4(a) se presenta la dependencia angular de la fuerza estática $F_s(\phi)$ (cuadrados vacíos) y cinética $F_k(\phi)$ (círculos azules 0 K y círculos rojos 300 K). La fuerza de fricción estática presenta una dependencia

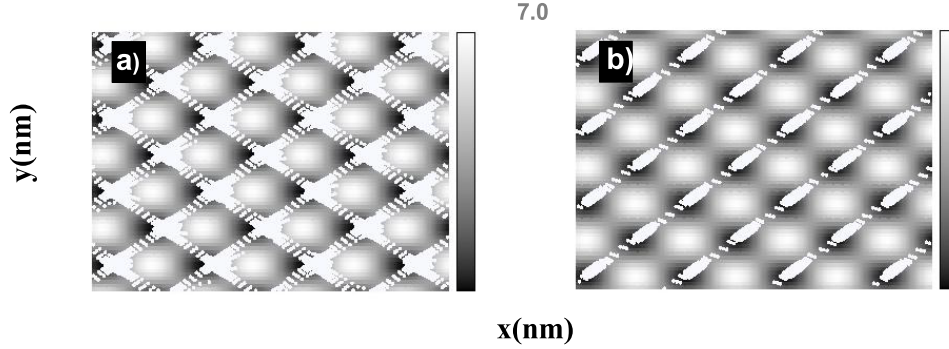


Figura 5.3: Distribución bidimensional de las posiciones de la punta correspondientes a la dinámica de la figura 5.2(d) y 5.2(f). La punta se mueve discontinuamente sobre la superficie y permanece preferiblemente en los mínimos (regiones en negro) del potencial de interacción punta-sustrato. a) distribución de fases stick para el caso de $\phi = 45^\circ$ y b) $\phi = 0^\circ$. $T = 0$ K y $\eta = 7$.

débil con el ángulo, contrario al caso de la red cuadrada. La razón entre el máximo y el mínimo valor de $F_s(\phi)$ de acuerdo a los resultados numéricos es de $F_{s,max}/F_{s,min} = 1.015$. Pequeñas variaciones en la dependencia angular de F_s han sido reportadas recientemente para valores más pequeños de η (> 2) [40]. La fuerza de fricción cinética $F_k(\phi)$ muestra dos tipos de singularidades para el valor de $\eta = 7$. La singularidad para $\phi = 0^\circ$ (y sus valores equivalentes), corresponde para este caso a movimientos en línea recta de la punta, figura 5.4(b). El otro tipo de singularidad presente para esta estructura se encuentra para un ángulo de $\phi = 30^\circ$ (y sus equivalentes) está relacionado con un movimiento en zig-zag alternando saltos de la punta a 0° y 60° , figura 5.4(b). Excluyendo las singularidades, F_k aumenta desde $\phi = 0^\circ$ hasta $\phi = 30^\circ$ y la razón $F_{k,max}/F_{k,min} \simeq 1.09$. Este valor que es mayor que el correspondiente al de la fuerza estática es aún menor que la razón obtenida para la estructura cuadrada. Por comparación, Verhoeven et al. reportó variaciones más grandes en la fuerza de fricción cinética (de un orden de 20 – 30 %) para el caso de una hojuela de material en forma hexagonal y con 93-átomos atados al ápice de la punta.

La introducción de efectos térmicos en el sistema reduce en general el valor de la fuerza de fricción cinética F_k (círculos rojos). A temperatura ambiente, sobreviven las singularidades relacionadas a 0° y sus equivalentes, y son muy fuertemente reducidas aquellas relacionadas con $\phi = 30^\circ$ y valores similares. En la misma figura 5.4 se presentan mapas de fricción F_k para los ángulos indicados por líneas verticales a trozos y etiquetas sobre la curva para la dependencia angular de la fuerza de fricción para esta estructura. Es importante resaltar los resultados de los mapas de fricción obtenidos para la configuración de 0°

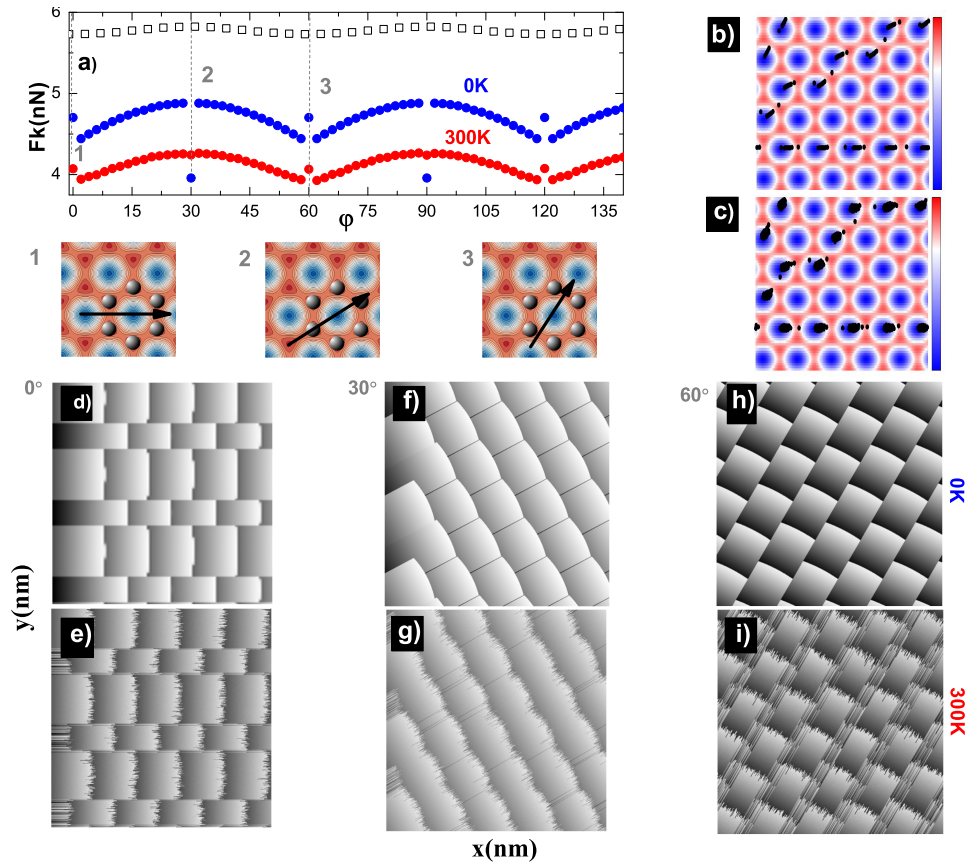


Figura 5.4: Fuerza de fricción para el caso hexagonal a 0 y 300 K. (a) Fuerza de fricción estática F_s (cuadrados) y cinética F_k (círculos azules 0 K y rojos 300 K) para diferentes configuraciones ϕ de barrido del soporte. Existen singularidades en la fuerza de fricción cinética para $\phi = 0^\circ$ (y valores equivalentes), 30° (y valores equivalentes) donde la estructura posee una simetría rotacional de 60° . En líneas verticales a trozos se indican tres ángulos específicos con las etiquetas 1 (0°), 2 (30°) y 3 (60°) e inmediatamente debajo las configuraciones esquemáticas de barrido correspondientes. (b), (c) Trayectorias correspondientes a los ángulos seleccionados en (a) para 0 y 300 K, respectivamente. (d)-(i) Mapas de fricción para los ángulos seleccionados en la figura (a) para 0 y 300 K. El valor del parámetro $\eta = 7.0$ en todas las simulaciones.

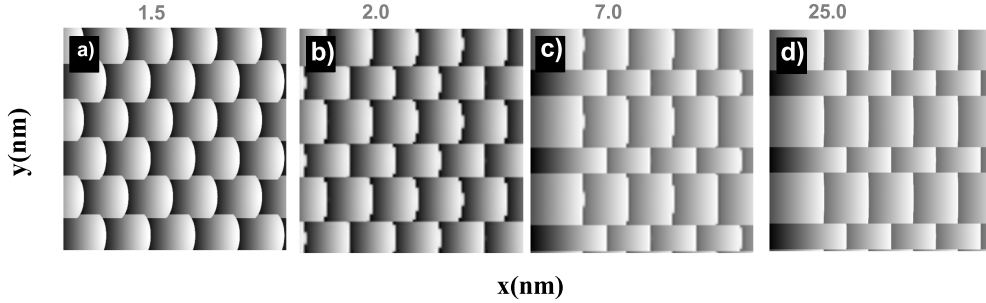


Figura 5.5: Mapas de fuerza de fricción F_k para la estructura hexagonal a $\phi = 0^\circ$ y para diferentes valores del parámetro η . (a) $\eta = 1.5$, (b) $\eta = 2.0$, (c) $\eta = 7.0$ y (d) $\eta = 25.0$. En todos los casos $T = 0$ K.

[figuras (d) y (e)] respecto a los obtenidos para ángulos de $\phi = 30^\circ$ [figuras (f) y (g)] y $\phi = 60^\circ$ [figuras (h) e (i)]. En esta imagen se presentan dos superceldas respecto a la celda unidad de la estructura. Al igual que lo reportado por Sasaki et al. [83] el patrón de dos superceldas presentado aquí corresponde a constantes elásticas relativamente bajas. La inclusión de efectos térmicos en el sistema, introduce principalmente ruido en la imagen del mapa, figuras (e)-(i). En la figura 5.5 se muestra la evolución de este patrón de dos superceldas para diferentes valores de η . A valores bajos ($\eta = 1.5$, relativos valores altos de la constante elástica k) solo es evidente un tipo de celda en la imagen, figura 5.5(a). Un pequeño incremento produce una ligera diferencia entre las celdas de dos filas consecutivas en la imagen del mapa de fricción, figura (b) del mismo panel. Incrementos adicionales desarrollan completamente la estructura de dos superceldas en el mapa de fricción, figuras (c) y (d). Así, se puede ampliar los resultados de Susuki et al. al afirmar que este patrón de dos superceldas para esta estructura hexagonal surge para valores relativamente pequeños de la constante elástica del sistema k (valores grandes en η) y adicionalmente para la configuración de $\phi = 0^\circ$.

Este interesante resultado puede ser explicado por la distribución de posiciones de la punta relacionados con cada mapa de fricción de la figura 5.4. En la figura 5.6 se compara específicamente los resultados para el caso $\phi = 0^\circ$ y 30° . En cada una de estas figuras, cada punto blanco representa la posición del átomo-punta moviéndose entre los mínimos del potencial de la estructura. Como muestra la distribución de posiciones, en el caso de la configuración $\phi = 0^\circ$ [figura 5.6(a)], existe una mayor probabilidad de visitar un tipo de celda. Si se acuerda llamar el tipo de celda de la fila de átomos más inferiores como **A** y la fila inmediatamente superior a esta como tipo **B**, entonces la estructura del potencial se puede obtener de la intercalación de filas de celdas tipo **A** y **B**. Así, se puede decir que las celdas de tipo **B** son más frecuentemente visitadas

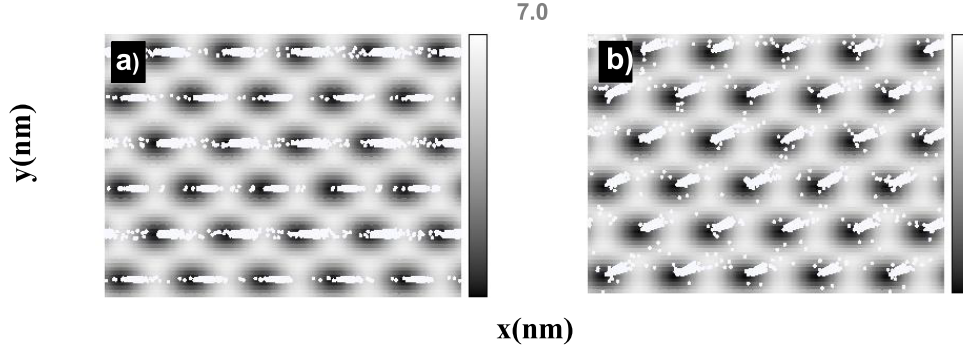


Figura 5.6: Distribución bidimensional de posiciones de la punta para (a) $\phi = 0^\circ$ y (b) $\phi = 30^\circ$. En ambos casos $\eta = 7$ y $T = 0$ K.

por el átomo-punta y por lo tanto el mapa de fricción para esta configuración resalta fuertemente este tipo de celda. Para el caso de $\phi = 30^\circ$, todas las celdas presentan igual probabilidad de ser visitadas y el mapa de fricción no muestra diferencia apreciable entre los tipos de celdas. De igual forma se puede explicar el mapa de fricción para la configuración a $\phi = 60^\circ$, con una distribución similar entre los tipos de celda.

5.2.3. Red honeycomb:

Como estructura final de interés, se presenta una caracterización completa del comportamiento friccional sobre una estructura más compleja tipo honeycomb obtenida a partir de una red hexagonal con dos átomos por celda unidad, figura 5.1(d). Específicamente este tipo de estructura puede representar mejor la respuesta friccional del grafito. La figura 5.7(a) muestra la dependencia de la fuerza de fricción estática F_s (cuadrados) y cinética F_k (círculos azules 0 K y círculos rojos 300 K) con el ángulo de arrastre del soporte ϕ . En líneas verticales y a trozos se indican cuatro valores del ángulo relacionados con ejes de simetría de esta estructura. En forma similar que para los casos previos, inmediatamente debajo de la figura (a), se esquematizan las cuatro configuraciones angulares seleccionadas. La fuerza de fricción estática presenta una periodicidad de 120° . Debido a que hay dos átomos en la celda de esta estructura, existen dos curvas idénticas pero con un desfase de 60° entre ambas representando la fuerza de fricción estática desarrollada dependiendo del átomo que se toma como punto de partida. Esto produce un comportamiento general con periodicidad de 120° . La razón entre el valor máximo y el mínimo de F_s es $F_{s,max}/F_{s,min} \simeq 1.48$. La fricción cinética F_k para esta red, excluyendo las singularidades, presenta una anisotropía de $F_{k,max}/F_{k,min} \simeq 1.11$. Los efectos térmicos reducen la fricción en cualquier configuración y suavizan algunos

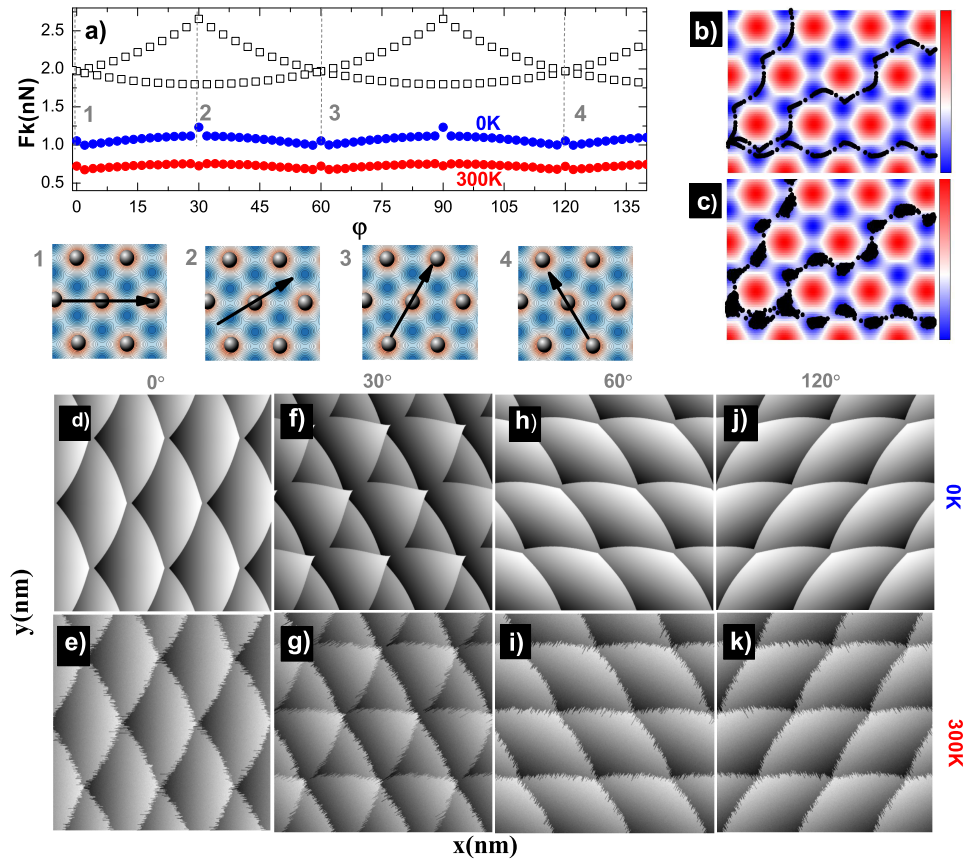


Figura 5.7: Comportamiento friccional en una estructura honeycomb a 0 y 300 K. (a) Dependencia angular para la fuerza de fricción estática F_s (cuadrados) y cinética F_k (círculos azules 0 K y círculos rojos 300 K). En líneas verticales a trozos y con etiquetas numéricas se indican cuatro ángulos seleccionados donde se presentan singularidades en el valor de la fricción F_k . Inmediatamente debajo, se esquematizan las configuraciones de movimiento para cada uno de los ángulos seleccionados en (a). Trayectorias del átomo-punta para $\phi = 0^\circ$, 30° y 60° a (b) 0 K (c) 300 K. (d)-(k) Mapas de fricción F_k para los cuatro ángulos indicados en (a) para 0 y 300 K. En todos los casos $\eta = 7$.

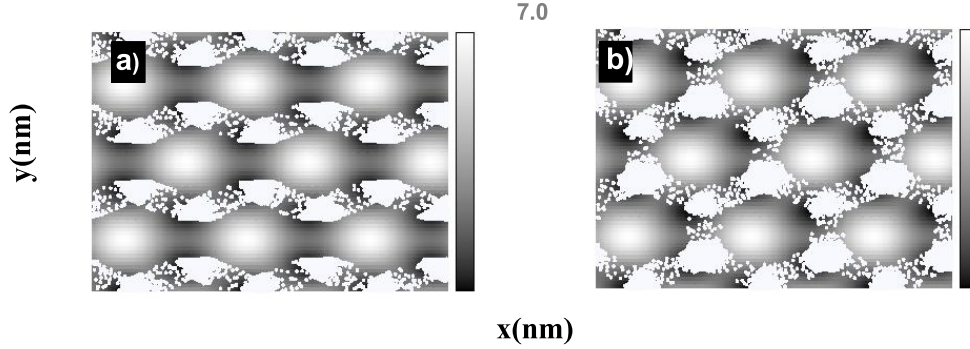


Figura 5.8: Distribuciones bidimensionales de las posiciones de la punta (puntos blancos) para para la estructura honeycomb en las configuraciones (a) $\phi = 0^\circ$ y (b) $\phi = 30^\circ$. $\eta = 7$ y $T = 0$ K en ambos casos.

puntos singulares sobre la curva $F_k(\phi)$ (círculos rojos). Las figuras 5.7(b) y (c) muestran tres trayectorias (0° , 30° y 60°) a 0 y 300 K, respectivamente. Para completar el estudio, en las figuras 5.7(d)-(k) se presentan mapas de fricción F_k para los cuatro ángulos indicados en la figura 5.7(a). Para los casos $\phi = 0^\circ$ [(d) (0 K) y (e) (300 K)], $\phi = 60^\circ$ [(h) (0 K) y (i) (300 K)], $\phi = 120^\circ$ [(j) (0 K) y (k) (300 K)] se observa una estructura similar. Diferencias notables se presentan en comparación con la configuración $\phi = 30^\circ$, figuras 5.7(f) y (g). De igual manera que en los casos anteriores (estructuras cuadrada y hexagonal), estas diferencias se explican analizando las distribuciones bidimensionales que surgen de la dinámica del átomo-punta.

En la figura 5.8 se presentan las distribuciones de las posiciones para dos configuraciones, $\phi = 0^\circ$ [figura (a)] y $\phi = 30^\circ$ [figura (b)]. De su comparación se puede resaltar

5.3. Discusión y conclusiones

En conclusión, se ha extendido algunos recientes trabajos en los cuales el modelo PT fue aplicado para predecir la fricción estática y cinética en sistemas 2D. Aunque la mayoría de los resultados teóricos aun esperan por la contraparte experimental (grafeno es probablemente el sistema a ser estudiado), dos conclusiones han sido recientemente confirmadas por medidas de AFM sobre calcita y dolomita en líquido y sobre NaCl en ultra alto vacío. Esas son el acoplamiento selectivo (dependencia de la dirección) entre una punta y una superficie mientras desliza [77] y la anisotropía de fricción a través de pasos monoatómicos [84]. Estos resultados extienden el rango de aplicación del modelo PT y abren una ruta a nuevos excitantes investigaciones sobre este tema.

Tomados en conjunto, estos resultados muestran que el modelo PT puede predecir una serie de interesantes efectos, desde una fuerte anisotropía de la fricción sobre una red cuadrada (comparada a una hexagonal) a un número variable de “picos” de fricción dependiendo de la dirección de barrido. La comprobación o no de estas predicciones puede ser únicamente a través de medidas de AFM cuidadosamente planeadas. Condiciones de ultra alto vacío se requieren para medir variaciones con el ángulo ϕ de fricción estática y cinética. Además, el ápice de la punta no debe cambiar con la variación del ángulo de arrastre de la punta. Desafortunadamente, esas condiciones son raramente logradas en la práctica. Con el fin de variar el ángulo de arrastre de la punta ϕ , se debe rotar la superficie de la muestra o el cantilever, pero ningún montaje AFM en condiciones de ultra alto vacío, que sepamos, puede hacer esto sin destruir el vacío. Alternativamente, se puede mantener la orientación entre el cantilever y la superficie, y cambiar la dirección de deslizamiento. Sin embargo, aun en la geometría más simple de cantilever (forma rectangular) introduce problemas tales como perturbaciones provenientes del “buckling” del cantilever. Este problema ha sido revisado en un reciente artículo por Campione et al. [85], donde variaciones aparentes de altura producto del “buckling” fueron relacionadas a la componente de fricción a lo largo del eje del cantilever y usados para determinar la así llamada fricción “hodograph” sobre una superficie anisótropa.

Capítulo 6

Barrera finita y espectroscopia de fuerza

6.1. Introducción

Hace 70 años, Kramers [86] propuso una ecuación para describir el escape de una partícula Browniana fuera de un pozo de potencial. Este problema es considerado una cuestión de interés fundamental y ha recibido una amplia atención desde una gran cantidad de áreas científicas [87–89]. Presentamos aquí una pequeña contribución a este vasto campo: un detallado estudio numérico del problema de activación en el régimen de amortiguamiento moderado a alto y usando simulaciones de dinámica de Langevin.

En particular, estamos interesados en estudiar la importancia de efectos de barrera finita y probar las diferentes teorías disponibles. Finalmente, discutiremos nuestros resultados en el marco de trabajo de la espectroscopia dinámica de fuerza.

Este trabajo está motivado por un reciente estudio numérico del problema de Kramers en el régimen de amortiguamiento pequeño [90]. Ahí, importantes efectos de barrera finita fueron reportados, una convergencia lenta al límite de barrera finita del sistema y la precisión de la teoría [91] Drozdov-Hayashi fue probada. Como se mostró ahí, una teoría precisa es de interés fundamental para entender experimentos en este régimen físico.

Del otro lado se encuentra el límite de amortiguamiento grande del problema. Este es el típico caso de muchos de los experimentos actuales en fricción [22, 23, 48, 54, 92] y de física biológica [47, 93, 94], donde el ritmo de escape es el concepto fundamental para entender los experimentos de espectroscopia dinámica de fuerza. En muchos de esos trabajos, el resultado de Kramers para

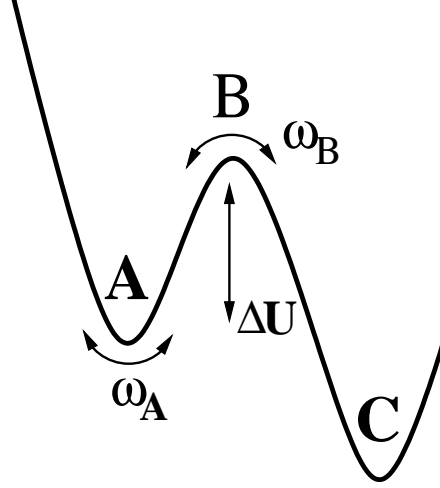


Figura 6.1: Perfil del potencial. debido a las fluctuaciones térmicas, una partícula localizada en el estado A es capaz de superar la barrera ΔU y escapar al estado C .

la tasa de escape a amortiguamiento alto:

$$r_{KHD} = \frac{\omega_a \omega_b}{2\pi\gamma} e^{-\Delta U/k_B T}. \quad (6.1)$$

aparece como el punto de partida teórico para entender resultados experimentales.

En su famoso trabajo [86], Kramers derivó además una expresión para la tasa de escape en el límite de amortiguamiento moderado a alto,

$$r_{KMHD} = k_{KMHD} \times \frac{\omega_a}{2\pi} e^{-\Delta U/k_B T}. \quad (6.2)$$

donde la dependencia del amortiguamiento del prefactor está dada por

$$k_{KMHD} \left(\frac{\gamma}{\omega_b} \right) = \left[1 + \left(\frac{\gamma}{\omega_b} \right)^2 \right]^{1/2} - \left(\frac{\gamma}{2\omega_b} \right) \quad (6.3)$$

Ahí, ω_a y ω_b están relacionadas con la curvatura del potencial en el pozo y en la barrera respectivamente, ver figura 6.1. ΔU es la barrera de potencial y γ el amortiguamiento del sistema. Para amortiguamientos grandes, $\gamma \gg 1$, tenemos $k_{KHD} := \omega_b/\gamma$ para el prefactor y se recupera el resultado extensivamente usado de la Ec. (6.7). Los resultados dados fueron obtenidos para una barrera parabólica [95] en el así llamado régimen de barrera infinita del sistema, donde $\Delta U \gg 1$.

Otro importante concepto en la teoría de activación térmica es el tiempo medio del primer pasaje (MFPT en inglés). Este es definido como el tiempo

medio $\langle t \rangle$ para que partículas inyectadas con velocidad cero en el punto a lleguen al punto b , donde estas son absorbidas. En el límite sobre amortiguado, dado el potencial $U(x)$, el MFPT puede ser exactamente calculado como [87]

$$\langle t \rangle_{HD} = \frac{m\gamma}{k_B T} \int_a^b dy e^{U(y)/k_B T} \int_{-\infty}^y dz e^{-U(z)/k_B T} \quad (6.4)$$

Existe una importante literatura estudiando la relación entre tasas de transición y tiempos medios de primer pasaje [87, 89, 96, 97]. Ha sido usualmente asumido, y teóricamente aprobado, que hay una relación cercana entre ambas cantidades y de hecho

$$r = \frac{1}{\langle t \rangle}, \quad (6.5)$$

En orden a satisfacer esta relación, los puntos de inyección y absorción corresponden a dos mínimos de potencial separados por una barrera. Ecs. (6.2) y (6.3) permiten calcular la tasa de escape exacta en el límite sobre amortiguado del sistema y compararlo a los resultados de barrera infinita de Kramers y otros resultados para el escape.

En la sección II de este capítulo presentamos una revisión crítica de las teorías existentes. Además proponemos una ecuación relativamente simple, Ec. (6.7), la cual permite calcular tasas de escape para cualquier barrera y amortiguamiento en el régimen de amortiguamiento moderado a alto. Entonces, en la sección III estudiamos el problema del tiempo para alcanzar la barrera. Este tiempo, $\langle t \rangle_M$ difiere del previamente calculado $\langle t \rangle$ por un factor que cambia de 1 a 2 cuando el amortiguamiento se incrementa, y es la cantidad relevante en algunas situaciones.

Con la ayuda de nuestros resultados previos, abordamos en la sección IV los así llamados problemas de espectroscopia de fuerza. Ahí, el sistema es afectado continuamente por un campo externo y la función de distribución de probabilidad de escape es almacenada. Comparamos resultados para el campo de escape medio derivados de diferentes teorías. Enfatizamos la diferencia entre los resultados para alcanzar el siguiente estado metaestable y el de alcanzar la barrera. Mostramos además que el amortiguamiento por la rampa es el parámetro relevante en el límite sobre amortiguado, y que existe un valor para ese parámetro más allá del cual importantes efectos fuera del equilibrio dominan el problema. Finalizamos mostrando resultados en el espectro completo de amortiguamiento.

6.2. Modelo y resultados

Se usan simulaciones de dinámica de Langevin para calcular el tiempo medio para que una partícula con una condición inicial dada alcance un punto definido más allá de la barrera. Para ser más precisos, estaremos interesados primero en calcular el tiempo medio para que una partícula situada con velocidad cero en el mínimo del pozo metaestable A alcance por primera vez el próximo mínimo de potencial disponible C , ver figura 6.1. Para nosotros esta será la definición relevante del tiempo medio de primer pasaje (MFPT) $\langle t \rangle$ del problema.

Para ser más precisos, estudiamos la dinámica de una partícula Browniana en un pozo de potencial metaestable:

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} = \frac{dV(x)}{dx} + \xi(t), \quad (6.6)$$

donde para el potencial usamos

$$V(x) = V_0(1 - \cos x). \quad (6.7)$$

$\xi(t)$ es la fuerza estocástica que describe las fluctuaciones térmicas. Aquí consideramos ruido térmico blanco, $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2m\gamma k_B T \delta(t - t')$.

El potencial sinusoidal inclinado describe la partícula en un potencial periódico sujeta a un campo externo, una situación de mucho interés en muchos campos. En particular Ec. 6.1 es realizada experimentalmente por uniones Josephson y en el régimen de amortiguamiento grande puede ser investigada con uniones túnel “shunted” o con uniones superconductor-normal-superconductor [98].

Estamos interesados en calcular la tasa de escape de una partícula desde un pozo metastable (ver figura 6.1) para valores de amortiguamiento del sistema de moderado a alto y para valores diferentes de la razón $\Delta U/k_B T$, que es el parámetro más relevante del problema. Algunos autores, usando diferentes aproximaciones, han investigado el problema de incluir efectos de barrera finita en la teoría [99–101]. Esta es una interesante cuestión ya que en muchos casos el escape ocurre a barrera relativamente pequeñas. En nuestro sistema, la barrera de energía depende de la fuerza externa normalizada $f = F/V_0$ como

$$\Delta U = 2V_0 \left[(1 - f^2)^{1/2} - f \cos^{-1} f \right]. \quad (6.8)$$

Otro importante parámetro en la teoría es el valor de curvatura en el mínimo metaestable $\omega_a = \omega_b = (V_0/m)^{1/2}(1 - f)^{1/4}$.

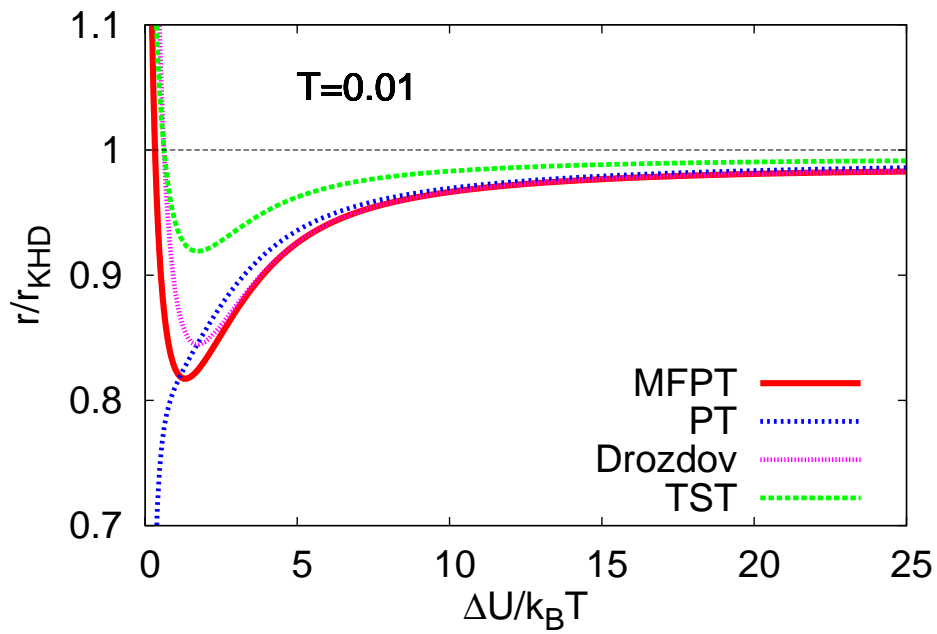


Figura 6.2: Estimación teórica de la tasa de escape en el límite de amortiguamiento alto, normalizado por el resultado de Kramers. La línea roja muestra el resultado exacto del tiempo medio de primer pasaje el cual describe los efectos de barrera finita en el sistema. Además mostramos resultados para PT, Drozdov y TST exacta (ver texto y apéndice).

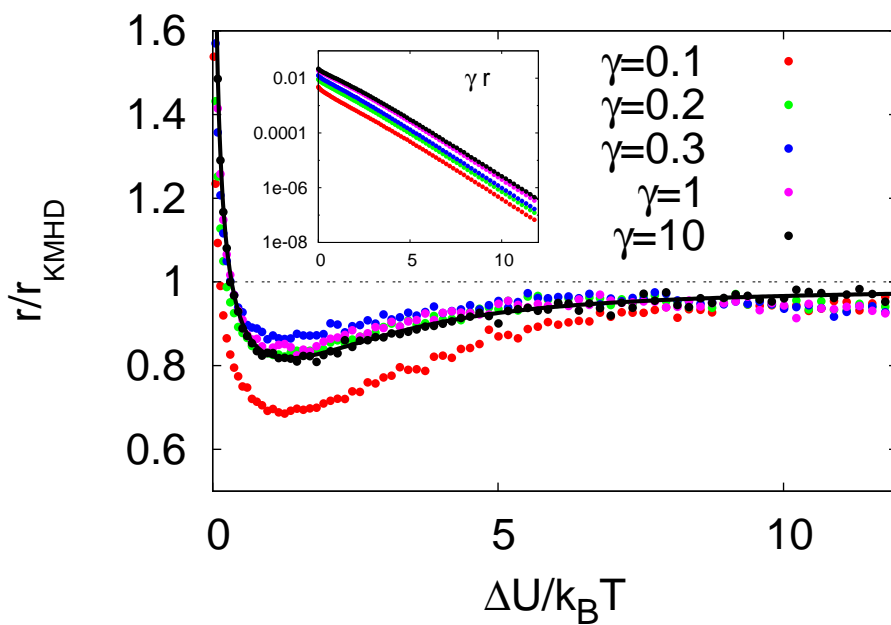


Figura 6.3: Estimaciones numéricas de la tasa de escape en los regímenes de amortiguamiento de modera a alto y normalizado por el resultado de Kramers de la ecuación Eq. (6.2). La línea negra muestra el resultado exacto para tiempo del primer pasaje para el caso de amortiguamiento alto.

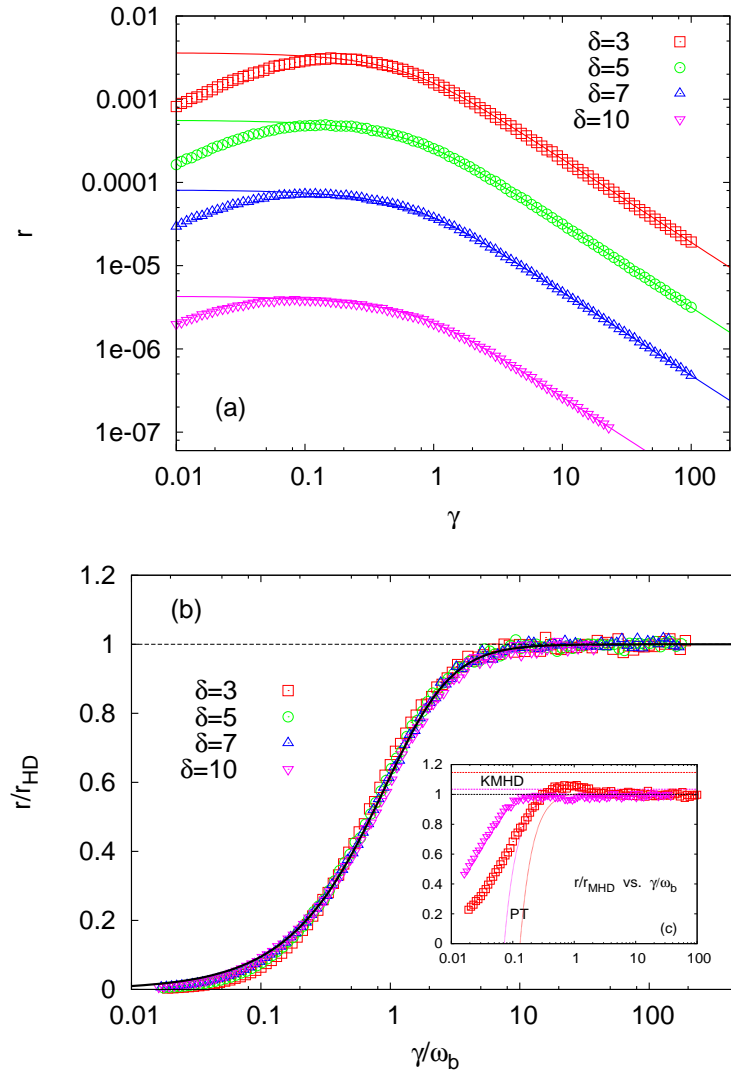


Figura 6.4: Tasa de escape para diferentes γ para $\delta := \Delta U/k_B T = 3, 5, 7$ y 10 , y predicciones de Eq. (??). (a) Tasa de escape como función de γ . (b) Tasa de escape normalizada por el resultado de amortiguamiento alto como función de γ/ω_b . (c) Tasa de escape normalizada por el resultado de Eq. (??) para $\Delta U/k_B T = 3$ y 10 y la predicción de las teorías de Kramers (línea a trozos) y PT (línea punteada).

Hemos realizado simulaciones de dinámica molecular de la ecuación de Langevin (6.1). Las ecuaciones fueron resueltas numéricamente usando el algoritmo estocástico de Runge-Kutta [102] y los MFPT fueron calculados típicamente sobre 10000 realizaciones. Hemos usado para $m = 0.35$ y $V_0 = 0.155$, como fue hecho en la referencia [90]. En la mayoría de las simulaciones usaremos $k_B T = 0.01$ y cambiamos F y γ [103].

Amortiguamiento grande. Primero comparamos en la figura 6.2 resultados exactos de la teoría MFPT [Ecs. (6.3) y 6.4] con el de barrera infinita de Kramers, Ec. (6.1). Como una referencia representamos además el resultado exacto r_{TST}^{exacto} [104] (ver apéndice). Esos resultados fueron propuestos para el límite de amortiguamiento grande del sistema. Las figuras dan una estimación cuantitativa de la precisión del resultado de amortiguamiento alto de Kramers para cualquier barrera. Como podemos ver, los efectos de barrera finita no son muy severos (menos del 10 %) para valores de barrera normalizada arriba de 5. Sin embargo debe tenerse algo de cuidado al considerar eventos con barreras por debajo de este valor. La figura muestra además la convergencia de la tasa de escape para el resultado de barrera infinita de Kramers.

Como se ha visto en la figura 6.2, la teoría PT da una simple expresión muy cercana al resultado exacto excepto para barreras pequeñas. Drozdov da una mejor aproximación, sin embargo su ecuación final es más compleja y únicamente válida para valores muy altos del amortiguamiento. La aproximación PT falla a barreras bajas y Drozdov es una buena aproximación únicamente en el límite sobre amortiguado.

Amortiguamiento de moderado a alto. Se propone más abajo una expresión la cual da una buena aproximación a cualquier barrera y amortiguamiento. Para hacer esto, se parte de la Ec. (6.3) que es exacta en el límite de sobre amortiguamiento del sistema. Sin embargo no hay resultado para MFPT a otros valores del amortiguamiento del sistema. Se propone una extensión de la Ec. (6.9) válida para barreras arbitrarias y para el rango de moderado a alto amortiguamiento del sistema.

Nuestra propuesta toma como punto de partida extensivos resultados numéricos para las tasas de escape a diferentes valores del amortiguamiento y como una función de la barrera normalizada $\Delta U/k_B T$. La figura 6.3 muestra resultados para γr (inset) y r/r_{KMHD} [es de valor notar que ahora hemos normalizado la tasa con respecto a la ec. (6.2)] como una función de $\Delta U/k_B T$ para $T = 0.01$ y $\gamma = 0.1, 1, 10$ y 100 . Ahí, podemos ver que nuestros resultados numéricos para amortiguamiento alto concuerdan con la predicción teórica de la expresión MFPT, ec. (6.3).

La figura 6.3 muestra además que, excepto para la curva de $\gamma = 0.1$ (más adelante mostramos que este valor corresponde a la región de amortiguamiento

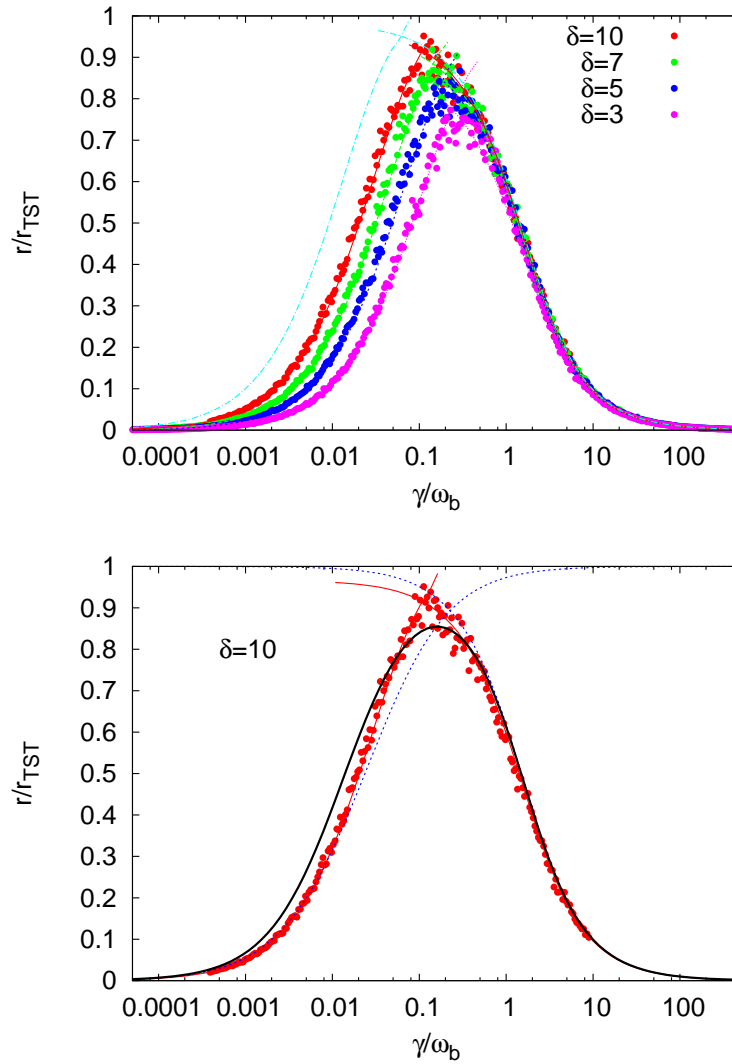


Figura 6.5: Figura superior: tasa de escape teórica (líneas) y numérica (puntos) como una función del parámetro de amortiguamiento para diferentes valores de la razón barrera sobre temperatura. La línea más superior es la predicción teórica $\Delta U/k_B T = 20$. Figura inferior: Diferentes aproximaciones teóricas para la tasa de escape y comparación la comparación a nuestros resultados numéricos, para $\Delta U/k_B T = 10$. Líneas rojas para Drozdov-Hayashi (amortiguamiento bajo) y para nuestros resultados r_{MHD} (amortiguamiento alto). Líneas azules punteadas para la aproximación BHL (amortiguamiento bajo) y para KMHD. Líneas negras muestran la ecuación de interpolación más simple para el rango completo de amortiguamiento (ver texto).

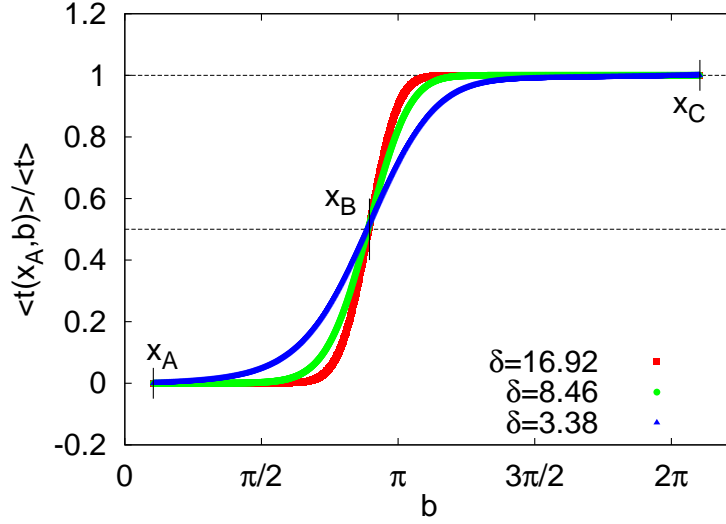


Figura 6.6: La figura muestra $\langle t(a, b) \rangle$ como una función de b para $a = x_A$ y $b \in (a, a + 2\pi)$. Para comparación, los resultados son normalizados con respecto a $\langle t \rangle = \langle t(x_A, x_C) \rangle$ en cada caso. Asignamos $F = 0,05$ y presentamos resultados para tres valores diferentes de temperatura, resultando en diferentes razones $\Delta U/k_B T$ $x_A = \sin^{-1}(F/V_0)$, barrera $x_B = \pi - x_A$ y $x_C = x_A + 2\pi$ se marcan con segmentos verticales.

moderado donde $r(\gamma)$ obtiene un máximo), todos los datos caen aproximadamente sobre una misma curva cuando se compara con la predicción de r_{KMHD} . Esta observación nos permite proponer la siguiente extensión simple del resultado de MFPT de la ec. (6.3) para la región de amortiguamiento moderado a alto

$$r_{MHD} = \frac{\gamma}{\omega_b} \times k_{KMHD} \left(\frac{\gamma}{\omega_b} \right) \times \frac{1}{\langle t \rangle_{HD}}. \quad (6.9)$$

La formula recobra el resultado correcto $r_{HD} = 1/\langle t \rangle_{HD}$ para $\gamma/\omega_b \gg 1$ e incorpora la dependencia del amortiguamiento sugerida por la figura 6.3. Como veremos, esta expresión recupera nuestros resultados numéricos en el régimen de amortiguamiento de moderado a alto del problema en un modo muy simple y mejor que cualquier descripción previa.

Con objeto de evaluar la precisión de la Ec. (6.3), hemos realizado simulaciones numéricas de las tasas de escape de un sistema en función de γ para valores diferentes de la barrera. En particular, la figura 6.4 muestra resultados para cuatro diferentes valores de la razón $\Delta U/k_B T$ (3, 5, 7 y 10). Para una mayor comprensión presentamos resultados en tres formas diferentes. La figura 6.4(a) muestra la tasa frente al amortiguamiento. Como se puede ver, la expresión teórica es válida para valores de γ más grandes que 0.1 aproxima-

damente. Este valor marca el límite de la región de moderado a alto amortiguamiento. Valores más pequeños de γ caen en la región de bajo a moderado amortiguamiento, que fue estudiado en un reporte previo [90]. Este tipo de gráficos ha sido usado extensivamente en la literatura, sin embargo debido a la dependencia de la tasa con la escala logarítmica esta es incapaz de evaluar la precisión de la ecuación teórica.

La figura 6.4(b) muestra r/r_{HD} como función de γ/ω_b para verificar la validez de nuestro ansatz en la ec. (6.10). Representado de esta manera, todas las curvas colapsan aproximadamente en una única función dada por $\left(\frac{\gamma}{\omega_b}\right) \times k_{KMHD}(\gamma/\omega_b)$. Como es de esperar aparecen desviaciones para los valores más bajos del amortiguamiento.

Para finalizar, presentamos en la figura 6.4(c) la comparación directa de resultados numéricos para la Ec. (6.7) y las teorías PT y Drozdov para $\delta = 3$ y $\delta = 10$. Ahí, representamos la tasa de escape normalizada por nuestra expresión teórica, f/r_{MHD} frente a γ/ω_b . Concluimos que la Ec. (6.7) reproduce nuestros resultados numéricos en una mejor forma que teorías previas para cualquier barrera y en el régimen de amortiguamiento completo de moderado a alto.

Como se ha visto, nuestros resultados numéricos son ajustados bien por la ec. (6.7) para valores de amortiguamiento arriba de $\gamma \sim 0.2$ en nuestras unidades. A estos valores intermedios del parámetro de amortiguamiento estamos dentro de la así llamada región de “turnover”, la cual caracteriza la transición de la regímenes de moderado a bajo y de moderado a alto amortiguamiento. Ahí, la teoría clásica de estado de transición establece $r_{TST} = \frac{\omega_b}{2\pi} \cdot \exp(-\Delta U/k_B T)$.

Rango completo de amortiguamiento. Con la intención de presentar una panorama general y ubicar nuestros resultados, presentamos en la parte superior de la figura 6.5 la tasa de escape dividida por el resultado r_{TST} para un rango amplio de valores de amortiguamiento con especial énfasis en la región “turnover”. Como se espera, cuando se representa como función del amortiguamiento normalizado γ/ω_b todas las curvas colapsan unas sobre otras únicamente en el límite de amortiguamiento alto. Cuando la barrera se incrementa, el máximo se mueve hacia valores de γ/ω_b más bajos. De cualquier manera, la tasa se aproxima muy lentamente al límite de barrera infinita. La figura muestra además, los resultados numéricos presentados en [90] y los de este capítulo. Podemos ver que la combinación de los de Drozdov-Hayashi [91] para valores de amortiguamiento de moderado a bajo y nuestros resultados de tiempo medio de primera pasada para el régimen de moderado a alto, permiten una buena aproximación a los resultados obtenidos numéricamente para todos los amortiguamientos del sistema.

La parte inferior de la figura 6.5 muestra el resultado para $\Delta U/k_B T = 10$

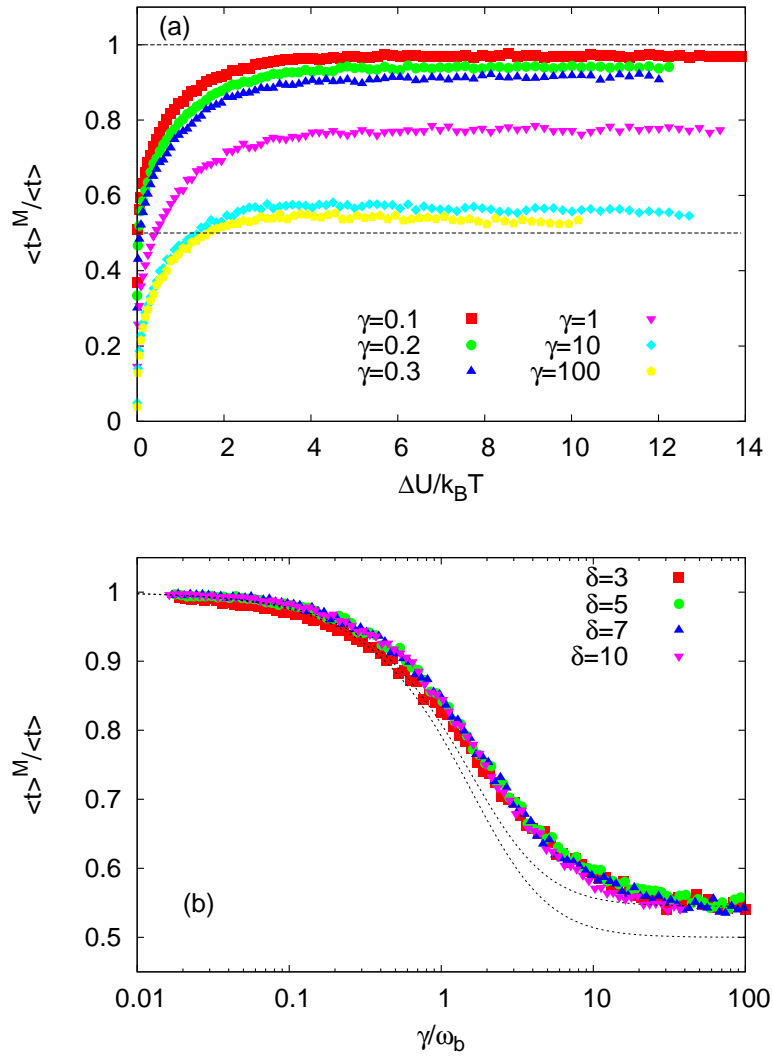


Figura 6.7: $\langle t \rangle^M / \langle t \rangle$ para valores diferentes de $\Delta U / k_B T$ y γ . En (b) mostramos además (líneas) la función propuesta en Eq. (??) para $\epsilon_{HD} = 0,5$ y 0.545 .

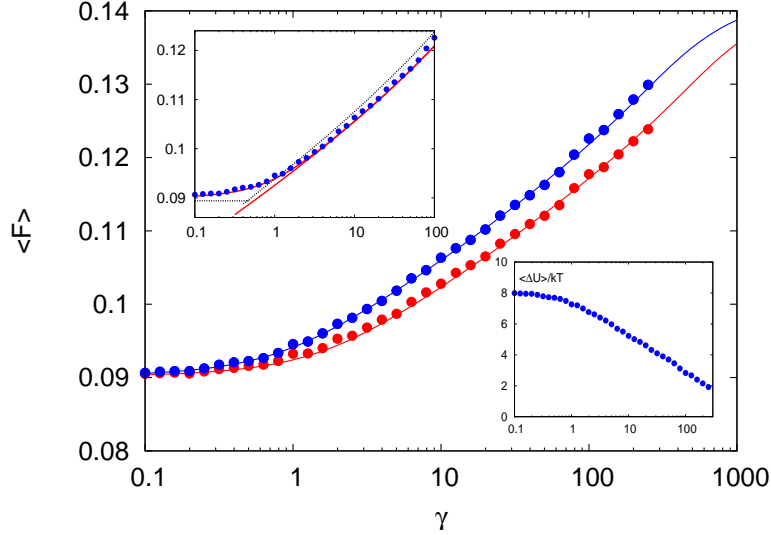


Figura 6.8: Fuerza media $\langle F \rangle$ como una función del amortiguamiento γ para la primera pasada de la cima de la barrera (rojo) y el fondo del pozo de potencial (azul) en una simulación de espectroscopia de fuerza a $T = 0,01$ y con una rampa de fuerza 2.5×10^{-7} . La líneas son para las predicciones teóricas basadas en Ecs. (6.7) y (6.9). Recuadro superior: comparación con diferentes teorías simples. Recuadro inferior: barrera normalizada en diferentes valores de fuerza media de escape.

y representa además las otras tres aproximaciones teóricas. De una lado usamos el resultado de Kramers para amortiguamientos de moderado a alto y el de Buttiker-Harris-Landauer (BHL) [105]. Vemos que esta última aproximación se desvía importantemente en la región de amortiguamiento moderado del sistema. Para finalizar, presentamos además resultados de la aproximación teórica más simple y que reproduce el régimen completo de amortiguamiento:

$$r^{-1} = r_{KLD}^{-1} + r_{KMHD}^{-1} \quad (6.10)$$

donde para una barrera cúbico-lineal tenemos $r_{KLD} = 7.2\gamma \times (\Delta U/k_B T) \times r_{TST}$ y r_{KMHD} es dado por la Ec. (6.2). Esta es una simple expresión la cual da a primera vista una buena idea del comportamiento de la tasa de escape en el espectro completo de amortiguamiento del sistema.

6.3. Tiempo para alcanzar la barrera

La expresión general para MFPT depende de los puntos de inyección a y de absorción b . Es interesante enfatizar que la elección adecuada para ambos números, con el propósito de mantener la Ec. (6.8) válida, usualmente reside

sobre criterios vagos, ya que para partículas iniciando en un pozo metaestable suficientemente lejos de la barrera y absorbidas en otro pozo bien lejos de la barrera, la dependencia sobre a y b es despreciable. Así, a y b debe estar lejos de la barrera. La Ec. (6.3) permite un estudio directo de la dependencia $\langle t(a, b) \rangle$. La figura 6.6 explora $\langle t(a, b) \rangle$ como una función de b para $a = x_A$ y diferentes valores de los parámetros del modelo. Como se puede ver los MFPT cambian en forma importante en la zona de la barrera. Como se espera el tiempo para alcanzar el próximo mínimo de potencial es aproximadamente el doble del tiempo de llegar al máximo (en el régimen de amortiguamiento grande, una vez en el máximo la partícula avanza con probabilidad cercana a un medio). Un estudio similar puede ser hecho para conocer la dependencia del MFPT sobre la posición de inyección del sistema, a .

Existen problemas donde la magnitud física relevante es el tiempo medio gastado por el sistema para alcanzar el máximo de la barrera de potencial (Estado de transición B en la figura 6.1). Llamaremos este tiempo $\langle t \rangle^M$ para distinguirlo de $\langle t \rangle$, definido antes como el tiempo para alcanzar el estado C más allá de la barrera.

Se introduce el factor $\epsilon = \langle t \rangle^M / \langle t \rangle$ para la razón entre ambos tiempos. Como puede ser visto en la figura 6.2, una estimación aproximada en el límite de amortiguamiento alto es $\epsilon_{HD} \simeq 0.5$ mostrando que una partícula en el máximo tiene una probabilidad cerca a un medio de cruzar la barrera y un medio para de regresar al pozo original. Sin embargo este no es exactamente el caso y como es bien sabido [96], la así llamada separatriz estocástica está ubicada más allá de la barrera y difiere de la separatriz determinista. Allí, efectos dinámicos interesantes aparecen en la dinámica Browniana del sistema [106, 107].

$\langle t \rangle^M$ puede ser calculado en el límite sobre amortiguado a partir de la Ec. (6.3) fijando el límite de absorción b en la posición de la barrera del potencial. Se explora numéricamente como ϵ depende de la altura de la barrera $\Delta U/k_B T$ y del amortiguamiento normalizados del sistema. Se espera una dependencia débil sobre la barrera a valores suficientemente altos de $\Delta U/k_B T$. Respecto al amortiguamiento, ϵ cambiara suavemente de una valor cercano a 0.5 para amortiguamiento alto a uno más pequeño para amortiguamiento pequeño. A γ pequeño cualquier partícula que alcance el máximo tendrá suficiente energía para sobrepasar la barrera y rápidamente ir al siguiente mínimo del potencial.

La figura 6.7(a) presenta el comportamiento de ϵ en función de $\Delta U/k_B T$ a diferentes valores del amortiguamiento γ . La figura 6.7(b) muestra a ϵ como una función del amortiguamiento normalizado γ/ω_b para diferentes valores de la barrera normalizada $\Delta U/k_B T$. Podemos ver que ϵ depende muy débilmente de la barrera excepto para valores $\Delta U \lesssim 2k_B T$. Respecto a la dependencia del amortiguamiento, ϵ cambia de $\epsilon_{HD} = 0.55$ para nuestro parámetro $\gamma > 10$ a

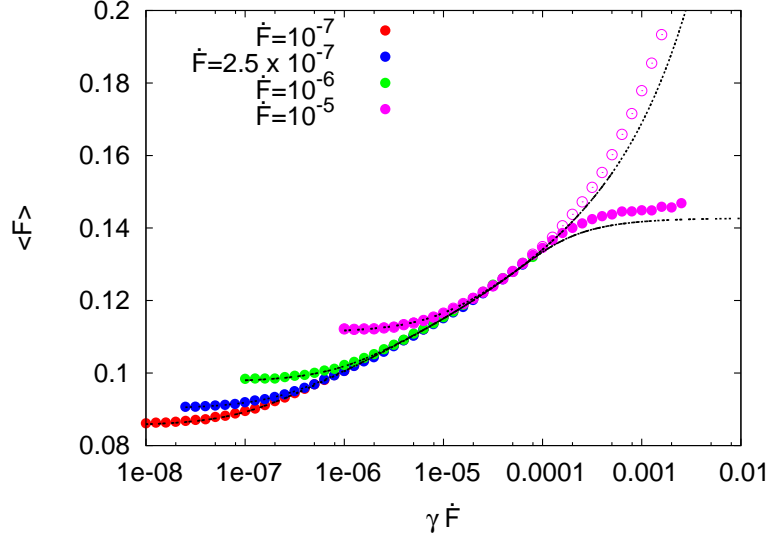


Figura 6.9: Fuerza de escape media como una función de $\gamma \dot{F}$ para diferentes rampas de fuerza. Símbolos abiertos y sólidos para dos diferentes criterios de definición de la fuerza de escape (ver texto). Líneas para las predicciones teóricas para ambos casos.

$\epsilon \lesssim 1$ para $\gamma < 0.1$.

De manera similar que para la evaluación de las tasas de escape, es útil obtener una expresión analítica para calcular el tiempo medio para alcanzar el máximo para diferentes valores de los parámetros del sistema. De la figura 6.7(b) vemos que para cada una de las barreras podemos escribir $\langle t \rangle^M = f(\gamma/\omega_b) \langle t \rangle$. Siguiendo el ansatz usado para derivar la Ec. (6.7), ahora se propone

$$\frac{1}{\langle t \rangle_{MHD}^M} = \frac{\gamma}{\omega_b} \epsilon_{HD} \times k_{MHD} \left(\frac{\gamma}{\omega_b} \epsilon_{HD} \right) \times \frac{1}{\langle t \rangle_{HD}^M}. \quad (6.11)$$

para el caso de una barrera parabólica. Ahí, $\epsilon = \langle t \rangle_{HD}^M / \langle t \rangle_{HD}$ es calculado de Ec. (6.3). La figura 6.7 compara esta ecuación con los resultados numéricos para dos valores posibles del parámetro ϵ_{HD} , 0.5 y 0.545. Aunque el acuerdo es peor que para el caso de las tasas de escape, hasta donde sabemos, este es el primer intento de proponer una expresión para la dependencia de $\langle t \rangle^M(\gamma)$.

6.4. Espectroscopia dinámica de fuerza

En un experimento de espectroscopia de fuerza típico la función de distribución de probabilidad de la fuerza de escape $P(F)$ es medida realizando muchos experimentos donde la fuerza se incrementa continuamente a una rampa dada \dot{F} . De esos resultados la fuerza de escape media $\langle F \rangle$ y su desviación

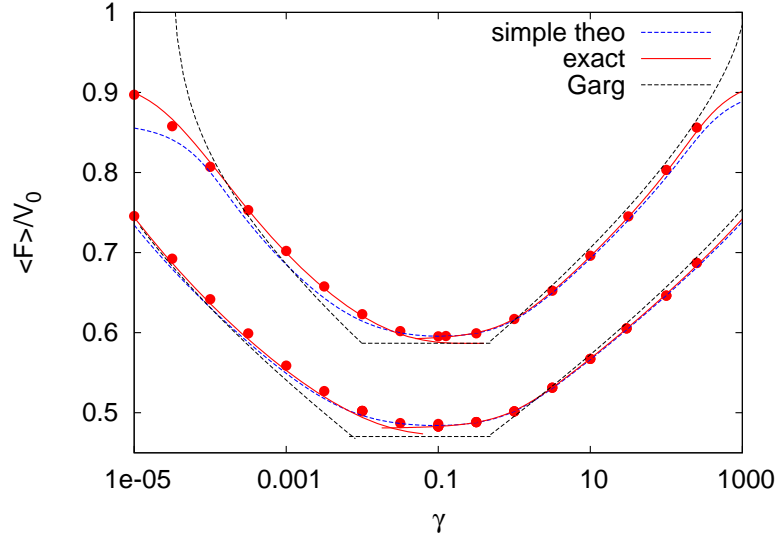


Figura 6.10: Fuerza de escape media como una función de γ para dos rampas de fuerza diferentes $\dot{F} = 10^{-8}$ (curva inferior) y $3,33 \times 10^{-7}$ (curva superior) y comparación con algunas predicciones teóricas.

estándar puede calcularse. Tal $P(F)$ puede relacionarse con tasa de escape $r(F)$ como [108]

$$P(F) = r(F) \left(\frac{dF}{dt} \right)^{-1} \left(1 - \int_0^F P(u) du \right). \quad (6.12)$$

De manera semejante, las tasas de escape se pueden calcular de las medidas $P(F)$. En esta sección mostraremos resultados para la fuerza de escape media en nuestro sistema para diferentes parámetros y los compararemos con las teorías disponibles.

Como en el caso de la tasa de escape y su relación con el MFPT, es posible introducir diferentes definiciones de fuerza de escape. En nuestras simulaciones iniciamos a velocidad cero con partículas en el estado metaestable (estado A en figura 6.1) e incrementamos la fuerza a una rampa dada. Entonces definimos la fuerza de escape como la fuerza para la cual las partículas logran llegar al siguiente estado metaestable (estado C). Sin embargo, en algunas circunstancias la fuerza de escape relevante puede ser relacionada con un estado diferente, por ejemplo la barrera de potencial (estado B). En el primer caso podemos decir que la partícula ha escapado si llega a un nuevo mínimo de potencial y en el segundo si la partícula únicamente pasa el máximo de potencial.

La figura 6.8 muestra el resultado de la fuerza de escape media para ambos casos. Como es de esperarse $\langle F \rangle$ aumenta con el amortiguamiento y ambas

curvas solapan para valores de amortiguamiento moderado y se separan para valores grandes. La figura muestra además los resultados teóricos obtenidos de la Ec. (6.10) con $r(F)$ calculado como Ecs. (6.7) y (6.9), y en el último caso usando $\epsilon = 0.545$. Como es de esperar, tales curvas son capaces de reproducir los resultados numéricos en todo el rango estudiado. Deseamos enfatizar que la diferencia entre ambas curvas a amortiguamiento alto es debida al factor cercano a 0.5 entre la MFPT para alcanzar los estados B o C. Así, el factor de 0.5 en el prefactor de la tasa tiene un efecto medible en el valor de la fuerza crítica accesible, ver figura 6.8. Esta cuestión no es considerada usualmente en la literatura, donde en muchos casos el prefactor no es cuidadosamente analizado. Adicionalmente, algunos experimentos de espectroscopia de fuerza están interesados, de hecho, en calcular fuerzas para alcanzar el máximo del paisaje de energía del sistema, el así llamado estado de transición, B. Ahí, los resultados son analizados a la luz del resultado de Kramers de amortiguamiento alto, Ec. (6.1). Sin embargo, de acuerdo a nuestra previa discusión tales expresiones tienen que ser corregidas por un factor 2. Tal factor está inconscientemente integrado en las incertidumbres de los diferentes parámetros envueltos en el prefactor de la tasa de escape.

Además, comparamos nuestros resultados con las predicciones de las Ecs. (6.2) y (6.1) y los resultados analíticos de Garg [109], ver apéndice. Con base en los errores pequeños encontrados en la estimación de la tasa de escape del sistema, podemos advertir que aún la teoría más simple da buenos resultados. Tal análisis es hecho en el recuadro superior de la figura 6.8 donde se muestran los resultados teóricos obtenidos de la relación de Kramers para amortiguamiento alto y Kramers para amortiguamiento de moderado a alto (línea roja) y el resultado de Garg a primer orden (línea negra a trazos) para amortiguamiento alto y moderado.

Es interesante enfatizar que en este experimento numérico el escape está sucediendo en valores de moderados a bajos para de la razón barrera sobre temperatura (ver recuadro inferior en la figura 6.8). Así, se ve que los resultados obtenidos del límite de barrera infinita dan estimaciones razonables para los procesos físicos envueltos en tales valores pequeños de barrera.

Ahora, se va a discutir una importante cuestión relacionada con la validez de las teorías a valores muy grandes de amortiguamiento o de rampas de la fuerza, donde efectos fuera del equilibrio juegan un papel. Eventos de escape a valores grandes de amortiguamiento son raros y, si la fuerza se varía suficientemente rápido la fuerza crítica del modelo (para la cual la barrera desaparece) es alcanzada antes que las partículas hayan alcanzado la barrera. Entonces se puede decir que el problema de escape es algo no muy bien definido en esa circunstancia.

Esas observaciones son estudiadas en la figura 6.10 donde se alcanza el límite alto para $\gamma\dot{F}$. En valores de amortiguamiento grande la función de distribución de probabilidad $P(F)$ depende de \dot{F} y γ a través del producto $\gamma\dot{F}$. Como se ve en la figura, el régimen fuertemente fuera del equilibrio aparece para $\gamma\dot{F} > 10^{-4}$, donde se tiene que $\langle F \rangle > 13$ y $\Delta U/k_B T < 2$. Ahí, observamos que una cantidad cada vez más importante de realizaciones no escapan antes de llegar al valor de fuerza crítica, $F_{critica} = 0.155$, para el cual el perfil de potencial ya no muestra estructuras de pozos metaestables. Esta situación corresponde a los círculos rellenos de color verde en la figura 6.9 donde se representa la fuerza media de escape de la fracción de partículas que han escapado del pozo de potencial para $F < V_0 = 0.155$. Un adecuado cálculo teórico del MFPT reproduce los resultados observados aún en este régimen. Para comparar, además mostramos la fuerza media necesaria para que las partículas avancen desde el punto de partida a hasta el punto $b = a + 2\pi$. El resultado se muestra en la figura por círculos abiertos, y como se espera, los resultados teóricos a partir de la teoría de MFPT es capaz de explicar nuestros resultados.

Por cuestión de completitud presentamos varias curvas de la tasa de escape normalizada para un amplio rango de valores de amortiguamiento, $10^{-5} < \gamma < 10^3$ y para dos valores de la rampa de fuerza. Como se vio antes, las tasas de escape presentan un máximo para $\gamma \sim 0.1$ y así la fuerza de escape presenta un mínimo para esos valores de amortiguamiento. Para valores más grandes de γ nuestra ec. (6.7), estima correctamente la fuerza de escape. Para valores más pequeños, como se muestra en [90], la ecuación de DH para amortiguamiento bajo es válida. Sin embargo, dada la relativa complejidad de ambas aproximaciones, es deseable comparar los resultados con una fórmula de interpolación más simple y con las predicciones analíticas de Garg. La expresión analítica más simple que aproxima las tasas de escape para todos los amortiguamientos está dada por la fórmula de interpolación de la Ec. (6.8) Como se ve en la figura esta expresión permite una muy buena aproximación para el cálculo de la fuerza media de escape. Además, la figura muestra la aproximación simple publicada por Garg (ver además apéndice). Representamos la aproximación a primer orden para el caso de moderado a alto amortiguamiento y la aproximación a segundo orden para la región de amortiguamiento bajo. Este resultado además da una buena aproximación a nuestros resultados numéricos para una amplia área de amortiguamientos. Es importante enfatizar que cuando la rampa de fuerza \dot{F} es reducida, el área correspondiente a amortiguamiento moderado aumenta. Así, la frontera entre las diferentes regiones está dada además por la rampa de fuerza y es necesario un buen conocimiento de ambos parámetros para entender correctamente cualquier resultado experimental.

6.5. **Discusión y conclusiones**

En este capítulo se presentó un número de resultados relacionados con el problema de escape para amortiguamiento alto y sus consecuencias en experimentos de espectroscopia de fuerza. Tales problemas incluyen experimentos de enlaces moleculares y adhesión entre células [47, 110–112], disociación de complejos moleculares [113], desnaturalización mecánica de proteínas [93], experimentos de tensión mecánica sobre moléculas individuales [94, 114–118], reconstrucción de paisajes de energía [119–123] y el estudio de fricción en la nanoescala [13, 23, 42, 46, 48, 54, 92, 124–126].

En este trabajo se da una expresión adecuada para la tasa de escape en los regímenes de amortiguamiento moderado-alto y alto. Además permite una evaluación de los errores hechos con el uso de las diferentes aproximaciones al problema. Resultados de barrera infinita son asumidas usualmente en la literatura sin una estimación de los valores reales de la barrera normalizada envueltos en cualquier caso. Se ha explorado esta cuestión y mostramos que los efectos de barrera finita no afectan importantemente los resultados en espectroscopia de fuerza aunque el escape de hecho puede ocurrir en valores muy bajos de la barrera (6.8). Esto además fue obtenido en [125].

Otra importante cuestión es la importancia desempeñada por el parámetro de amortiguamiento. Este es un asunto muy difícil de evaluar en muchos sistemas reales, aunque la validez de la aproximación de amortiguamiento grande es usualmente considerada. Se observa, por un lado, que las teorías para amortiguamiento alto funcionan bien para amortiguamientos adimensionales $\gamma/\omega > 2$. Por otro lado, si el producto $\gamma\dot{F}$ está más arriba de 10^{-4} , importantes efectos fuera del equilibrio aparecen y las teorías para la tasa de escape usuales ya no son válidas. Se ha indicado la existencia del límite $\gamma\dot{F}$ más allá del cual el problema de escape no está bien definido.

En el análisis de los experimentos de espectroscopia de fuerza, frecuentemente, las fuentes principales de incertidumbres del problema provienen del perfil de potencial. Entonces, algunas veces se asume $r \sim r_0 \exp(-\Delta U/k_B T)$ con r_0 algún prefactor empírico. En tales circunstancias, todo el interés se enfoca sobre el valor de la barrera y la dependencia del campo con este parámetro ($\Delta U/k_B T$), y la dependencia débil de r_0 con F es despreciada. Sin embargo, en general, r_0 contiene información sobre el amortiguamiento, el campo de actuación sobre el sistema y la forma de la barrera.

En adhesión y otros problemas similares, la energía libre es modelada frecuentemente por un potencial inclinado de tipo Morse. De esta manera, el campo aplicado crea una barrera [112]. Sin embargo, el próximo mínimo de potencial es localizado en $+\infty$ y la tasa de escape se define vagamente en tér-

minos de estar suficientemente lejos de la barrera de potencial. Entonces, un tiempo medio para alcanzar el máximo puede ser un concepto útil y algunas veces, cuando se asume una barrera tipo cúspide, esta es la única manera válida de proceder [94].

Se ha discutido además la relación entre tasa de escape y MFPT, y hemos calculado resultados para MFPT para la barrera. Se argumentó que en algunos casos este parámetro debe ser el relevante. En conexión cercana a esto, en experimentos de fuerza de fricción por ejemplo, la fuerza media de fricción es calculada a partir de los máximos de la fuerza en cada ciclo “stick” [23, 42, 92, 126]. Para comparar dicha fuerza, el MFPT para alcanzar la barrera es la cantidad física relevante. Esto ha sido subvalorado en el pasado, introduciendo de esta manera un error a través de un factor 2 en los cálculos. Este factor 2 puede estar fácilmente enmascarado en las incertidumbres que surgen de la evaluación del amortiguamiento efectivo del sistema. Esto ha sido además el caso en algunos análisis de experimentos de fuerza de moléculas individuales [115].

6.6. Apéndice

Aquí damos algunas expresiones numéricas que hemos usado a lo largo del capítulo

Pollak y Talkner. Pollak and Talkner propusieron [99] la siguiente expresión para la tasa de escape:

$$r_{PT} = k_{KMHD} \times r_{TST}^{\text{exact}} \times \left(1 + \frac{f(\chi)}{x}\right) \quad (6.13)$$

donde $x = \Delta U/k_B T$ y χ la siguiente función de $\bar{\gamma} = \gamma/\omega_b$

$$\chi = \frac{(1 + \bar{\gamma}^2/4)^{1/2}}{\bar{\gamma}/2} \quad (6.14)$$

y

$$f(\chi) = \frac{1}{36\chi} \left[2 - 3\chi - \frac{1}{2}(\chi + 1)^3 + \frac{3(\chi - 1)^2(\chi + 1)(3\chi^2 + 12\chi + 1)}{9\chi^2 - 1} \right]. \quad (6.15)$$

En el límite de amortiguamiento grande $\chi \rightarrow 1$ y $f(\chi) \rightarrow -5/36$ entonces

$$r_{PT_HD} = \frac{\omega_b}{\gamma} \times r_{TST}^{\text{exact}} \times \left(1 - \frac{5}{36x}\right). \quad (6.16)$$

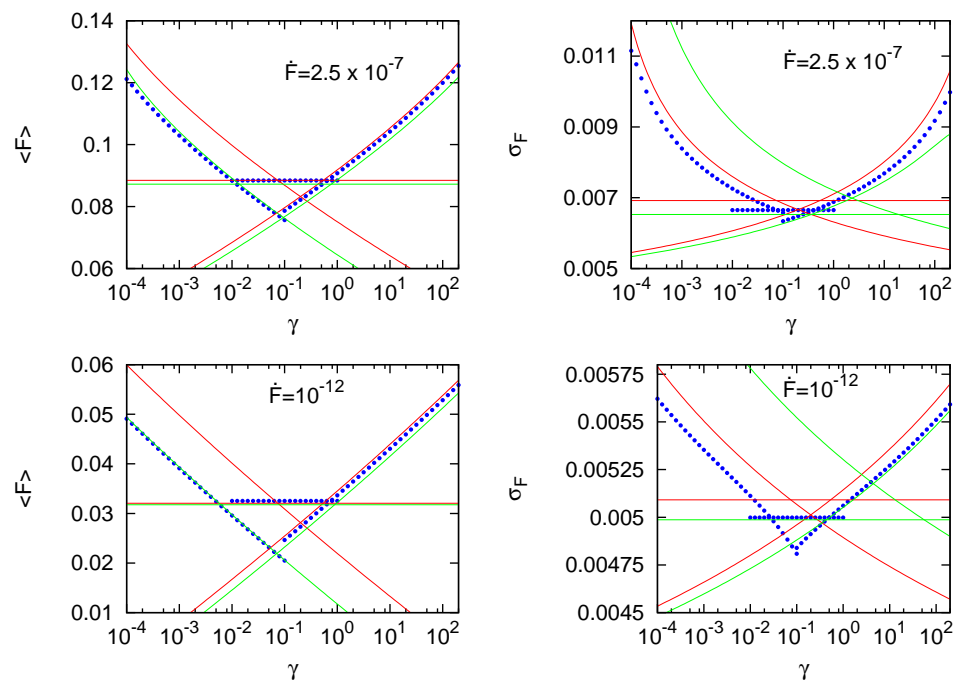


Figura 6.11: Evaluación de los resultados de Garg para dos diferentes rampas. Puntos para la evaluación numérica exacta, líneas sólidas para la aproximación de primer orden, líneas a trazos para los resultados de la aproximación de segundo orden.

En esta teoría es necesario calcular el término

$$r_{TST}^{\text{exact}} = \left\{ \sqrt{2\pi\beta m} e^{\beta V(x_{max})} \int_{-\infty}^{x_{max}} dx e^{-\beta V(x)} \right\}^{-1}. \quad (6.17)$$

Nótese que en el límite de barreras altas $r_{TST}^{\text{exact}} \simeq \frac{\omega_a}{2\pi} e^{-\Delta U/k_B T} := r_{TST}$, el resultado usual dado por la teoría del estado de transición y usado en Eq. (6.2).

Droz dov. El problema fue además estudiado por Drozdov en una serie de artículos [91, 101, 127] donde el propuso:

$$r_D = k_D \times r_{TST}^{\text{exact}}. \quad (6.18)$$

Ahí

$$k_D = \left[1 + \frac{\gamma^4}{\omega_e^4} \left(1 + \frac{4\theta}{n\omega_e\gamma^2} \right)^n \right]^{-1/4}, \quad (6.19)$$

siendo $n = 8/7$ una buena elección,

$$\omega_e = \sqrt{2\pi/\beta} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{\beta V(x)} \right]^{-1}, \quad (6.20)$$

y

$$\theta = \frac{\omega_e^2 \beta^{3/2}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx V'^2(x) e^{\beta V(x)}. \quad (6.21)$$

Garg. Para finalizar, presentamos un estudio comparativo corto de las predicciones de Garg [109] para la fuerza media de escape y su varianza. Ahí, ambas cantidades son dadas como una expansión en serie de un parámetro determinado. La figura 6.11 muestra un estudio numérico de los resultados reportados por Garg para dos rampas de fuerza diferentes. La altura de la barrera es dada por $4\sqrt{2}V_0/3(1 - F/V_0)^{3/2}$, la frecuencia de oscilación por $2^{1/4}(V_0/m)^{1/2}(1 - F/V_0)^{1/4}$, $T = 0,01$ y $\dot{F} = 2,5 \times 10^{-7}$ y 10^{-12} . Las figuras muestran que la aproximación de primer orden de $\langle F \rangle$ funciona bien para los casos de amortiguamiento moderado y alto (aun mejor que considerar la aproximación de segundo orden). Por otro lado, en los resultados de amortiguamiento bajo únicamente la aproximación de segundo orden estima correctamente la tasa de escape exacto. Con respecto a la varianza, los resultados no son tan buenos. Para los casos de amortiguamiento moderado y bajo la aproximación de primer orden no es tan mala y la de segundo es mejor. Sin embargo, para amortiguamiento bajo el primer orden no resulta tan bueno pero el segundo orden resulta mucho mejor a la hora de explicar los resultados numéricos.

Discusión y conclusiones

En esta memoria de tesis doctoral se ha abordado el estudio detallado de fenómenos de fricción a escala atómica desde un punto de vista teórico y de simulaciones numéricas. Una comprensión de la fricción a esta escala es de gran importancia para la miniaturización de dispositivos electromecánicos desde el punto de vista tecnológico y para la comprensión de las leyes de fricción desde el punto de vista de las ciencias básicas.

Se ha investigado aspectos relevantes para la fricción atómica en sistemas con características realistas en los dos primeros capítulos de esta memoria: presencia de desorden y defectos superficiales, capítulos 2 y 3 respectivamente. Adicionalmente se ha investigado el efecto combinado que temperatura, desorden y defectos superficiales ejercen sobre la fricción. Nos hemos centrado principalmente en estudiar como la presencia de desorden y defectos superficiales afectan las curvas fundamentales $\langle F \rangle - T$ y $\langle F \rangle - v_s$ del sistema y específicamente en el régimen de movimiento “stick-slip” de la punta.

El desorden se ha modelado como un segundo término armónico dentro del potencial punta-sustrato. De esta manera, se introduce una distribución de alturas y modificaciones ligeras en las posiciones extremas del potencial. Este tipo de modelo presenta características similares a escalas de longitudes cortas con un desorden de tipo aleatorio. En particular, el desorden es importante a bajas temperaturas. A temperaturas suficientemente altas (cercanas a temperatura ambiente) las fluctuaciones térmicas son capaces de apantallar los efectos derivados de la presencia de desorden. También, cerca de puntos donde se presentan discontinuidades en el valor medio de la longitud de salto de la punta (puntos de transición dinámicos), la presencia de desorden produce importantes diferencias. Mas allá de la región “stick-slip”, los resultados muestran poco efecto del desorden sobre las curvas fundamentales del sistema.

Por construcción, el modelo que se empleó es un modelo unidimensional con el esquema de acople más simple. Creemos que los efectos reportados en este estudio estarán también presentes en otros esquemas de acople, como el modelo de dos masas y dos resortes.

En el capítulo 3, se ha estudiado como la presencia de cuatro tipos de defectos superficiales modifican la fuerza de fricción. Los resultados muestran cambios significativos en las curvas características del sistema con trazas de defectos aún a altas temperaturas. A este respecto, se identificaron dos mecanismos principales por los cuales la inclusión de defectos modifica la fuerza de fricción. Primero, los defectos modifican localmente el perfil de potencial y con esto la fuerza de fricción. Segundo, la existencia de defectos modifica la distribución de probabilidad de las longitudes de salto, lo cual conlleva además a cambios en la fricción. De una comparación entre los efectos de desorden y defectos superficiales, se encuentra que a bajas temperaturas no es fácil distinguir entre ambas situaciones. A altas temperaturas, los efectos de desorden son apantallados, mientras que los de defectos tienen importantes consecuencias sobre la fricción. En el caso del desorden, no existen modificaciones considerables de la barrera promedio que experimenta la punta. Por el contrario, la inclusión de defectos incrementa o reduce el valor de la barrera media. Nuestros resultados indican que una densidad importante de defectos en un sustrato puede cambiar la fuerza de fricción a cualquier temperatura, y por lo tanto su presencia puede afectar una comparación entre resultados numéricos y experimentales.

En capítulo 4, se ha realizado una revisión detallada de los dos mecanismos principales de actuación ac para modificar la fricción en la nanoescala. El estudio se restringió a un modelo unidimensional tipo Prandtl-Tomlinson (PT) y para efectos de actuación ac perpendicular al plano y paralelo al plano de la superficie de sustrato. Los dos mecanismos de actuación reducen fuertemente la fricción cuando la frecuencia del campo de actuación ac está dentro de un rango apropiado de frecuencias intermedias e intensidades. Además, los dos mecanismos producen resultados similares. Así mismo, los resultados muestran un importante papel desempeñado por el parámetro de amortiguamiento $\tilde{\gamma}$ y de la velocidad v_s . La velocidad define un límite inferior de frecuencias por encima del cual el efecto del campo de actuación ac es eficiente. Esto es, son eficientes frecuencias superiores a la frecuencia *washboard* del sistema, originado por un objeto que se mueve a cierta velocidad sobre un potencial periódico. En el otro extremo, el amortiguamiento define el límite superior de la zona de efectividad de los mecanismos de actuación, límite en el cual los tiempos de relajación del sistema son muy largos y por lo tanto el sistema es incapaz de seguir la dinámica de la fuerza alterna. De manera aproximada el efecto de la actuación ac sobre la fuerza de fricción es efectivo dentro del rango $v_s/a \leq f \leq \omega_p^2/(2\pi\gamma)$. Así, es de esperar una zona de efectividad más estrecha sobre la curva $\langle F \rangle - f$ para valores altos de velocidad y del parámetro de amortiguamiento adimensional, y con esto rangos de efectividad comparables con algunas medidas experimentales reportadas [64].

A $T = 0$ K, el efecto de actuación es equivalente a introducir un barrera efectiva (o equivalentemente un $\eta_{efectivo}$) en el sistema. Los efectos térmicos en el sistema, conllevan a una reducción adicional de la fuerza de fricción. Los resultados de este capítulo muestran que la fuerza de fricción puede ser descrita por una relación $(F_c - \langle F \rangle) \propto T_{ef}^{2/3} [\ln(C v_s/T_{ef})]^{2/3}$ cuando una temperatura y barrera efectiva se introducen para describir los efectos de un campo de actuación ac en el régimen “stick-slip” de movimiento de la punta. Nuestros resultados presentan un relación empírica soportada por extensos resultados numéricos que describe de manera simple los efectos de campos de actuación ac sobre la fricción atómica en un amplio rango de frecuencias e intensidades de actuación. Sin embargo, una relación analítica simple que vincule los efectos de actuación ac sobre la fricción y los principales parámetros del sistema (γ, f, v_s) es aún una cuestión abierta. Aunque para el caso normal (sin actuación ac) existen relaciones bien conocidas que describen las tasas de escape de una partícula en el régimen sobreamortiguado (aproximación de Kramers), el caso con actuación ac corresponde a una situación mucho más compleja. Para este último caso no existe una expresión simple para la tasa de escape de una partícula bajo un campo de actuación ac. Y como consecuencia, no existe además una relación analítica para la fuerza de fricción. Dicho esto, nuestro resultado aunque es una primera aproximación, representa una expresión empírica de gran valor a la hora de evaluar estos efectos.

Recientes estudios han demostrado que existen efectos derivados del movimiento de la punta en 2D, sin embargo una descripción para la fricción con la forma $T^{2/3} [\ln(C v_s/T)]^{2/3}$ se espera que se mantenga. Por lo tanto, se pueden prever modificaciones menores, si las hay, a nuestros resultados en sistemas que contemplen los efectos de movimiento bidimensional de la punta.

Hasta este punto de la tesis, en todos los capítulos previos se consideró exclusivamente que la punta podía moverse en una dimensión, por ejemplo a lo largo de un perfil de potencial. Aunque esto es posible no se cumple por norma general. Así, esta restricción descarta de plano una rica fenomenología de la fricción a escala atómica.

En el capítulo 5, se exploran en detalle los efectos que surgen del movimiento de la punta en una geometría bidimensional para tres estructuras de importancia experimental, NaCl (cuadrada), Hexagonal (HOPG) y *honeycomb*. En particular, se presenta un estudio sistemático de los efectos de anisotropía sobre la fuerza de fricción. Los resultados de este capítulo predicen una serie de interesantes efectos, desde una fuerte anisotropía de la fricción sobre una red cuadrada a un número de picos de fricción dependiendo de la dirección de barrido. De igual manera se han presentado un conjunto de mapas de fricción para cada una de estas estructuras para un conjunto de configuraciones especí-

ficas del ángulo de barrido ϕ . La verificación experimental de estos resultados se podrá realizar con el AFM modificado que está siendo desarrollado en el grupo del profesor Ernest Meyer en la universidad de Basel.

La ampliación de nuestra investigación a estructuras más complejas como redes cuadradas con dos o más átomos por celda unidad (por ejemplo dolomita o calcita) o cristales moleculares, representan una promisoría vía de investigación. Ahí, los resultados presentados en este capítulo y las consecuencias específicas para ese tipo de estructuras serían de utilidad en los esfuerzos de lograr desarrollar nanodispositivos donde se pueda controlar la fricción sobre una superficie modificando sus propiedades químicas (cristales moleculares) o diseñando superficies con direcciones privilegiadas de movimiento (estructuras complejas).

Para finalizar, el último capítulo de esta memoria presenta un número de resultados importantes relacionados con el problema de escape térmico en el régimen de amortiguamiento grande y sus consecuencias para experimentos tipo espectroscopía de fuerza. Tales problemas incluyen experimentos de enlaces moleculares y adhesión entre células, disociación de complejos moleculares, desnaturalización mecánica de proteínas, experimentos de tensión mecánica sobre moléculas individuales, reconstrucción de paisajes de energía y el estudio de fricción en la nanoescala.

En esta parte, también, se da una expresión adecuada para la tasa de escape en regímenes de amortiguamiento moderado-alto y alto. Además permite una evaluación de los errores introducidos con el uso de las diferentes aproximaciones al problema. Resultados de barrera finita son asumidos usualmente en la literatura sin una estimación de los valores reales de la barrera normalizada presentes en cualquier caso. Se ha explorado esta cuestión y mostramos que los efectos de barrera finita no afectan importantemente los resultados en espectroscopia de fuerza aunque el escape de hecho puede ocurrir en valores muy bajos de la barrera.

Otra cuestión a considerar es la importancia desempeñada por el parámetro de amortiguamiento. Este es un asunto muy difícil de evaluar en muchos sistemas reales, aunque la validez de la aproximación de amortiguamiento grande es usualmente considerada. Se observa, por un lado, que las teorías para amortiguamiento alto funcionan bien para amortiguamientos adimensionales $\gamma/\omega > 2$. Por otro lado, si el producto $\gamma\dot{F}$ es mayor que 10^{-4} , importantes efectos fuera del equilibrio aparecen y las teorías para la tasa de escape usuales ya no son válidas. Se ha indicado la existencia del límite $\gamma\dot{F}$ más allá del cual el problema de escape no está bien definido.

En el análisis de los experimentos de espectroscopía de fuerza, frecuentemente, las fuentes principales de incertidumbres del problema provienen del

perfil de potencial. Entonces, algunas veces se asume $r \sim r_0 \exp(-\Delta U/k_B T)$ con r_0 algún prefactor empírico. En tales circunstancias, todo el interés se enfoca sobre el valor de la barrera y la dependencia del campo con este parámetro ($\Delta U/k_B T$), y la dependencia débil de r_0 con F es despreciada. Sin embargo, en general, r_0 contiene información sobre el amortiguamiento, el campo de actuación sobre el sistema y la forma de la barrera.

También hemos presentado resultados para la estimación del tiempo medio que una partícula tarda en alcanzar la barrera del potencial, $MFPT_{barrera}$. Se argumentó que en algunos casos este parámetro debe ser el relevante. En conexión cercana a esto, en experimentos de fuerza de fricción por ejemplo, la fuerza media de fricción es calculada a partir de los máximos de la fuerza en cada ciclo “stick”. Para comparar dicha fuerza, el MFPT para alcanzar la barrera es la cantidad física relevante. Esto ha sido subvalorado en el pasado, introduciendo de esta manera un error a través de un factor 2 en los cálculos. Este factor 2 puede estar fácilmente enmascarado en las incertidumbres que surgen de la evaluación del amortiguamiento efectivo del sistema. Esto ha sido además el caso en algunos análisis de experimentos de fuerza de moléculas individuales.

En adhesión y otros problemas similares, la energía libre es modelada frecuentemente por un potencial inclinado de tipo Morse. De esta manera, el campo aplicado crea una barrera. Sin embargo, el próximo mínimo de potencial es localizado en $+\infty$ y la tasa de escape se define vagamente en términos de estar suficientemente lejos de la barrera de potencial. Entonces, un tiempo medio para alcanzar el máximo puede ser un concepto útil y algunas veces, cuando se asume una barrera tipo cúspide, esta es la única manera válida de proceder.

Bibliografía

- [1] F. P. Bowden and D. Tabor. *The friction and lubrication of solids*. Oxford University Press, 1954.
- [2] I. L. Singer and H. M. Pollock. *Fundamentals of frictions: macroscopic and microscopic processes*. Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [3] B. N. J. Persson and E. Tosatti. *The friction and lubrication of solids*. Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [4] E. Gnecco and E. Meyer. *Fundamentals of friction and wear on the nanoscale*. Springer, 2007.
- [5] Ch. H. scholz. Earthquakes and friction laws. *Nature*, 391:37, 1998.
- [6] Q. Li, T. E. Tullis, D. Goldsby, and R. W. Carpick. Frictional ageing from interfacial bonding and the origins of rate and state friction. *Nature*, 480:233, 2011.
- [7] A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, W-Q Han, M. S. Fuhrer, J. Cumings, and A. Zettl. Tractional actuators based on carbon nanotubes. *Nature*, 424:408, 2003.
- [8] M. Urbakh, J. Klafter, D. Gourdon, and J. Israelachvili. The nonlinear nature of friction. *Nature*, 430:525, 2004.
- [9] V. Bormuth, V. Varga, J. Howard, and E. Schaffter. Protein friction limits diffusive and directed movements of kinesin motors on microtubules. *Science*, 325:870, 2009.
- [10] Y. Mo, K. T. Turner, and I. Szlufarska. Friction laws at the nanoscale. *Nature*, 457:1116, 2009.
- [11] J. Krim. Friction at the atomic scale. *Scientific American*, 275(4):74, 1996.
- [12] J. Krim. Surface science and the atomic-scale origins of friction: what once was old is new again. *Surface Science*, 500:741, 2001.

-
- [13] A. Vanossi, N. Manini, M. Urbakh, S. Zapperi, and E. Tosatti. Modeling friction: from nano to meso scales. *Rev. Mod. Phys.*, 1:1, 2012.
- [14] C. M. Mate, R. Erlandsson G. M. McClelland, and S. Chiang. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.*, 59(17):1942, 1987.
- [15] J. Gao, W. D. Luedtke, D. Gourdon, M. Ruths, J. N. Israelachvili, and U. Landman. Frictional forces and amontons's law: From the molecular to the macroscopic scale. *J. Phys. Chem. B*, 108:3410, 2004.
- [16] D. Gourdon and J. N. Israelachvili. Transitions between smooth and complex stick-slip sliding of surfaces. *Phys. Rev. E*, 68:021602, 2003.
- [17] H. Yoshizawa and J. Israelachvili. Fundamental mechanisms of interfacial friction. 2. stick-slip friction of spherical and chain molecules. *J. Phys. Chem.*, 97:11300, 1993.
- [18] H. Yoshizawa, Y. L. Chen, and J. Israelachvili. Fundamental mechanisms of interfacial friction. 1. relation between adhesion and friction. *J. Phys. Chem.*, 97:4128, 1993.
- [19] B. Bhushan, J. N. Israelachvili, and U. Landman. Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale. *Nature*, 374:607, 1995.
- [20] J. Krim. Qcm tribology studies of thin adsorbed films. *Nature*, 2(5):38, 2007.
- [21] S. M. Haw C. J. Carkner and N. J. Mosey. Effect of adhesion interactions on static friction at atomic scale. *Phys. Rev. Lett.*, 105:056102, 2010.
- [22] E. Gnecco, R. Bennewitz, T. Gyalog, Ch. Loppacher, M. Bammerlin, E. Meyer, and H. J Güntherodt. Velocity dependence of atomic friction. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1172, 2000.
- [23] Y. Sang, M. Dube, and M. Grant. Thermal effects on atomic friction. *Phys. Rev Lett.*, 87:174301–1, 2001.
- [24] S. Sill and R. M. Overney. Creeping friction dynamics and molecular dissipation mechanisms in glassy polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 91:095501, 2003.
- [25] J. Krim, D. H. Solina, and R. Chiarello. Nanotribology of a kr monolayer: A quartz-crystal microbalance study of atomic-scale friction. *Phys. Rev. Lett.*, 66:181, 1991.

-
- [26] M. Cieplak, E. D. Smith, and M. Robbins. Molecular origins of the friction: The force on adsorbed layers. *Science*, 265(5176):1209, 1994.
- [27] I. Szlufarska, M. Chandross, and R. W. Carpick. Recent advances in single-asperity nanotribology. *J. Phys. D.:Appl. Phys.*, 41(1):525, 2008.
- [28] M. H. Müser, M. Urbakh, and M. O. Robbins. Statistical mechanics of static and low-velocity kinetic friction. *Advances in Chemical Physics*, 126:188, 2003.
- [29] H. H. ölscher, A. Schirmeisen, and U. D. Schwarz. Principles of atomic friction: from sticking atoms to superlubric sliding. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 366:1383, 2012.
- [30] A. Socoliuc, R. Bennewitz, E. Gnecco, and E. Meyer. Transitions from stick-slip to continuous sliding in atomic friction: Entering a new regime of ultralow friction. *Phys. Rev. Lett.*, 92:134301, 2004.
- [31] S. N. Medyanik, W. K. Liu, I. Sung, and R. W. Carpick. Predictions and observations of multiple slip modes in atomic-scale friction. *Phys. Rev. Lett.*, 97:136106, 2006.
- [32] R. Roth, Th. Glatzel, P. Steiner, E. Gnecco, A. Baratoff, and E. Meyer. Multiple slips in atomic-scale friction: An indicator for lateral contact damping. *Tribol. Lett.*, 39:63, 2010.
- [33] E. Gnecco, R. Bennewitz, T. Gyalog, and E. Meyer. Friction experiments on the nanometre scale. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13, 2001.
- [34] P. Reimann and M. Evstigneev. Description of atomic friction as forced brownian motion. *New J. Phys.*, 7:25, 2005.
- [35] H. H. ölscher, U. D. Schwarz, and R. Wiesendanger. Simulation of a scanned tip on a NaF (001) surface in friction force microscopy. *Europhys. Lett.*, 36:19, 1996.
- [36] H. H. ölscher, U. D. Schwarz, O. Zwörner, and R. Wiesendanger. Consequences of the stick-slip movement for the scanning force microscopy imaging of graphite. *Phys. Rev. B*, 57:2477, 1998.
- [37] G. S. Verhoeven, M. Dienwiebel, and J. W. Frenken.
- [38] R. Roth, P. Steiner, E. Gnecco, A. Baratoff, S. Meier, Th. Glatzel, and E. Meyer. Two-dimensional simulation of superlubricity on NaCl and highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev. B*, 79:045414, 2009.

-
- [39] R. Roth P. Steiner, E. Gnecco, A. Baratoff, and E. Meyer. Angular dependence of static and kinetic friction on alkali halide surface. *Phys. Rev. B*, 82:205417, 2010.
- [40] E. Gnecco. Quasi-isotropy of static friction on hexagonal surfaces lattices. *Europhys. Lett.*, 91:66008, 2010.
- [41] D. G. Abel, S. Y. Krylov, and J. W. M. Frenken. Evidence for contact delocalization in atomic scale friction. *Phys. Rev. Lett.*, 99:166102, 2007.
- [42] A. Schirmeisen, L. Jansen, and H. Fuchs. Tip-jump statistics of stick-slip friction. *Phys. Rev. B*, 71:245403, 2005.
- [43] A. Schirmeisen, L. Jansen, H. Holscher, and H. Fuchs. Temperature dependence of point contact friction on silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 88:123108, 2006.
- [44] E. Riedo and E. Gnecco. Thermally activated effects in nanofriction. *Nanotechnology*, 15:S288, 2004.
- [45] Z. Tshiprut, S. Zelner, and M. Urbakh. Temperature-induced enhancement of nanoscale friction. *Phys. Rev. Lett.*, 102:136102, 2009.
- [46] O. Y. Fajardo and J. J. Mazo. Effects of surface disorder and temperature on the atomic friction. *Phys. Rev. B.*, 82:035435, 2010.
- [47] O. K. Dudko, A. E. Filippov, J. Klafter, and M. Urbakh. Beyond the conventional description of dynamic force spectroscopy of adhesion bonds. *PNAS*, 100:11378, 2003.
- [48] I. Barel, M. Urbakh, L. Jansen, and A. Schirmeisen. Multibond dynamics of nanoscale friction: The role of temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 104:066104, 2010.
- [49] A. E. Filippov, J. Klafter, and M. Urbakh. Friction through dynamical formation and rupture of molecular bonds. *Phys. Rev. Lett.*, 92:135503, 2004.
- [50] L. Jansen, H. H.olscher, H. Fuchs, and A. Schirmeisen.
- [51] D. Perez, Y. Dong, A. Martini, and A. Voter. Rate theory description of atomic stick-slip friction. *Phys. Rev. B*, 81:245415, 2010.
- [52] M. Evstigneev and P. reimann. Rate description of the stick-slip motion in friction force microscopy experiments. *Phys. Rev. E*, 71:056119, 2005.
- [53] M. Evstigneev and P. reimann. Refined force-velocity relation in atomic friction experiments. *Phys. Rev. B*, 73:113401, 2006.

-
- [54] M. Evstigneev, A. Schirmeisen, L. Jansen, H. Fuchs, and P. reimann. Force dependence of transition rates in atomic friction. *Phys. Rev. Lett.*, 97:240601, 2006.
- [55] Ch. Greiner, J. R. Felts, Zh. Dai, W. P. King, and R. W. Carpick. Controlling nanoscale friction through the competition between capillary adsorption and thermally activated sliding. *ACS Nano*, 6:4305, 2012.
- [56] S. Y. Krylov, K. B. Jinesh, H. Valk, M. Dienwiebel, and J. W. M. Frenken. *Phys. Rev. E*, 71:65101, 2005.
- [57] M. H. Müser.
- [58] M. Weiss and Franz-Josef Elmer. Dry friction in the frenkel-kontorovatomlinson model: Static properties. *Phys. Rev. B*, 53:7539, 1996.
- [59] Y. Dong, A. Vadakkepatt, and A. Martini. Analytical models for atomic friction. *Tribol. Lett.*, 44:367, 2011.
- [60] X. Zhao, S. R. Phillpot, W. G. Sawyer, S. B. Sinnott, and S. S. Perry.
- [61] S. Yu. Krylov, J. A. Dijksman, W. A. van Loo, and J. W. M. Frenken. Stick-slip motion in spite of a slippery contact: Do we get what we see in atomic friction. *Phys. Rev. Lett.*, 97:166103, 2006.
- [62] Z. Tshiprut, A. E. Flippov, and M. Urbakh. Effect of tip flexibility on stick-slip motion in friction force microscopy experiments. *J. Phys. Condens. Matter*, 20:354002, 2008.
- [63] P. reimann and journal = Appl. Phys. Lett. volume = 93 pages = 230802 M. Evstigneev title = "Nonmonotonic Velocity Dependence of Atomic Friction", year = 2004.
- [64] E. Riedo, E. Gnecco, R. Bennewitz, E. Meyer, and H. Brune. Interaction potential and hopping dynamics governing sliding friction. *Phys. Rev. Lett.*, 91:084502, 2003.
- [65] Y. Mo and I. Szlufarska. Roughness picture of friction in dry nanoscale contacts. *Phys. Rev. B*, 81:035405, 2010.
- [66] Q. Li, Y. Dong, D. Perez, A. martini, and R. W. Carpick. Speed dependence of atomic stick-slip friction in optimally matched experiments and molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 106:126101, 2011.
- [67] Y. Liu and I. Szlufarska. Chemical origins of frictional aging. *Phys. Rev. Lett.*, 109:186102, 2012.

-
- [68] O. Ben-David and J. Fineberg. Static friction coefficient is not a material constant. *Phys. rev. Lett.*, 106:254301, 2011.
- [69] O. Ben-David, Sh. M. Rubinstein, and J. Fineberg. Stick-slip and the evolution of friction strength. *Nature*, 463:76, 2010.
- [70] O. Ben-David, G. Cohen, and J. Fineberg. The dynamics of the onset of frictional slip. *Science*, 330:211, 2010.
- [71] R. Capozza and M. Urbakh. Stabilizing stick-slip friction. *Phys. Rev. B*, 86:085430, 2012.
- [72] R. Capozza, Sh. Rubinstein, I. Barel, M. Urbakh, and J. Fineberg. Stabilizing stick-slip friction. *Phys. Rev. Lett.*, 107:024301, 2011.
- [73] Sh. Rubinstein and J. Fineberg. Dynamics of precursors to frictional sliding. *Phys. Rev. Lett.*, 98:226103, 2007.
- [74] S. Zapperi. Looking at how things slip. *Science*, 330:184, 2010.
- [75] O. M. Braun, I. Barel, and M. Urbakh.
- [76] Phill Ball. Slippery concepts. *Nature Materials*, 10:564, 2011.
- [77] C. M. Pina, R. Miranda, and E. Gnecco. Anisotropic surface coupling while sliding on dolomite and calcite crystals. *Phys. Rev. B*, 85:073402, 2012.
- [78] Jeong Young Park, D. F. Ogletree, M. Salmeron, R. A. Ribeiro, P. C. Canfield, C. J. Jenks, and P. A. Thiel. Atomic scale coexistence of periodic and quasiperiodic order in a 2-fold al-ni-co decagonal quasicrystal surface. *Phys. Rev. B*, 72:220201, 2005.
- [79] Jeong Young Park, D. F. Ogletree, M. Salmeron, R. A. Ribeiro, P. C. Canfield, C. J. Jenks, and P. A. Thiel. Tribological properties of quasicrystals: Effect of aperiodic versus periodic surface order. *Phys. Rev. B*, 74:024203, 2006.
- [80] A. E. Filippov, A. Vanossi, and M. Urbakh. Origin of friction anisotropy on a quasicrystal surface. *Phys. Rev. Lett.*, 104:074302, 2010.
- [81] G. Fessler, I. Zimmermann, Th. Gltzel, E. Gnecco, P. Steiner, and T. D. Keene. Orientation dependent molecular friction on organic layer compound crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 98:083119, 2011.
- [82] E. Gnecco, O. Y. Fajardo, C. M. Pina, and J. J. Mazo. Anisotropy effects in atomic-scale friction. *Tribol. Lett.*, 48:33, 2012.

-
- [83] N. Sasaki, K. Kobayashi, and M. Tsukada. Atomic-scale friction image of graphite in atomic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, 54:2138, 1996.
- [84] Pascal Steiner, Enrico Gnecco, Franciszek Krok, Janusz Budzioch, Lukasz Walczak, Jerzy Konior, Marek Szymonski, and Ernst Meyer. Atomic-scale friction on stepped surfaces of ionic crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 106:186104, 2011.
- [85] M. Campione and M. Moret S. Trabattoni. *Tribol. Lett.*, 45:219, 2012.
- [86] H. Kramers. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. *Physica*, 7:284, 1940.
- [87] P. Hanggi, P. Talkner, and M. Borkovec. Reaction rate theory: Fifty years after kramers. *Rev. Mod. Phys.*, 62:251, 1990.
- [88] V. I. Melnikov. The kramers problem: fifty years of development. *Phys. Rep.*, 209:1, 1991.
- [89] E. Pollak and P. Talkne. Reaction rate theory: What it was, where is it today, and where is it going? *Chaos*, 15:026116, 2005.
- [90] J. J Mazo., F. Naranjo, and D. Zueco. Nonequilibrium effects in the thermal switching of underdamped josephson junctions. *Phys. Rev. B*, 82:094505, 2010.
- [91] Self-similar renormalization approach to barrier crossing processes. *Phys. Rev. E*, 60:3804, 1999.
- [92] M. Evstigneev and P. reimann. Rate description in friction force microscopy. *Europhys. Lett.*, 67:907, 2004.
- [93] C. Hyeon and D. Thirumalai. Can energy landscape roughness of proteins and rna be measured by using mechanical unfolding experiments? *PNAS*, 100:10249, 2003.
- [94] G. Hummer and A. Szabo. *Biophys. J.*, 85:5, 2003.
- [95] Es de valor cometar que existe interesantes problemas donde la aproximación de barrera parabolica no es valida y otras aproximaciones tienen que ser consideradas [86, 94, 128].
- [96] P. Talkner R. Müller and P. Reimann. *Phys. A*, 247:338, 1997.
- [97] P. Reimann, G. J. Schmid, and P. Hänggi. Universal equivalence of mean first-passage time and Kramers rate. *Phys. Rev. E*, 60:1, 1999.

- [98] T. A. Fulton and L. N. Dunkleberger. Lifetime of the zero-voltage state in Josephson tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 9:4760, 1974.
- [99] E. Pollak and P. Talkner. Activated rate processes: Finite-barrier expansion for the rate in the spatial-diffusion limit. *Phys. Rev. E*, 47:922–933, 1993.
- [100] V. I. Melnikov. Activated decay rate: Finite-barrier corrections. *Phys. Rev. E*, 48:3271–3284, 1993.
- [101] A. N. Drozdov. *J. Chem. Phys.*, 1999.
- [102] E. Helfand. *Bell Syst. Tech. J.*, 1979.
- [103] Para normalizar Ec. (6.6) dividimos este por V_0 y el tiempo por $\omega^{-1} = \sqrt{m/V_0}$. Entonces, los parámetros sin dimensiones son $\tilde{\gamma} = \gamma/\omega = 1,50\gamma$, $\tilde{T} = k_B T/V_0 = 6,45k_B T$ and $\tilde{F} = \dot{F}/(\omega V_0) = 9,70\dot{F}$.
- [104] r_{KHD} , Ec. (1.1), resulta de la aproximación de barrera infinita a r_{TST}^{exact} para barrera parabolica.
- [105] M. Büttiker, E. P. Harris, and R. Landauer. Thermal activation in extremely underdamped Josephson-junction circuits. *Phys. Rev. B*, 28:1268–1275, 1983.
- [106] A. Fiasconaro, B. Spagnolo, and S. Boccaletti. Signatures of noise-enhanced stability in metastable states. *Phys. Rev. E*, 72:061110, 2005.
- [107] A. Fiasconaro, J. J. Mazo, and B. Spagnolo. Noise-induced enhancement of stability in a metastable system with damping. *Phys. Rev. E*, 82:041120, 2010.
- [108] T. A. Fulton and L. N. Dunkleberger. Lifetime of the zero-voltage state in Josephson tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 9:4760–4768, 1974.
- [109] A. Garg. Escape-field distribution for escape from a metastable potential well subject to a steadily increasing bias field. *Phys. Rev. B*, 51:15592–15595, 1995.
- [110] G. I. Bell. Models for the Specific Adhesion of Cells to Cells. *Science*, 200:618–627, 1978.
- [111] J. Husson and F. Pincet. Analyzing single-bond experiments: Influence of the shape of the energy landscape and universal law between the width, depth, and force spectrum of the bond. *Phys. Rev. E*, 77:026108, 2008.

-
- [112] L. B. Freund. From the Cover: Characterizing the resistance generated by a molecular bond as it is forcibly separated. *PNAS*, 106:8818–8823, 2009.
- [113] J. H. Lin, H. Y. Chen, Y. J. Sheng, and H. K. Tsao. . *Phys. Rev. Lett.*, 98:088304, 2007.
- [114] O. K. Dudko, G. Hummer, and A. Szabo. Intrinsic Rates and Activation Free Energies from Single-Molecule Pulling Experiments. *Phys. Rev. Lett.*, 96:108101, 2006.
- [115] A. Maitra and G. Arya. Model Accounting for the Effects of Pulling-Device Stiffness in the Analyses of Single-Molecule Force Measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 104:108301, 2010.
- [116] A. Maitra and G. Arya. *Phys. Chem. Phys.*, 2011.
- [117] S. Luccioli, A. Imparato, S. Mitternacht, A. Irbäck, and A. Torcini. Unfolding times for proteins in a force clamp. *Phys. Rev. E*, 81:010902, 2010.
- [118] Y. Suzuki and O. K. Dudko. Single-Molecule Rupture Dynamics on Multidimensional Landscapes. *Phys. Rev. Lett.*, 104:048101, 2010.
- [119] G. Hummer and A. Szabo. From the Cover: Free energy reconstruction from nonequilibrium single-molecule pulling experiments. *PNAS*, 98:3658–3661, 2001.
- [120] D. J. Walles and T. Head-Gordon. *J. Chem. Phys. B*, 2012.
- [121] N. C. Harris, Y. Song, and C.-H. Kiang. Experimental Free Energy Surface Reconstruction from Single-Molecule Force Spectroscopy using Jarzynski’s Equality. *Phys. Rev. Lett.*, 99:068101, 2007.
- [122] G. Hummer and A. Szabo. Free energy profiles from single-molecule pulling experiments. *Proceedings of the National Academy of Science*, 107:21441, 2010.
- [123] R. Tapia-Rojo, D. Prada-Garcia, J. J. Mazo, and F. Falo. *Phys. Rev. E*, 2012.
- [124] S. Y. Krylov and J. W. M. Frenken. *J. Phys. Condens. Matter*, 2008.
- [125] J. Husson, M. Dogterom, and F. Pincet, 2009.
- [126] Y. Sang, M. Dubé, and M. Grant. Dependence of friction on roughness, velocity, and temperature. *Phys. Rev. E*, 77:036123, 2008.

-
- [127] A. N. Drozdov. Variational theory of activated rate processes for an arbitrary barrier. *Phya. Rev. E*, 62:1879–1892, 2000.
- [128] J. Clemente-Gallardo P. Echenique J. J. Mazo V. Polo A. Rubio J. L. Alonso et al., A. Castro and D. Zueco. Non-adiabatic effects within a single thermally-averaged potential energy surface: Thermal expansion and reaction rates of small molecules. *J. Chem. Phys.*, 137:22A533, 2012.