

ESTUDIO TEÓRICO DE LOS MAGNONES EN SISTEMAS ANTIFERROMAGNÉTICOS

JOSÉ DAVID GARAVITO BARRAGÁN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2025

ESTUDIO TEÓRICO DE LOS MAGNONES EN SISTEMAS ANTIFERROMAGNÉTICOS

JOSÉ DAVID GARAVITO BARRAGÁN

Trabajo de Grado para optar al título de FÍSICO

Director

Prof. ANDRÉS CAMILO GARCIA CASTRO, Ph.D.
Escuela de Física, Universidad Industrial de Santander

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2025

DEDICATORIA

Con mucho cariño, a mi madre.

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia, le agradezco a mis padres, Yolanda y Milton, y a mi hermana Sara por su cariño incondicional y verdadero. Mi pasado, presente y futuro son gracias a ustedes y para ustedes.

De la misma manera, agradezco a mis abuelos, que en paz descansen, María Teresa y Jaime, por todas sus enseñanzas y apoyo; los guardo en mi corazón diariamente.

De igual forma, le agradezco al profesor Andrés García por su paciencia ante mis infinitas preguntas, por enseñarme valores como científico y como persona, pero, sobre todo, por permitirme ser su alumno.

A su vez, les agradezco a los diferentes profesores de la Universidad Industrial de Santander y al profesor Jeffrey G. Rau por todas sus enseñanzas y disposición.

Finalmente, me gustaría agradecer al grupo de investigación FICOMACO y a la Universidad Industrial de Santander por permitirme usar sus instalaciones para el desarrollo de esta investigación.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	13
1 OBJETIVOS	18
1.1 OBJETIVO GENERAL:	18
1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	18
2 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	19
2.1 LA FAMILIA DE MONOCAPAS WX_3	19
2.2 GRUPOS ESPACIALES	20
2.2.1 El grupo espacial $P\bar{3}1m$:	21
2.2.2 El grupo espacial $C2/m$:	21
2.3 FUNDAMENTOS DE LA MAGNÓNICA	22
2.3.1 Magnones y ondas de espín:	22
2.3.2 Estructura de bandas magnónicas:	22
2.3.3 Magnones en sistemas FM y AFM	23
2.3.4 Hamiltoniano Compass:	23
2.3.5 Estados de dos magnones:	24
2.4 ALGUNAS HERRAMIENTAS MATEMÁTICAS	24
2.4.1 Transformación de Holstein-Primakov:	25
2.4.2 Transformación de Bogoliubov:	25
2.5 SISTEMAS DE MUCHOS CUERPOS	26
2.6 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	28
2.6.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn:	29

CONTENIDO

2.6.2	Ecuaciones de Kohn-Sham:	29
2.6.3	Cálculos autoconsistentes:	30
2.6.4	Funcionales de intercambio y correlación:	31
2.7	FUNCIONES DE WANNIER	31
3	DETALLES COMPUTACIONALES	34
3.1	TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	34
3.1.1	Test de convergencia:	34
3.1.2	Optimizaciones iónica y electrónica:	37
3.1.3	Estructuras electrónicas:	38
3.1.4	Funciones de Wannier:	40
3.1.5	Constantes de intercambio:	42
3.2	ESTRUCTURA DE BANDAS MAGNÓNICAS	44
4	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	46
4.1	ESTRUCTURA MAGNÉTICA Y CRISTALINA DE LAS MONOCAPAS WX_3	46
4.1.1	Ordenamientos magnéticos:	48
4.2	PROPIEDADES ELECTRÓNICAS	51
4.2.1	Densidad de estados:	51
4.2.2	Estructura de Bandas:	53
4.2.3	Funciones de Wannier e interpolación de la estructura de bandas:	57
4.2.4	Constantes de intercambio y magnones:	58
5	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	65
	BIBLIOGRAFÍA	67
	Anexo A	74
	Anexo B	75

LISTA DE FIGURAS

		pág.
Figura 1	<i>Estructura cristalina $P\bar{3}1m$.</i>	20
Figura 2	<i>Estructura cristalina $C2/m$.</i>	20
Figura 3	<i>Test de convergencia - energía de Fermi (E_f) y energía total (E_T) de las monocapas WCl_3 en función de la malla de puntos k.</i>	37
Figura 4	<i>Ordenamientos magnéticos permitidos por las operaciones de simetría en las monocapas WX_3.</i>	50
Figura 5	<i>Densidades de estados de las monocapas WX_3.</i>	53
Figura 6	<i>Zona de Brillouin usada para el calculo de estructura de bandas.</i>	54
Figura 7	<i>Estructuras electrónicas de bandas e interpolación mediante funciones de Wannier en las monocapas WX_3.</i>	55
Figura 8	<i>Constantes de intercambio en las monocapas WX_3.</i>	59
Figura 9	<i>Constantes de intercambio J_2 entre segundos vecinos para las monocapas WX_3.</i>	61
Figura 10	<i>Magnones.</i>	64
Figura 11	<i>Estructuras electrónicas de bandas e interpolación mediante funciones de Wannier en las monocapas WX_3.</i>	74
Figura 12	<i>Estructuras de bandas magnonica para una red unidimensional.</i>	80

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1 <i>Constantes de red y distancias interatómicas (en Ångstroms) entre los átomos de tungsteno para la familia WX_3 en su ordenamiento de grupo magnético $C2/m$.</i>	47
Tabla 2 <i>Energías totales de los estados base de la familia WX_3.</i>	51
Tabla 3 <i>Energías de Fermi obtenidas mediante cálculos <i>scf</i> (E_f^{scf}) y <i>nscf</i> (E_f^{nscf}) para las monocapas WX_3 en eV.</i>	56
Tabla 4 <i>Constantes de intercambio (en meV).</i>	60

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A Estructuras de bandas e interpolación mediante funciones de Wannier (rango de energía completo).	74
Anexo B Deducción de la ecuación de valores y vectores propios para estados ligados de dos magnones	75

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO TEÓRICO DE LOS MAGNONES EN SISTEMAS ANTIFERROMAGNÉTICOS

*

AUTOR: JOSÉ DAVID GARAVITO BARRAGÁN **

PALABRAS CLAVE: Antiferromagnetismo, monocapas, constantes de intercambio

DESCRIPCIÓN:

La familia de monocapas de WX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ y I) representa un sistema de interés dentro de los materiales bidimensionales debido a sus características únicas. Además de ser materiales con un ordenamiento magnético de largo alcance, presentan un carácter altamente correlacionado y son candidatas para futuras aplicaciones en espintrónica. Adicionalmente, estos materiales presentan diferentes fases estructurales bajo distintas condiciones de correlación electrónica¹. Sin embargo, existen interrogantes respecto a la dinámica electrónica y magnética en el caso de la fase $C2/m$. Por tanto, el presente estudio se enfoca en el análisis del ordenamiento antiferromagnético de este grupo espacial en el marco del formalismo $\text{DFT}+U$, con énfasis en la dinámica electrónica, estructural y magnética, calculando observables como la densidad de estados, la estructura de bandas y las constantes de intercambio. Los observables calculados reflejan un comportamiento aislante y altamente localizado en energías cercanas al nivel de Fermi, además de la posibilidad de inestabilidades estructurales causadas por cambios en la densidad de carga del sistema.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Andrés Camilo García Castro, título académico completo de mayor rango.

¹ Camilo Andrés Murillo Sinuco. "Investigación de las monocapas WX_3 , un estudio a partir de primeros principios". En: *Repositorio de la Universidad Industrial de Santander* (2022), págs. 57-58.

ABSTRACT

TITLE: THEORETICAL STUDY OF MAGNONS IN ANTIFERROMAGNETIC SYSTEMS *

AUTHOR: JOSÉ DAVID GARAVITO BARRAGÁN **

KEYWORDS: Antiferromagnetism, monolayers, exchange constants

DESCRIPTION:

The family of WX_3 ($X = \text{Cl, Br, and I}$) monolayers represents a system of interest within the two-dimensional magnetically active materials due to their unique characteristics. In addition to their long-range magnetic ordering, these compounds exhibit a highly correlated character and are candidates for future spintronic applications. Additionally, this material exhibits different structural phases under varying electronic correlation conditions ¹. However, there are open questions regarding the electronic and magnetic dynamics in the case of the $C2/m$ phase. It is therefore that the present study focuses on the analysis of the antiferromagnetic ordering of this spatial arrangement within the framework of the $DFT+U$ formalism. The latter with an emphasis on electronic, structural, and magnetic dynamics, calculating observables such as the density of states, band structure, and exchange constants. The calculated observables reflect an insulating and highly localized behavior at energies close to the Fermi level, in addition to the possibility of structural instabilities caused by changes in the system's charge density.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Sciences. School of Physics. Director: Andres Camilo Garcia Castro, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

¿Qué es una partícula? Históricamente (aunque no necesariamente bajo el mismo nombre, como fue el caso de la teoría atomista¹), la noción de partícula supone un elemento indivisible que conforma todos los cuerpos, que, a pesar de no ser particulados, pueden interpretarse como compuestos de partículas mediante la aproximación del continuo². No obstante, este modelo presenta limitaciones para describir fenómenos como la interferencia de la luz, de manera que una descripción ondulatoria, como la propuesta por Huygens³, resulta más favorable. Adicionalmente, con el advenimiento de la mecánica cuántica y la relatividad especial, este concepto ha sido reemplazado por descripciones más profundas, como lo son la función de onda⁴ y la línea de mundo⁵.

Sin embargo, existen fenómenos que no pueden ser descritos dentro del marco conceptual anterior, siendo un caso de especial relevancia el de las cuasipartículas: excitaciones de colectivos de partículas. Entre estas resaltan los fonones (referentes a vibraciones atómicas)⁶, polarones (donde se presenta el acople de un electrón con un campo de deformación generado por el electrón), plasmones (ondas colectivas de electrones)⁷ y magnones.

Los magnones corresponden a ondas de espín que se propagan en una red cristalina. Estos son descritos como bosones con una distribución de velocidades dependiente de la frecuencia

¹ Roberto Lago Fernández. “La teoría del conocimiento de Demócrito”. En: *Scientia helmantica: revista internacional de filosofía* 1.2 (2013), págs. 14-40.

² Danilo Capecchi. “La meccanica del continuo in Italia nell'Ottocento: sulle orme di Lagrange”. En: *Scienza e tecnica nel Settecento e nell'Ottocento: la rivoluzione industriale vista dagli ingegneri* (2012), págs. 101-120.

³ Christiaan Huygens. “Traité de la lumière”. En: *Gressner & Schramm* (1885).

⁴ Erwin Schrödinger. “Quantisierung als eigenwertproblem”. En: *Annalen der physik* 385.13 (1926), págs. 437-490.

⁵ Hermann Minkowski. *Raum und zeit*. Springer, 1988.

⁶ Henri Alloul. *Introduction to the Physics of Electrons in Solids*. Springer Science & Business Media, 2010.

⁷ Charles Kittel. *Solid state physics*. Shell Development Company, 1955.

INTRODUCCIÓN

de precesión, el campo magnético aplicado, entre otros factores⁸. La razón para considerar la distribución de bosones radica en que los magnones presentan espín entero y sus relaciones de dispersión, como ocurre en todas las dispersiones bosónicas, siempre contienen un estado base con energía $E = 0$. Estas relaciones de dispersión pueden calcularse bajo aproximaciones semiclásicas⁹ y cuánticas, describiendo incluso sistemas de varios magnones⁸ y abarcando diversos ordenamientos magnéticos, entre los cuales resaltan los sistemas ferromagnéticos (FM) y antiferromagnéticos (AFM)¹⁰.

Respecto a los sistemas antiferromagnéticos, si bien no son los más estudiados, son candidatos fuertes para la generación de memorias magnéticas de bajo consumo de potencia y sin campos desmagnetizantes¹¹. Empero, pese a las prometedoras aplicaciones, aún existen limitaciones en la comprensión de los magnones. Resalta el estudio de magnones en sistemas fuera del equilibrio¹², el acople fonón-magnón¹³, e incluso el comportamiento de los magnones en sistemas altamente correlacionados.

Un sistema altamente correlacionado es aquel cuyas propiedades físicas son consecuencia de términos de interacción de muchos cuerpos, como es el caso de la repulsión Coulombiana¹⁴. Para comprender la naturaleza de esta interacción, es pertinente considerar el principio de exclusión de Pauli, que ocasiona la antisimetría de las funciones de onda electrónicas (si en un sistema de muchos cuerpos se intercambian dos electrones, la función de onda de todo el sistema cambia de signo). Esta antisimetría implica que la dinámica de los electrones no es independiente entre

⁸ Sergio M Rezende. *Fundamentals of magnonics*. Vol. 969. Springer, 2020.

⁹ Stephen Blundell. *Magnetism in condensed matter*. OUP Oxford, 2001.

¹⁰ Sergio M Rezende, Antonio Azevedo y Roberto L Rodríguez-Suárez. "Introduction to antiferromagnetic magnons". En: *Journal of Applied Physics* (2019).

¹¹ Danrong Xiong et al. "Antiferromagnetic spintronics: An overview and outlook". En: *Fundamental Research* 2.4 (2022).

¹² Alexey A. Kovalev, Vladimir A. Zyuzin y Bo Li. "Pumping of magnons in a Dzyaloshinskii-Moriya ferromagnet". En: *Phys. Rev. B* 95 (16 2017).

¹³ Simon Streib et al. "Magnon-phonon interactions in magnetic insulators". En: *Physical Review B* 99.18 (2019).

¹⁴ Burak Himmetoglu et al. "Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+ U description of correlated systems". En: *International Journal of Quantum Chemistry* 114.1 (2014), págs. 14-49.

INTRODUCCIÓN

sí (i.e., los electrones se encuentran correlacionados)¹⁵.

A partir de esto, es natural preguntarse: ¿cuál es el rol de los magnones en sistemas altamente correlacionados? Los magnones son particularmente sensibles a las correlaciones electrónicas. Por ejemplo, los estados de un solo magnón son sensibles a la presencia de correlaciones de largo alcance¹⁶; estas son fuente de potenciales aplicaciones para la magnonónica, siendo un caso de especial relevancia el diseño de redes para el procesamiento de información¹⁷. De esta forma, la comprensión de estas interacciones de carácter no lineal¹⁸ representa un reto en los ámbitos teórico y computacional. Sin embargo, esto no hace imposible el estudio de estos sistemas, sino que, por el contrario, invita al desarrollo de nuevas herramientas para lograrlo.

En este sentido, suelen definirse dos metas: conocer la dinámica del sistema (sus estados) y calcular observables relacionados con las interacciones magnéticas, como las constantes de intercambio. Para esto, existen diversas metodologías, resaltando particularmente la teoría del funcional de la densidad, que corresponde a uno de los métodos más exitosos para obtener propiedades electrónicas de un sistema. Paralelamente, es posible obtener soluciones de manera analítica mediante el uso de herramientas matemáticas para expresar el hamiltoniano del sistema en términos de cuasipartículas¹⁹.

Así, el uso de diversas metodologías representa una oportunidad para extender la comprensión de los fenómenos de índole magnética de un sistema, permitiendo aprovechar las fortalezas de cada una de ellas. Sin embargo, esto requiere considerar un material o grupo de materiales en particular, debido a que la dinámica de cada sistema es diferente. Esta familia de materiales debería tener, en primera instancia, una alta correlación electrónica y, de la misma manera, presentar

¹⁵ Efthimios Kaxiras y John D Joannopoulos. *Quantum theory of materials*. Cambridge university press, 2019.

¹⁶ Rodrigo PA Lima et al. "Magnon delocalization in ferromagnetic chains with long-range correlated disorder". En: *Physical Review B* 65.10 (2002), pág. 104416.

¹⁷ H.Y. Yuan, Jikun Xie y Rembert A. Duine. "Magnon Bundle in a Strongly Dissipative Magnet". En: *Phys. Rev. Appl.* 19 (6 2023), pág. 064070. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.19.064070.

¹⁸ Andrea Secchi et al. "Non-equilibrium magnetic interactions in strongly correlated systems". En: *Annals of Physics* 333 (2013), págs. 221-271.

¹⁹ Charles Kittel. "Quantum theory of solids". En: *Indian Journal of Physics* 41 (1965), págs. 867-870.

INTRODUCCIÓN

interacciones magnéticas de largo alcance.

Una familia de materiales que cumple con las anteriores características y ha sido poco estudiada hasta la fecha es la familia de trihalogenuros de metales de transición basados en tungsteno: WX_3 , ($X = Br, Cl, I$). Estos materiales presentan, entre otras propiedades, correlación electrónica, interacción espín-órbita e interacciones magnéticas de largo alcance²⁰, lo cual posibilita la existencia de corrientes de espín. En su formación como monocapas bidimensionales, los orbitales d del tungsteno y p de los halógenos X presentan hibridación en energías cercanas a la energía de Fermi, permitiendo interacciones magnéticas de intercambio y superintercambio¹. Por tanto, es pertinente particularizar este estudio a estas estructuras bidimensionales, las cuales, adicionalmente, presentan potenciales aplicaciones en el área de los sensores²¹.

Con base en lo anterior, dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad, se considerará la familia WX_3 como objeto de estudio de propiedades magnéticas, buscando indagar y profundizar en la comprensión de las excitaciones magnéticas de la familia. Paralelamente, se considerará un enfoque complementario basado en los estados de dos magnones en sistemas antiferromagnéticos para diferentes dimensionalidades, de manera tal que se podrá extender el trabajo realizado en la familia WX_3 a sistemas más generales que presenten estados de dos magnones, permitiendo una comparación de las relaciones de dispersión de estos y, por lo tanto, comprendiendo las diferencias sustanciales entre estos estados.

Retomando el primer análisis basado en la teoría funcional de la densidad²² (DFT), se considerará el paquete computacional VASP²³, basado en dicho formalismo. Particularmente, se calcularán las densidades de estados y estructuras de bandas de la familia WX_3 y, de la misma manera, se realizarán cálculos autoconsistentes de relajación electrónica y estructural. Posteriormente, con

²⁰ Michael A McGuire. "Crystal and magnetic structures in layered, transition metal dihalides and trihalides". En: *Crystals* 7.5 (2017), pág. 121.

²¹ Irene Sanz Montero. "Preparación de sensores de gases basados en grafeno para la detección de contaminantes atmosféricos". En: *Universidad Politécnica de Madrid* (2019).

²² P. Hohenberg y W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". En: *Physical Review* 136.3B (1964), B864-B871.

²³ Jürgen Hafner. "Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond". En: *Journal of computational chemistry* 29.13 (2008), págs. 2044-2078.

INTRODUCCIÓN

las funciones de onda obtenidas en el cálculo anterior, se realizará una proyección de estas mediante funciones de Wannier, de manera tal que cada orbital tenga una correspondencia uno a uno con las funciones de Wannier. Para este fin, se utilizará Wannier 90 ²⁴, debido a que permite el cálculo de funciones de Wannier, las cuales, adicionalmente, presentan la propiedad de ser altamente localizadas en el espacio real y, de la misma forma, permite el cálculo de un hamiltoniano equivalente basado en el modelo tight-binding mediante el cual se buscará conocer las constantes de intercambio, las cuales se calcularán con la librería TB2J ²⁵, especializada en el cálculo de propiedades magnéticas.

²⁴ Arash A. Mostofi et al. “wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions”. En: *Computer Physics Communications* 178.9 (2008), págs. 685-699.

²⁵ Xu He et al. “TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters”. En: *Computer Physics Communications* 264 (2021), pág. 107938.

OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL:

Estudiar teóricamente los magnones en la familia de monocapas AFM WX_3 , a través de métodos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad.

1.1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Calcular las propiedades electrónicas de la familia de monocapas WX_3 mediante la Teoría funcional de la densidad, DFT.
- Representar las funciones de onda del sistema en la base de las funciones de Wannier.
- Obtener dispersiones de magnones en las monocapas WX_3 mediante la representación de un hamiltoniano en el espacio real.
- Comprender teóricamente los estados de dos magnones en redes cristalinas de carácter antiferromagnético.
- Establecer relaciones de dispersión magnónicas referentes a estados de dos magnones.

MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1. LA FAMILIA DE MONOCAPAS WX_3

Las monocapas WX_3 han sido reportadas con el grupo espacial de simetría $P\bar{3}1m$ ²⁶, ilustrado en la figura 1. Estas monocapas, como se mencionó anteriormente, presentan una alta correlación electrónica, la cual es modelada mediante un parámetro de correlación que describe la intensidad de la repulsión Coulombiana entre electrones, conocido como el parámetro de Hubbard U . Para la familia aquí estudiada, se ha demostrado la existencia de una transición de fase estructural al variar este parámetro¹. Esto es, si $U \geq 2$, la estructura de las monocapas se encuentra definida por el grupo espacial $P\bar{3}1m$ y si $U \leq 2$, se presentará un ordenamiento dado por grupo espacial de simetría $C2/m$, ilustrado en la Figura 2.

Este último ordenamiento es de especial importancia dado que respecto a la fase $P\bar{3}1m$, corresponde a un estado de menor energía. Sin embargo, el estudio de materiales altamente correlacionados sobrepasa las capacidades de la teoría del funcional de la densidad (DFT) por sí misma, de manera que se requiere considerar el formalismo DFT+U, el cual implica considerar el parámetro U para corregir las energías dadas por DFT y por tanto, tomar en consideración la correlación electrónica del sistema. Para fines de esta investigación se ha seleccionado $U = 1,4$ eV debido a que este valor minimiza la energía del sistema para la fase $C2/m$ ¹.

²⁶ Tian Liu et al. "Prediction of colossal magnetocrystalline anisotropy for transition metal triiodides". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 31.29 (2019), pág. 295801.

Figura 1. Estructura cristalina $P\bar{3}1m$.

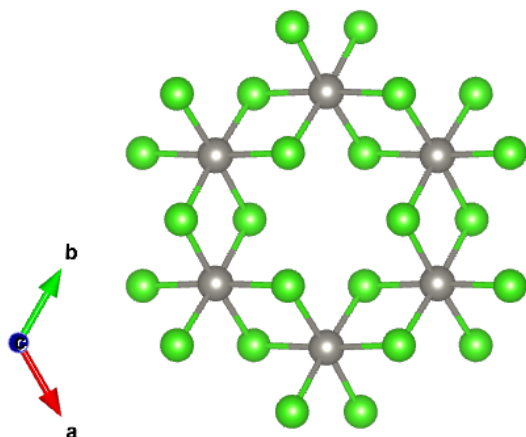
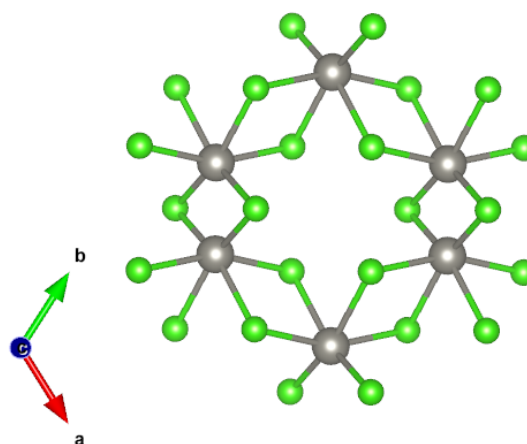


Figura 2. Estructura cristalina $C2/m$.



Fuente: Elaboración propia.

Fuente: Elaboración propia.

Retomando el análisis estructural de las monocapas WX_3 , se evidencia una simetría octaédrica, con átomos de tungsteno centrados en el octaedro que forman los halógenos X ($X = I, Br, Cl$), como se muestra en la figura 2. De la misma manera, podría considerarse, a primera vista, la existencia de una simetría de rotación C_6 . Sin embargo, existen distorsiones en la red y, por lo tanto, una irregularidad en la forma hexagonal de la estructura, lo que implica un cambio en las distancias interatómicas de los átomos de tungsteno: ciertos pares de átomos adyacentes se encuentran más cerca entre sí, mientras que, en contraparte, se alejan de los demás.

2.2. GRUPOS ESPACIALES

Para comprender correctamente las dos estructuras cristalinas anteriormente mencionadas, es conveniente entender fundamentalmente los grupos espaciales. Desde una perspectiva matemática, un grupo corresponde a un conjunto de elementos provistos de una operación binaria que cumple las propiedades de cerradura y asociatividad, y que, a su vez, garantiza la existencia de inversos²⁷. Los elementos de un grupo (en ciertos contextos) pueden interpretarse como trans-

²⁷ Leonardo Montoya. "Grupos de simetría de objetos geométricos". En: *Amarun* (2020).

formaciones espaciales que, al ser aplicadas a un objeto, lo dejan inalterado. Ejemplos de estas transformaciones incluyen rotaciones, reflexiones e inversiones, entre otras. Es así que en el análisis de las redes cristalinas, suelen considerarse simetrías puntuales, donde al menos un punto permanece fijo, como por ejemplo, la rotación de toda una red alrededor de un eje que pasa por un punto, o las traslaciones de la red. Con base en lo anterior, se define un grupo espacial como el conjunto de todas aquellas transformaciones (denominadas isometrías) que dejan invariante la estructura cristalina²⁸.

2.2.1. El grupo espacial $P\bar{3}1m$: Expresado en la notación de Hermann–Mauguin, el grupo $P\bar{3}1m$ corresponde al grupo 162, perteneciente al sistema trigonal y de carácter centrosimétrico. La letra P denota que su celda es primitiva, mientras que la notación $\bar{3}$ implica la existencia de un eje de rotoinversión de orden 3 (el cual representa una rotación de $\frac{360^\circ}{3} = 120^\circ$ seguida de una inversión) respecto al eje dado por la dirección $[001]$. El número 1 indica que solo hay un eje de simetría perpendicular al eje principal y, finalmente, la letra m representa la presencia de un plano espejo perpendicular al eje $[001]$ ²⁹.

2.2.2. El grupo espacial $C2/m$: El grupo $C2/m$ corresponde al grupo 12, perteneciente al sistema monoclinico y, al igual que el grupo $P\bar{3}1m$, de carácter centrosimétrico. La letra C denota que su red está centrada en una cara, mientras que el número 2 representa la existencia de un eje de rotación de orden 2, es decir, una rotación de $\frac{360^\circ}{2} = 180^\circ$, generalmente considerada en la dirección $[010]$. Al igual que en el caso anterior, la letra m denota la existencia de un plano espejo perpendicular al eje de rotación. Cabe resaltar que tanto este grupo espacial como el grupo $P\bar{3}1m$ presentan centrosimetría, debido a que poseen tanto un eje de rotación como un plano perpendicular a este, de manera que el punto en donde estos se intersectan corresponde a su centro de inversión. Esto implica que por cada punto en la red (x, y, z) existe otro $(-x, -y, -z)$ reflejado respecto al plano espejo antes descrito²⁹.

²⁸ Bernhard Rupp. "Introduction to Space Groups". En: *Ruppweb* (2009).

²⁹ Gordon J. Miller. "Structures and Symmetry". En: *Iowa State University* (2025).

2.3. FUNDAMENTOS DE LA MAGNÓNICA

2.3.1. Magnones y ondas de espín: Considérese un sólido con una red cristalina arbitraria cuyos momentos magnéticos, asociados a cada una de sus partículas, se encuentran alineados en la misma dirección. Las fluctuaciones en la orientación de los espines del sistema corresponden a ondas de espín. Es relevante tener en cuenta que estas fluctuaciones presentan un carácter colectivo y no localizado¹⁰. De la misma manera, es posible asociarles una ecuación de vectores y valores propios, cuyos valores propios están dados por la ecuación 1, donde los magnones se definen como los cuantos n_k , ω_k denota la frecuencia del modo de oscilación y \hbar es la constante de Planck reducida. En virtud de lo anterior, este tipo de fluctuaciones puede ser considerado como cuasipartículas³⁰.

$$E_k = \left(n_k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_k. \quad (1)$$

2.3.2. Estructura de bandas magnónicas: Es posible considerar estructuras de bandas para las cuasipartículas. En el caso de los magnones, estas se conocen como estructuras de bandas magnónicas y pueden ser calculadas mediante diferentes metodologías, como aproximaciones semiclásicas y cuánticas⁸. De esta última, resalta la relación de dispersión para estados de un solo magnon, dada por la ecuación 2, donde g corresponde al *factor g de Landé*⁹, μ_B al magnetón de Bohr, B_z a un campo magnético aplicado en una dirección arbitraria (definida en este caso como la dirección z), J a la constante de intercambio, S al espín, z al número de primeros vecinos y γ al factor de estructura. De este modo, en función de γ , la relación de dispersión puede ser considerada para cualquier estructura cristalina, ya que cada una posee su propio factor de estructura.

$$E_k = g\mu_B B_z + 2JSz(1 - \gamma). \quad (2)$$

³⁰ Institut für Angeandte Physik AG Demokritov Universität Münster. “Magnon Bose Einstein Kondensation for non physicists”. En: *Magnon Bose Einstein Condensation for Non Physicists* (2022).

2.3.3. Magnones en sistemas FM y AFM Teniendo en cuenta las interacciones interatómicas de intercambio, la influencia de un campo magnético externo y las posibles anisotropías de la estructura cristalina, es posible construir el siguiente hamiltoniano, el cual corresponde a un hamiltoniano de Heisenberg¹⁹:

$$H_{ij} = - \sum_{i \neq j} \left[J_{ij}^{iso} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \vec{S}_i J_{ij}^{ani} \vec{S}_j + \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \right] - g\mu_B B_z \sum_j \vec{S}_j z. \quad (3)$$

donde \vec{S}_i y \vec{S}_j representan los operadores de espín para los átomos i y j , asumidos como distintos; J_{ij}^{iso} es la constante de intercambio isotrópica, J_{ij}^{ani} la constante de intercambio anisotrópica, y \vec{D}_{ij} el tensor de Dzyaloshinskii–Moriya. Las estructuras de bandas magnónicas dependerán de las contribuciones individuales de cada una de estas interacciones. El primer término representa la interacción entre los momentos magnéticos de los átomos i y j debido a la interacción de intercambio y correlación isotrópica. El segundo término considera las posibles anisotropías en la interacción de intercambio. Cabe resaltar que en ambos casos, la intensidad de la interacción está dada por la magnitud de la constante de intercambio, de modo que, conforme esta aumente, existirá una mayor interacción magnética entre los átomos.

Respecto al signo de estas constantes, si la constante de intercambio es positiva, se presentará un carácter ferromagnético (FM) entre momentos magnéticos vecinos, lo cual implicará un alineamiento paralelo de estos. De manera análoga, si hay un ordenamiento antiferromagnético (AFM), la constante de intercambio será negativa. Por otra parte, el término que contiene el tensor de Dzyaloshinskii–Moriya modela anisotropías que dependen del tipo de estructura cristalina y magnética del material, como la anisotropía de eje fácil y la de plano fácil, que indican una dirección energéticamente favorable para el ordenamiento magnético⁸. Por último, el término externo a la primera sumatoria corresponde al efecto del campo magnético externo en la energía del sistema.

2.3.4. Hamiltoniano Compass: Si bien en el modelo anterior se consideraron diversas anisotropías y/o defectos dentro de las estructuras cristalinas, es importante tener en cuenta que existen múltiples modelos que buscan representar las anisotropías más significativas. A continuación, se presenta una de estas extensiones al modelo de Heisenberg, conocido como hamiltoniano

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

Compass (brújula), el cual modela anisotropías definidas solo en ciertas direcciones. En un caso tridimensional, este modelo está dado por la expresión³¹:

$$H = -J \sum_{i,\delta}^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+\delta} - K \sum_i^N \left(S_i^x S_{i+x}^x + S_i^y S_{i+y}^y + S_i^z S_{i+z}^z \right), \quad (4)$$

donde la primera sumatoria corresponde a un hamiltoniano de Heisenberg y la segunda considera las anisotropías direccionales, siendo K la constante que modela la intensidad de la anisotropía.

2.3.5. Estados de dos magnones: Hamiltonianos como el anteriormente mencionado pueden emplearse para describir estados más allá del estado de un solo magnón³². Una de las posibles representaciones de un estado de dos magnones en el espacio recíproco (espacio del número de onda, \mathbf{k}) corresponde al estado:

$$a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger |0\rangle. \quad (5)$$

donde los números de onda k_1 y k_2 corresponden a los números de onda de cada uno de los magnones. Por otra parte, el ket $|0\rangle$ representa el estado base del sistema, el cual, para fines de esta investigación, será un estado ferromagnético alineado con un eje de referencia denotado como Z .

2.4. ALGUNAS HERRAMIENTAS MATEMÁTICAS

Para expresar el hamiltoniano del sistema en términos de una base apropiada se requiere realizar el uso de diferentes representaciones, una de ellas corresponde a la representación en funciones de Wannier, particularmente útil para modelar materiales aislantes. Sin embargo, en el contexto de los sistemas magnéticos es conveniente considerar desviaciones colectivas de espín (magnones) en lugar de desviaciones de espín de un solo átomo; por tanto, suele hacerse uso de la transforma-

³¹ Zohar Nussinov y Joel van den Brink. "Compass models: Theory and physical motivations". En: *Reviews of Modern Physics* 87.1 (2015), págs. 1-59.

³² Takehiko Oguchi. "Theory of two-magnon bound states in the Heisenberg Ferro-and antiferromagnet". En: *Journal of the Physical Society of Japan* 31.2 (1971), págs. 394-402.

da de Fourier. Sin embargo, en ocasiones es necesario considerar otro tipo de representaciones para diagonalizar el hamiltoniano del sistema (y por ende obtener sus autovalores). A continuación se consideran dos representaciones relevantes para el presente proyecto de investigación.

2.4.1. Transformación de Holstein-Primakov: Esta transformación permite representar las componentes del operador de espín de manera independiente entre sí, pues de otra manera, estarían ligadas por la identidad $S_i \cdot S_j = S(S + 1)$, por lo tanto, es posible representar el sistema en términos de operadores creación y aniquilación bosónicos a^\dagger y a ^{19 33}. De esta manera, las tres componentes del espín son correctamente representadas en términos de estos operadores, como se muestra a continuación:

$$S^+ = S_x + iS_y = \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{aa^\dagger}{2S}} a. \quad (6)$$

$$S^- = S_x - iS_y = \sqrt{2S} a^\dagger \sqrt{1 - \frac{aa^\dagger}{2S}}. \quad (7)$$

$$S_z^2 = (N - aa^\dagger)^2. \quad (8)$$

2.4.2. Transformación de Bogoliubov: La transformación de Bogoliubov³⁴ permite el estudio de hamiltonianos de partículas interactuantes en términos de cuasipartículas como fonones y magnones. Esto permite interpretar a las cuasipartículas como entes individuales de manera tal que es posible conocer sus relaciones de dispersión. Para el caso de operadores bosónicos de creación y aniquilación a_k, a_k^\dagger , los operadores definidos a partir de la transformación de Bogoliubov tienen la forma:

³³ H. Primakoff y T. Holstein. "Many-Body Interactions in Atomic and Nuclear Systems". En: *Phys. Rev.* 55 (12 1939), págs. 1218-1234.

³⁴ N. N. Bogoljubov. "On a new method in the theory of superconductivity". En: *Springer* 7.6 (mar. de 1958), págs. 794-805.

$$b_k = U_k a_k - V_k a_{-k}^\dagger. \quad (9)$$

$$b_k^\dagger = U_k a_k^\dagger - V_k a_{-k}. \quad (10)$$

2.5. SISTEMAS DE MUCHOS CUERPOS

Con base en los postulados de la mecánica cuántica³⁵, el estado de un sistema se determina por su función de onda asociada, la cual puede obtenerse mediante la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (11)$$

Así, cada sistema presentará un hamiltoniano diferente, el cual, bajo ciertas restricciones³⁶, tendrá como autovalor la energía del estado dado por la función de onda considerada. Si se analiza un sistema de muchos cuerpos conformado por una gran cantidad de electrones y protones que interactúan entre sí, es posible estudiar las diversas contribuciones energéticas en el hamiltoniano, el cual se expresa como¹⁵:

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = T_N(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (12)$$

donde \mathbf{R} y \mathbf{r} corresponden a las coordenadas de los núcleos y electrones, respectivamente. De igual forma, los dos primeros términos del lado derecho de la igualdad representan los operadores de energía cinética para núcleos y electrones, respectivamente. Los otros términos corresponden a las interacciones electrostáticas de tipo núcleo-núcleo, electrón-electrón y electrón-núcleo.

Para simplificar la expresión anterior, se puede aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual establece que, debido a la considerable diferencia de masas entre núcleos y electrones, la energía cinética de los núcleos puede considerarse despreciable, asumiendo que sus posiciones

³⁵ Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu y Frank Laloe. "Quantum Mechanics, Volume 1". En: *Quantum Mechanics 1* (1986), pág. 898.

³⁶ Herbert Goldstein. *Mecánica clásica*. Reverté, 2018.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

no cambian significativamente. Esta aproximación simplifica el modelo de manera sustancial, permitiendo predecir con precisión propiedades físicas macroscópicas³⁷. Como consecuencia, en la ecuación 12, el término de energía cinética de los núcleos se desprecia y, del mismo modo, el potencial debido a la interacción entre núcleos se aproxima a una constante (conocida como la constante de Madelung). Si se toma esta constante como referencia de energía, se define un nuevo *hamiltoniano electrónico*:

$$H_e = T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (13)$$

Si bien este hamiltoniano depende explícitamente de las coordenadas nucleares, es relevante notar que dicha dependencia es paramétrica. Esto implica que las variables de mayor relevancia (bajo las aproximaciones adoptadas) corresponden a las posiciones electrónicas. Adicionalmente, el término de interacción electrón-núcleo puede reinterpretarse como un potencial externo con el que interactúa cada electrón, es decir, corresponde a la suma de potenciales que actúan sobre cada electrón. Por tanto, este término puede expresarse como:

$$V_{eN} = V_{\text{ext}} = \sum_i v(\mathbf{r}_i). \quad (14)$$

De este modo, la ecuación 13 se reescribe como:

$$H_e = T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (15)$$

permitiendo calcular la energía de un estado particular, siempre y cuando se conozca su función de onda:

$$E_e = \langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle = \langle \Psi_e | T_e + V_{ee} + V_{\text{ext}} | \Psi_e \rangle. \quad (16)$$

Debido a la complejidad de los términos del hamiltoniano, encontrar una solución exacta o numérica representa un desafío considerable. En respuesta a esto, una de las metodologías que ha

³⁷ Feliciano Giustino. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014.

demostrado un desempeño eficiente es la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés).

2.6. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una de las alternativas más utilizadas para cálculos estructurales dentro de la física de la materia condensada, la química y la ciencia de materiales. Su popularidad radica en dos razones fundamentales: en primer lugar, reduce considerablemente la complejidad computacional, la cual crece al aumentar el número de partículas. Si hay n electrones, el número de ecuaciones a resolver se reduce de 3^n (dado que la dinámica de la partícula se encuentra en un espacio tridimensional) a solo n ecuaciones, ya que la densidad electrónica solo requiere una ecuación por electrón.

Este enfoque teórico representa un cambio de paradigma en el análisis de sistemas de muchos cuerpos, ya que, en lugar de estudiar cada partícula individualmente, se considera el sistema en su totalidad. Es decir, mientras que en los métodos tradicionales se utilizan funciones de onda electrónicas, en DFT se analiza la densidad electrónica para determinar el estado del sistema. Sin embargo, este formalismo presenta ciertas limitaciones, siendo la más representativa el hecho de que solo permite conocer la energía del estado fundamental del sistema. En otras palabras, no proporciona información sobre los estados excitados, los cuales, aunque menos estudiados, son de gran relevancia, especialmente en el análisis de propiedades ópticas y electrónicas de los materiales. A pesar de esta limitación, los estados en equilibrio son los más estudiados, pues permiten caracterizar correctamente las propiedades físicas de los sistemas cuando no están sometidos a estímulos externos.

Finalmente, es importante destacar que la DFT es una teoría exacta en principio, es decir, su formulación no introduce aproximaciones al sistema. Su principal desafío radica en determinar el funcional de la densidad electrónica del sistema. Sin embargo, solo es posible obtener expresiones exactas para unos pocos sistemas³⁷. Para comprender correctamente las razones de esta dificultad, es conveniente abordar los fundamentos de la teoría del funcional de la densidad.

2.6.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn: El formalismo de la teoría del funcional de la densidad se fundamenta en los teoremas de Hohenberg y Kohn³⁷, que establecen lo siguiente:

1. El estado fundamental de un sistema de muchos cuerpos descrito por la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica, dado por la ecuación:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V_E(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (17)$$

donde $n(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica, función de la posición, $V_E(\mathbf{r})$ es un potencial externo y $F[n(\mathbf{r})]$ representa la energía cinética y potencial de los electrones.

2. La energía de un sistema de muchos cuerpos descrito por la ecuación de Schrödinger es minimizada por la densidad electrónica del estado fundamental. Esto implica que, si se conoce el funcional de la energía y se considera un potencial externo específico, es posible encontrar la densidad electrónica minimizando la energía.

2.6.2. Ecuaciones de Kohn-Sham: Los teoremas anteriores permiten una nueva perspectiva para el cálculo de las propiedades electrónicas de los materiales, basándose en la densidad electrónica en lugar de las funciones de onda. Sin embargo, por sí solos no proporcionan un método para determinar los funcionales requeridos. Para abordar esta limitación, Kohn y Sham propusieron un esquema computacionalmente viable³⁸. En primer lugar, definieron el funcional $F[n(\mathbf{r})]$ como:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (18)$$

donde T_s representa la energía cinética, V_H es el potencial de Hartree³⁷ y E_{xc} modela la energía de intercambio y correlación electrónica. Este último término carece de una expresión exacta, por lo que se emplean aproximaciones, las cuales se discutirán al final de esta sección.

³⁸ W. Kohn y L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". En: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133-A1138.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

Retomando la expresión para el funcional $F[n(\mathbf{r})]$ y considerando la ecuación de Schrödinger 11, se obtiene:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) + V_E(\mathbf{r}) \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle. \quad (19)$$

Agrupando todos los potenciales en un solo potencial efectivo, se obtiene una ecuación de Schrödinger análoga a la de un solo electrón aislado:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle. \quad (20)$$

Esto reduce significativamente la complejidad computacional. Como se mencionó anteriormente, si un sistema de N partículas requería 3^N ecuaciones, mediante DFT solo se necesitan N para describir el sistema.

2.6.3. Cálculos autoconsistentes: La ecuación de Kohn-Sham plantea una dificultad: para definir los potenciales, es necesario conocer la densidad electrónica, la cual depende de las funciones de onda del sistema. Sin embargo, para determinar las funciones de onda, se requieren los potenciales. Por tanto, una solución analítica no es factible para la mayoría de los sistemas. En su lugar, se emplea un procedimiento iterativo para calcular la densidad electrónica, siguiendo estos pasos:

1. **Definir una densidad electrónica inicial:** Una primera aproximación puede ser la densidad electrónica de los átomos en las posiciones iniciales dadas por su grupo de simetría espacial.
2. **Calcular el potencial $V(\mathbf{r})$:** A partir de la densidad electrónica, se determina el potencial, que incluye el potencial de Hartree y el potencial externo.
3. **Resolver numéricamente la ecuación de Kohn-Sham:** Se discretiza el espacio en una malla computacional para obtener una nueva densidad electrónica.
4. **Actualizar $V(\mathbf{r})$:** Con la nueva densidad, se recalcula el potencial y se repite el proceso hasta alcanzar una tolerancia predefinida.

2.6.4. Funcionales de intercambio y correlación: Retomando la discusión presentada respecto a las interacciones de intercambio y correlación, pese a la gran utilidad que representaría una expresión exacta para un funcional de este tipo³⁹, solo existen expresiones particulares para casos como el gas ideal³⁷, de manera tal que se han diseñado diversos métodos para obtener expresiones aproximadas. Entre estas metodologías resalta la aproximación LDA (Local Density Approximation) donde la densidad electrónica es aproximada como la de un gas homogéneo, correspondiente a un gas de electrones libres con interacción de Coulomb. Esto es particularmente útil para materiales donde el cambio de la densidad electrónica no sea significativo.

Sin embargo, esta aproximación puede ser refinada mediante la consideración de (pequeños) cambios de la densidad electrónica, conocida como GGA (generalized gradient approximation), de manera que ahora es el cambio de la densidad electrónica respecto a la posición el que se asume constante. A nivel general, existen otras aproximaciones las cuales se basan en asunciones similares acerca de las derivadas de la densidad electrónica e inclusive existen funcionales híbridos los cuales consideran tanto las aproximaciones LDA y GGA como las partes de intercambio y correlación del funcional de Hartree, lo cual generalmente permite una mejor predicción de las propiedades físicas del sistema pero a un mayor coste computacional⁴⁰.

2.7. FUNCIONES DE WANNIER

En el formalismo de la teoría del funcional de la densidad, generalmente se utilizan bases de ondas planas para representar las funciones de onda del sistema. Esta elección es adecuada para sistemas deslocalizados, como los metales; sin embargo, en compuestos cuyos orbitales se encuentran más localizados, como la familia de monocapas WX_3 , es preferible emplear una base de estados localizados. Esto permite describir los estados atómicos de manera más apropiada y facilita interpretaciones más directas de los observables obtenidos.

³⁹ Haoyu S. Yu, Shaohong L. Li y Donald G. Truhlar. "Perspective: Kohn-Sham density functional theory descending a staircase". En: *The Journal of Chemical Physics* 145.13 (oct. de 2016).

⁴⁰ Mauricio A. Flores, Walter Orellana y Eduardo Menéndez-Proupin. "Accuracy of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional to describe many-electron interactions and charge localization in semiconductors". En: *Physical Review B* 98.15 (2018), pág. 155131.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

Para lograr esto, es posible hacer uso de las funciones de Wannier, las cuales se definen como la transformada de Fourier de las funciones de Bloch⁴¹:

$$\phi_{\mathbf{R}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}), \quad (21)$$

donde $\phi_{\mathbf{R}}^{(n)}(\mathbf{r})$ representa la función de Wannier del estado n en la celda centrada en \mathbf{R} , mientras que $\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r})$ es la función de onda de Bloch correspondiente.

Las funciones de Wannier constituyen un conjunto completo de funciones ortonormales y presentan diversas propiedades que las hacen especialmente útiles para la presente investigación. Entre las más relevantes⁴², se encuentran las siguientes:

1. Son funciones localizadas en el espacio real, es decir, su distribución de probabilidad es mayoritaria dentro de su celda unitaria y decrece considerablemente fuera de ella. Esto las hace particularmente útiles para describir orbitales atómicos localizados.
2. Cumplen condiciones de periodicidad: bajo traslaciones entre celdas unitarias, las funciones de Wannier se repiten periódicamente.
3. Aunque no son estados propios del hamiltoniano del sistema, los elementos matriciales del hamiltoniano en la base de funciones de Wannier, dados por

$$E_{n\mathbf{R}} = \langle w_{n\mathbf{0}} | \hat{\mathcal{H}} | w_{n\mathbf{R}} \rangle, \quad (22)$$

corresponden a las energías de las bandas electrónicas. Esto permite la construcción de modelos análogos a la aproximación de *tight-binding* para describir la estructura de bandas.

4. No están definidas unívocamente, ya que, al igual que las funciones de Bloch, presentan una fase que varía según el gauge elegido. Este gauge se describe mediante la matriz unitaria

⁴¹ Ivo Souza, Nicola Marzari y David Vanderbilt. "Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands". En: *Physical Review B* 65.3 (2001), pág. 035109.

⁴² David Vanderbilt. *Berry Phases in Electronic Structure Theory*. Cambridge University Press, feb. de 2019. 396 págs.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

$U_{mn}^{(\mathbf{k})}$, que contiene las fases de las funciones de Bloch en función del punto \mathbf{k} . De manera explícita, las funciones de Wannier pueden expresarse como:

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \left[\sum_m U_{mn}^{(\mathbf{k})} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}. \quad (23)$$

5. Pueden generalizarse a las llamadas funciones de Wannier máximamente localizadas, obtenidas mediante la minimización de un funcional de extensión espacial. Este funcional, análogo a la varianza de una distribución, se construye a partir del valor medio de la posición de las funciones de Wannier:

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \langle W_{0n} | \mathbf{r} | W_{0n} \rangle. \quad (24)$$

La expresión del funcional de extensión es:

$$\Omega = \sum_n (\langle r^2 \rangle_n - \bar{\mathbf{r}}_n^2). \quad (25)$$

Minimizar Ω permite obtener las funciones de Wannier máximamente localizadas, las cuales, a diferencia de las funciones de Wannier convencionales, están unívocamente definidas. Sin embargo, este procedimiento requiere ciertas modificaciones cuando las bandas electrónicas se encuentran enredadas entre sí⁴³.

⁴³ Nicola Marzari y David Vanderbilt. "Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands". En: *Physical Review B* 56.20 (1997), págs. 12847-12865.

DETALLES COMPUTACIONALES

A continuación, se presentan los aspectos más relevantes a considerar al momento de calcular estructuras iónicas y electrónicas utilizando el formalismo de la *Teoría Funcional de la Densidad* (DFT) mediante el código *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP)⁴⁴. Asimismo, se describen los elementos necesarios para el cálculo de funciones de Wannier mediante el código *Wannier90*⁴⁵, el cual permite, posteriormente, la obtención de las constantes de intercambio empleando el código *TB2J*²⁵. La importancia de estas consideraciones radica en dos aspectos fundamentales. En primer lugar, garantizan la reproducibilidad de la presente investigación. En segundo lugar, permiten comprender tanto los alcances como las limitaciones de los resultados obtenidos, facilitando así una interpretación más detallada de los fenómenos físicos estudiados. Finalmente, es pertinente señalar que estos cálculos fueron llevados a cabo utilizando los recursos computacionales de la Universidad Industrial de Santander, gracias al apoyo del grupo CIMBIOS.

3.1. TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

3.1.1. Test de convergencia: Obtener mayor precisión en el cálculo de las propiedades electrónicas implica un inherente aumento del coste computacional, por tanto, debe encontrarse un balance entre estas dos características para obtener resultados apropiados en un tiempo considerable. Con este fin, se realizó un test de convergencia utilizando la aproximación del gradiente generalizado (GGA) mediante el uso del funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-sol), debido al reconocimiento de este en cuanto a precisión en diversos materiales. Mediante este test se busca analizar el comportamiento de la energía total y la energía de Fermi al variar la malla computacional para las monocapas WCl_3 en el grupo espacial de simetría $C2/m$. La energía de Fermi, como

⁴⁴ G. Kresse y J. Furthmüller. "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set". En: *Physical Review B* 54.16 (1996), págs. 11169-11186.

⁴⁵ Giovanni Pizzi et al. "Wannier90 as a community code: new features and applications". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 32.16 (2020), pág. 165902.

CAPÍTULO 3. DETALLES COMPUTACIONALES

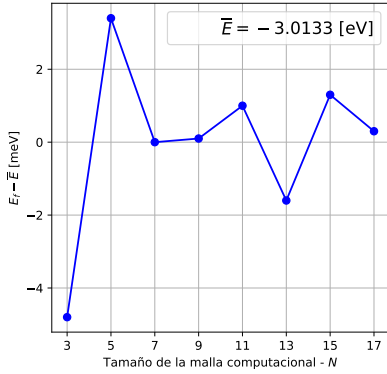
se evidenciará en el posterior capítulo, representa un observable de gran relevancia en la presente investigación, puesto que pequeñas fluctuaciones en este valor pueden cambiar en gran medida los resultados de las constantes de intercambio y, por ende, implican una interpretación de los fenómenos físicos subyacentes al magnetismo de las monocapas WX_3 . Es por esto que, pese a que este valor corresponde a un nivel de referencia, es importante definirlo apropiadamente. Por otra parte, es importante definir apropiadamente la energía total del sistema, puesto que, si no se tiene la precisión suficiente, es imposible considerar cálculos perturbativos en el Hamiltoniano -los cuales dependen de la diferencia de energías totales del sistema- sin llegar a resultados erróneos. Para realizar el test de convergencia, se consideraron mallas computacionales en el espacio k de la forma $N \times N \times 1$ debido al carácter bidimensional del material. Adicionalmente, debido a que en esta investigación son de especial interés los materiales antiferromagnéticos, es conveniente considerar una malla computacional que contemple las simetrías implícitas en estos ordenamientos. Para comprender esto de mejor manera, es conveniente considerar dos casos particulares: las mallas $2 \times 2 \times 1$ y $3 \times 3 \times 1$. Mediante estas dos mallas se esperaría modelar, en la medida de lo posible, una interacción AFM entre un átomo y sus vecinos; sin embargo, la malla $2 \times 2 \times 1$, dado que solo puede albergar cuatro átomos, no permite incluir directamente todos los vecinos de un átomo debido a que no tiene un centro de simetría. Por otra parte, la malla $3 \times 3 \times 1$ permite ubicar un átomo en el centro y a sus lados átomos de espín opuesto, modelando de mejor manera el ordenamiento AFM. Cabe resaltar que el uso de mallas impares no es una condición totalmente restrictiva, dado que, mediante condiciones de periodicidad, se puede modelar posteriormente dicha interacción entre vecinos. Sin embargo, es deseable que la malla computacional seleccionada incluya el centro de simetría presente en el grupo de simetría estudiado (en este caso, este centro corresponde al punto Γ , descrito posteriormente). Es por tanto que se consideraron diferentes valores de N , variando desde $N = 3$ hasta $N = 17$, pero solo recorriendo los valores impares. Bajo las consideraciones anteriores, se obtuvieron los resultados de la Figura 3. En las Figuras 3a y 3b se aprecia la convergencia de la energía de Fermi para los cálculos autoconsistentes (scf) y no autoconsistentes (nscf). En el primero de estos, se presentan fluctuaciones dentro del rango de ± 2 eV respecto al valor medio de $\bar{E} = -3,0133$ eV las cuales disminuyen para las mallas $N = 7$ y $N = 9$ pero también lo hacen al aumentar el tamaño de la malla computacional, como se evidencia

CAPÍTULO 3. DETALLES COMPUTACIONALES

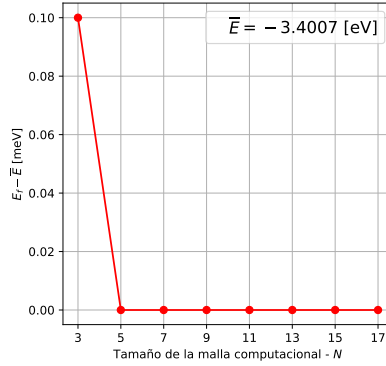
en la malla $N = 17$. Respecto al caso no autoconsistente, se aprecia una convergencia desde la malla computacional $N = 5$. A manera complementaria, en la Figura 3c se ilustran los resultados de energía de Fermi de ambos cálculos, los cuales parecen no tender a converger al tener una diferencia de energía relativamente constante para cada una de las mallas computacionales. Esto pone de manifiesto la posibilidad de requerir mallas computacionales mucho más refinadas (con valores mayores de N) para que las energías de ambos cálculos computacionales converjan al mismo valor, dado que, generalmente, el resultado esperado es que, al aumentar la malla computacional, las energías de Fermi de ambos métodos converjan. Sin embargo, dado que conforme se aumenta el tamaño de las mallas también lo hace el tiempo de ejecución, esta extensión del presente estudio se deja en consideración para futuras investigaciones. Respecto a la energía total, en las Figuras 3d, 3e y 3f se evidencia un comportamiento análogo al observado en la energía de Fermi para el caso no autoconsistente, tanto en la convergencia respecto a la malla computacional como en la diferencia de energía entre los casos scf y nscf. Es por tanto que si bien en casi todos los casos, existe una convergencia a partir de la malla $N = 5$, se seleccionó la malla $9 \times 9 \times 1$ para los cálculos posteriormente descritos en materia de estructura electrónica, dado que para el caso de la Figura 3a, la malla $N = 9$ con $E_f = -3,0132$ eV presenta la energía de Fermi más cercana a la obtenida en la malla $N = 17$, la cual es $E_f = -3,0130$ eV. Esto permite reducir el tiempo computacional manteniendo la precisión en los cálculos a obtener. Finalmente, es importante tener en cuenta que los resultados para la elección de la malla computacional aquí obtenidos fueron extrapolados a las monocapas de WI_3 y WBr_3 , dado que los tres compuestos fueron analizados en el mismo grupo espacial de simetría y, adicionalmente, cada uno de los elementos $X = Cl, Br$ e I son halógenos, desempeñando un rol similar en las interacciones magnéticas del sistema.

Figura 3. **Test de convergencia - energía de Fermi (E_f) y energía total (E_T) de las monocapas WCl_3 en función de la malla de puntos k .**

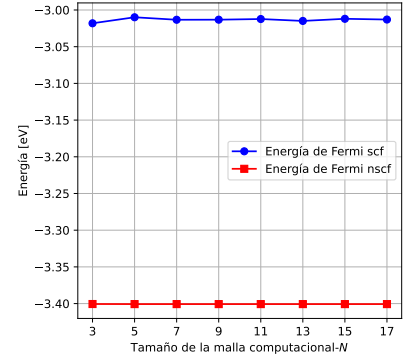
(a) E_f scf



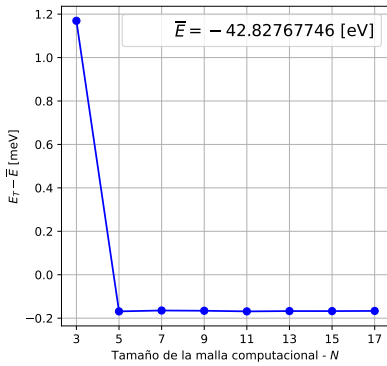
(b) E_f nscf



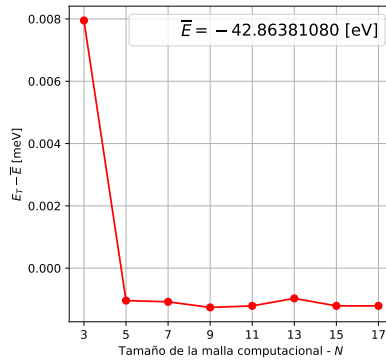
(c) E_f scf y nscf



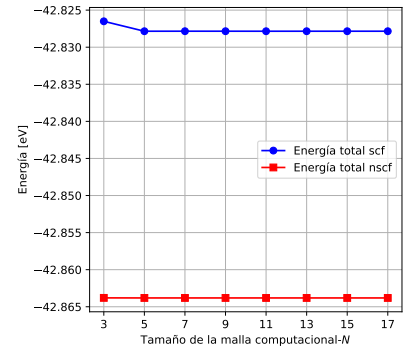
(d) E_T scf



(e) E_T nscf



(f) E_T scf y nscf



Se considera una malla computacional $N \times N \times 1$ para diversos valores de N . En las subfiguras *a* y *d* se consideran las convergencias para cálculos autoconsistentes (scf). Para el caso de las subfiguras *b* y *e* en cálculos no autoconsistentes (nscf). Para cada una de las anteriores, se tomó la energía media (\bar{E}) como energía de referencia. Finalmente, en las subfiguras *c* y *f* se ilustran ambos casos a manera comparativa. Fuente: Elaboración propia.

3.1.2. Optimizaciones iónica y electrónica: Una vez realizado el test de convergencia, resulta necesaria la relajación electrónica y estructural del material. La primera de estas corres-

CAPÍTULO 3. DETALLES COMPUTACIONALES

ponde a encontrar tanto las funciones de onda del estado base del sistema como la geometría del mismo que minimice la energía total. Este criterio se materializa cuando no existen fuerzas entre los átomos y es posible calcularlo mediante un cálculo autoconsistente con el teorema de Hellmann-Feynman⁴⁶, permitiendo el movimiento iónico a través de cualquier dirección, asumiendo un proceso adiabático³⁷. Debido a la naturaleza numérica del método aquí usado para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham³⁸, se requiere definir una tolerancia para la minimización de la energía, determinada como $E = 10^{-6}$ eV con base en estudios previos¹.

Por otra parte, además de las posiciones de la estructura relajada y las funciones de onda del sistema, en los cálculos de optimización iónica también se obtiene la densidad de carga del sistema, la cual es ahora usada para la optimización electrónica del sistema como una densidad de carga inicial, pero ahora asumiendo que no hay movimiento de los iones (para mantener las posiciones donde la energía se minimiza). Es de esta manera que la densidad de carga obtenida anteriormente es refinada con base en la optimización iónica sin perder las posiciones atómicas antes calculadas.

3.1.3. Estructuras electrónicas: La utilidad de la densidad de carga antes calculada se hace patente ahora, pues los cálculos de densidad de estados y estructura de bandas requieren la densidad de carga antes obtenida. Cabe resaltar que ambos cálculos son no autoconsistentes, debido a que no se busca actualizar la densidad de carga en cada iteración, sino que se busca usarla.

Densidades de estados: Teniendo en cuenta el test de convergencia antes realizado, se seleccionó una malla $9 \times 9 \times 1$ buscando reducir el coste computacional, pero, a su vez, considerar suficientes puntos en la zona de Brillouin. Nótese que esta elección de malla implica considerar una sola monocapa rodeada por espacio vacío lo suficientemente grande para que no interactúe con otras. Por otra parte, debido a que se busca una uniformidad en los puntos k , se consideró una malla automática y basada en el método de los tetraedros, para la cual el software VASP define los

⁴⁶ R. E. Stanton. "Hellmann-Feynman Theorem and Correlation Energies". En: *The Journal of Chemical Physics* 36.5 (1962), págs. 1298-1300.

CAPÍTULO 3. DETALLES COMPUTACIONALES

puntos del espacio k uniformemente, basados en el tamaño de la malla. Esta malla se encuentra centrada en Γ , permitiendo la simetría deseada en el ordenamiento del grupo espacial. Dicha malla computacional es la base para la integración de la densidad de carga, de tal manera que, como se mostrará posteriormente, permite comprender la ocupación de los orbitales atómicos y su relevancia en la conducción electrónica del sistema.

Estructuras de bandas: Para este cálculo de naturaleza no autoconsistente, la densidad de carga será proyectada sobre un camino en particular sobre el espacio k . Sin embargo, ahora no se considerarán todos los puntos k , sino que, por el contrario, se considera un camino en particular dentro de la primera zona de Brillouin. La elección de este camino es crucial, pues mediante la estructura de bandas se busca representar, en dos dimensiones, una hipersuperficie dada en un espacio vectorial de dimensión cuatro (dado que la energía E en el espacio recíproco es función de cada componente del número de onda, es decir, $E = E(\vec{k}) = E(k_x, k_y, k_z)$, por tanto, pertenece a un espacio vectorial de cuatro variables). Es así que, al buscar una representación de dos variables, se analiza la energía del sistema en el espacio recíproco en función del camino. Sin embargo, según se escoja uno u otro camino, las estructuras de bandas podrían ser notablemente diferentes, por lo que se suelen realizar consideraciones de simetría para definir el camino a considerar.

Particularmente, un criterio al respecto es considerar aquellos puntos de la primera zona de Brillouin que, bajo operaciones de simetría, permanecen invariantes. El volumen (o área, en dos dimensiones) que encierra el camino definido a partir de estos puntos es conocido como la zona de Brillouin irreducible⁴⁷. Para el caso de la red aquí considerada, se define a partir de los puntos $\Gamma = (0, 0, 0)$, $M = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ y $K = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$, todos en unidades de $\frac{1}{\text{Å}}$, bajo el recorrido $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. Este recorrido garantiza que el camino considerado sea continuo en la zona de Brillouin y, por tanto, es consecuente con la conducción electrónica, dado que la función de onda es continúa.

⁴⁷ Richard M. Martin. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, 2004.

3.1.4. Funciones de Wannier: Debido a la naturaleza localizada de las funciones de Wannier y su aplicabilidad para describir orbitales atómicos (los cuales serán relevantes para obtener las constantes de intercambio), es necesario el cálculo de las funciones de Wannier altamente localizadas para la familia de monocapas WX_3 , las cuales, cabe resaltar, al ser aislantes, presentan funciones de onda altamente localizadas en el espacio real. Este proceso puede describirse en dos etapas:

Proyección sobre orbitales de prueba: En primera instancia, se parte de un cálculo no autoconsistente de la densidad de estados, detallado anteriormente. Con los resultados de este cálculo, se acoplarán tanto VASP como Wannier90 para realizar una proyección de las funciones de onda sobre una base dada por algunos orbitales de prueba. Si bien no es estrictamente necesario que estos orbitales sean cercanos a las funciones de Wannier deseadas, es recomendable seleccionar los orbitales más relevantes para los fenómenos físicos que se deseen analizar. Para el caso de las interacciones magnéticas de las monocapas WX_3 , resultan de especial relevancia los orbitales p y d del tungsteno, aunque, de manera complementaria, se decidió considerar los orbitales s . Para los orbitales del halógeno X , se seleccionaron los orbitales s y p , siendo los p especialmente relevantes, dado que se hibridizan con los d del tungsteno.

En esta etapa, se obtienen, en primera instancia, los valores propios del hamiltoniano, correspondientes a las energías propias del sistema y, a su vez, las matrices de solapamiento: $(A_k)_{mn} = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | g_n \rangle$, la cual relaciona las funciones de onda del sistema en la base de Bloch, $\psi_{m\mathbf{k}}$, con los orbitales de prueba seleccionados, g_n . Finalmente, se obtiene la matriz $M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} = \langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle$, la cual contiene las proyecciones entre las diferentes funciones de Bloch, donde los vectores \mathbf{b} conectan un punto k en particular con sus vecinos. El criterio para determinar estos vectores se encuentra descrito en el trabajo de N. Marzari y D. Vanderbilt⁴³.

Wannierización y desenredamiento de bandas: A partir de la información obtenida anteriormente, es posible determinar las funciones de Wannier del sistema. Sin embargo, como se indicó en el capítulo anterior, estas no son invariantes ante transformaciones del gauge, debido a que lo mismo sucede con las funciones de Bloch (y las funciones de Wannier son transforma-

CAPÍTULO 3. DETALLES COMPUTACIONALES

das de Fourier de las funciones de Bloch). Por tanto, para una selección apropiada del gauge, se minimiza el funcional de esparcimiento ²⁵, lo cual implica que, de todas las posibles fases, se seleccionarán aquellas que hagan que las funciones de Wannier sean máximamente localizadas. Para verificar la correcta realización de esta parte, se debe comprobar que el esparcimiento sea menor a 5 \AA^{48} para cada una de las funciones de Wannier. Sin embargo, es importante tener en cuenta que este criterio debe tomarse con precaución y, sobre todo, dentro de la naturaleza aislante del material aquí estudiado, dado que el análisis de materiales cuyos orbitales son altamente deslocalizados, como los metales, representa un caso distinto. Es igualmente importante considerar que la estructura de bandas de las monocapas WX_3 presenta bandas enredadas en orbitales cercanos al nivel de Fermi (relevante para la conducción electrónica y, a su vez, para el carácter magnético del material, como se indicará posteriormente). Esta distribución de las bandas implica una dificultad adicional para la obtención de las matrices de solapamiento y de las funciones de Wannier, debido a que la relación entre los orbitales de prueba y las funciones de onda no es directa si las energías de los orbitales (i.e., bandas) se encuentran superpuestas.

Siguiendo la metodología de N. Marzari y D. Vanderbilt⁴³, se proponen dos rangos de energía, denominados ventanas, para los cuales se realizarán diferentes tratamientos de las funciones de onda, permitiendo obtener las funciones de Wannier del sistema y, posteriormente, la interpolación de la estructura de bandas:

1. **Ventana externa:** Esta determina el rango de energías en el cual las funciones de Bloch del sistema serán sometidas a una transformación unitaria dada por la expresión:

$$\left| u_{n\mathbf{k}}^{\text{opt}} \right\rangle = \sum_{m \in N_{\text{win}}^{(\mathbf{k})}} U_{mn}^{\text{dis}(\mathbf{k})} |u_{m\mathbf{k}}\rangle. \quad (26)$$

Esta es consecuencia de una minimización del gauge del funcional de esparcimiento, particularmente, de la parte dependiente del gauge.

2. **Ventana interna:** Las bandas obtenidas, de no contar con una ventana de energía interna,

⁴⁸ Dm. M. Korotin et al. "Calculation of exchange constants of the Heisenberg model in plane-wave-based methods using the Green's function approach". En: *Physical Review B* 91.22 (2015), pág. 224405.

CAPÍTULO 3. DETALLES COMPUTACIONALES

podrían no corresponder al subespacio de bandas original, ocasionando errores en la interpolación de la estructura de bandas, conocida como Wannierización. Por tanto, se debe definir un segundo intervalo en el cual los estados del sistema no sean modificados. Este segundo intervalo se denomina ventana interna y corresponde, en el caso de la familia WX_3 , a un rango de energía cercano a la energía de Fermi, en el cual los estados del sistema (orbitales atómicos) no serán modificados, manteniendo las propiedades del sistema. Para esto, como se mostrará posteriormente, es conveniente tener en cuenta la distribución de los orbitales mediante la densidad de estados o la estructura de bandas, pues gracias a esta, los orbitales de prueba y las ventanas de energía serán más cercanos a la realidad.

3.1.5. Constantes de intercambio: El modelo de Heisenberg presentado anteriormente en la ecuación 3 implica ciertas limitaciones por su propia definición. Particularmente, asume que los momentos magnéticos se encuentran localizados en los átomos, lo cual no es necesariamente cierto para todo compuesto. Sin embargo, para aislantes, como es el caso de las monocapas WX_3 , esta suposición es apropiada⁴⁹, por lo que se consideró este modelo para representar las interacciones magnéticas del material.

Pese a esta ventaja, para calcular una sola constante de intercambio se requiere conocer las energías de $N + 1$ configuraciones del sistema asumiendo N constantes de intercambio⁵⁰. Seguir esta metodología resulta inviable; por ello, es preferible considerar un método alternativo para obtener las constantes de intercambio, el cual está implementado en el software TB2J.

Este método está basado en las funciones de Green y en el teorema de la fuerza magnética⁵¹, sustentado en la aproximación de respuesta lineal. Este teorema establece que el cambio de energía en un sistema a partir de una perturbación pequeña es el mismo que el cambio de la energía potencial de una partícula en el estado base. Para ello, se considera una rotación infinitesimal del

⁴⁹ Kei Yosida. *Theory of magnetism.: Edition en anglais*. Vol. 122. Springer Science & Business Media, 1996.

⁵⁰ Alexander A. Tsirlin. "Spin-chain magnetism and uniform Dzyaloshinsky-Moriya anisotropy in BaV3O8". En: *Physical Review B* 89.1 (2014), pág. 014405.

⁵¹ I. V. Solovyev. "Exchange interactions and magnetic force theorem". En: *Physical Review B* 103.10 (2021), pág. 104428.

CAPÍTULO 3. DETALLES COMPUTACIONALES

momento magnético a partir de un campo magnético externo, de manera tal que el cambio de energía debido a esta perturbación está dado por²⁵:

$$\delta E_{ij} = -2J_{ij}^{iso} \delta \vec{S}_i \cdot \delta \vec{S}_j - 2\delta \vec{S}_i J_{ij}^{ani} \delta \vec{S}_j - 2\vec{D}_{ij} \cdot (\delta \vec{S}_i \times \delta \vec{S}_j). \quad (27)$$

Por otra parte, este mismo cambio puede ser calculado mediante funciones de Green en el espacio real, definidas mediante la expresión:

$$\mathbf{G}(\vec{R}, \epsilon) = \int_{BZ} \mathbf{G}(\vec{k}, \epsilon) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{k}, \quad (28)$$

donde ϵ representa un valor de energía arbitrario y $\mathbf{G}(\vec{k}, \epsilon)$ corresponde a la función de Green en el espacio recíproco, la cual depende de la matriz de solapamientos, determinada mediante el uso de funciones de Wannier y denotada aquí como $\mathbf{S}(\vec{k})$. Explícitamente:

$$\mathbf{G}(\vec{k}, \epsilon) = \frac{1}{\epsilon \mathbf{S}(\vec{k}) - \mathbf{H}(\vec{k})}. \quad (29)$$

Mediante el uso de la función de Green 28 y siguiendo la metodología de Xu He et al.²⁵, es posible obtener una aproximación de segundo orden de la variación de la energía debida a la interacción entre dos espines:

$$\delta E_{ij} = -2 \left[A_{ij}^{00} - \sum_{u=x,y,z} A_{ij}^{uv} \right] \delta \vec{e}_i \cdot \delta \vec{e}_j - 2 \sum_{u,v \in x,y,z} \delta e_i^u [A_{ij}^{uv} + A_{ij}^{vu}] \delta e_j^v - 2\vec{D}_{ij} \cdot (\delta \vec{e}_i \times \delta \vec{e}_j), \quad (30)$$

donde \vec{e}_j representa un vector de posición base,

$$A_{ij}^{uv} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr} \{ \mathbf{p}_i^z \mathbf{G}_{ij}^u \mathbf{p}_j^z \mathbf{G}_{ji}^v \} d\epsilon \quad (31)$$

y \mathbf{p}_i^z representa la componente z del momento angular que ocasiona una rotación infinitesimal $\vec{\delta\phi} \times \vec{\mathbf{p}}$. Si se comparan las ecuaciones 27 y 30, además de reemplazar directamente la expresión de A_{ij}^{uv} , es posible obtener una expresión explícita para las constantes de intercambio. Particularmente, para J_{ij}^{iso} , en una situación sin acoplamiento espín-órbita, se tiene que:

$$J_{ij}^{\text{iso}} = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr} [\Delta_i \mathbf{G}_{ij}(E) \Delta_j \mathbf{G}_{ji}(E)] d\epsilon. \quad (32)$$

Esta expresión indica que las energías requeridas para hallar las constantes de intercambio isotrópicas se limitan a valores menores o iguales a la energía de Fermi, lo cual es consistente con el hecho de que las interacciones magnéticas entre espines dependen de los estados ocupados.

3.2. ESTRUCTURA DE BANDAS MAGNÓNICAS

Una vez calculadas las constantes de intercambio, las relaciones de dispersión magnónicas pueden calcularse haciendo uso de la transformada de Fourier de las constantes de intercambio en el espacio q :

$$J(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \quad (33)$$

De manera que la relación de dispersión se obtiene al diagonalizar la matriz dinámica de espín, definida como⁵²:

$$W_{ij}(\vec{q}) = 4 \left(\delta_{ij} \sum_k \frac{J_{ik}(0) \vec{M}_k}{|\vec{M}_i| |\vec{M}_k|} - \frac{J_{ij}(\vec{q}) \vec{M}_j}{|\vec{M}_i| |\vec{M}_j|} \right). \quad (34)$$

Limitaciones de TB2J: Pese a que el método implementado en TB2J corresponde a una opción eficiente para el cálculo de constantes de intercambio, es importante reconocer algunas de sus limitaciones más significativas:

- **Estructura de bandas magnónicas:** TB2J solo permite calcular estructuras de bandas magnónicas para ordenamientos ferromagnéticos.
- **Dependencia de la malla computacional:** Considerar mallas computacionales de diferentes tamaños puede ocasionar cambios significativos en las constantes de intercambio.

⁵² Adam Jacobsson et al. "Exchange parameters and adiabatic magnon energies from spin-spiral calculations". En: *Phys. Rev. B* 88 (13 2013), pág. 134427. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.134427.

CAPÍTULO 3. DETALLES COMPUTACIONALES

Así, en el siguiente capítulo se profundizará más adecuadamente en estas limitaciones y en las acciones empleadas para mitigar dichos efectos.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con base en los fundamentos discutidos en los capítulos anteriores, a continuación se consideran y analizan los diferentes observables calculados referentes a las propiedades electrónicas de las monocapas WX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ y I). Adicionalmente, se calculan las constantes de intercambio y magnones de dicha familia de compuestos, obtenidas mediante el uso de las funciones de Wannier y el método de las funciones de Green.

4.1. ESTRUCTURA MAGNÉTICA Y CRISTALINA DE LAS MONOCAPAS WX_3

En primera instancia se realizó la relajación electrónica y estructural del sistema, obteniendo la geometría que minimiza la energía del sistema además de otros observables de gran interés como lo son la densidad de carga, la energía de Fermi y las constantes de red del sistema, las cuales se aprecian en la Tabla 1. En primera instancia, como es de esperarse para redes hexagonales, se tiene que los parámetros de la base, a y b son iguales. Sin embargo, existe una distorsión en la distancia entre átomos de tungsteno (ver Figura 2). Tomando como referencia un hexágono regular, cada átomo de tungsteno se encuentra más lejos de su segundo vecino, a una distancia d_2 , pero a su vez estará más cerca de su primer a una distancia denotada d_1 .

Si bien esta distorsión es apreciable en las monocapas WCl_3 y WBr_3 , esta es más notoria en el caso del WI_3 , donde además de presentar mayores distancias entre vecinos, respecto a los otros dos casos, también tiene un volumen de celda mayor, lo cual es consistente con el hecho de que el radio iónico del yodo es mayor que el del bromo y este a su vez es mayor que el del cloro. Considerando estudios realizados en el WO_3 , el cual es químicamente similar a las monocapas aquí estudiadas, es posible conjeturar la existencia de inestabilidades en la red relacionadas con sus modos de vibración o inclusive mediante polarones antidistorsivos, los cuales implican la existencia de un polarón -acople de una onda de densidad de carga con un fonón⁵³- el cual

⁵³ Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. WILEY, nov. de 2004. 680 págs.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

se denota antidistorsivo pues reduce/intefiere con otras distorsiones estructurales, es decir, con otros polarones, minimizando la energía del sistema⁵⁴. Para corroborar esta hipótesis se requieren futuros estudios para analizar los fonones y polarónes en las monocapas WX_3 . Sin embargo, posteriormente se discutirá la influencia de los polarónes antidistorsivos en la densidad de estados y estructura de bandas.

Tabla 1. **Constantes de red y distancias interatómicas (en Ångstroms) entre los átomos de tungsteno para la familia WX_3 en su ordenamiento de grupo magnético C2/m.**

Constantes de red y distancias interatómicas de la familia WX_3								
Compuesto	$a = b$	c	$\alpha = \beta$	γ	d_1	d_2	d_3	V_c
WCl₃	5.68248	25.39423	90	115.4108	2.63558	3.73055	5.68248	740.664830
WBr₃	5.99652	25.39423	90	115.2988	2.69544	3.98930	5.99652	825.553983
WI₃	6.45143	25.39423	90	115.2248	2.78423	4.36310	6.45143	956.145899

Notese que los parámetros referentes a los lados de la base celda unitaria, a y b , son iguales dado que la celda es hexagonal. Análogamente, se denota el arista perpendicular a la base como c y los ángulos de a y b respecto a c , α y β , respectivamente. Al ser una red hexagonal, estos son equivalentes, pero diferentes a γ , el angulo entre los lados de la base. Por otra parte, d_1 , d_2 y d_3 representan las distancias entre átomos vecinos, ilustradas en la Figura 4. Finalmente, se incluyen los volúmenes V_c de cada celda, en Å^3 en en la columna extrema derecha. Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, se tomó una energía de corte de $E_{cut} = 600$ eV y se corrigió la correlación electrónica mediante la aproximación DFT+ U , tomando un valor de $U = 1,4$ eV para el parámetro de Hubbard. La elección de la energía de corte se realizó balanceando el coste computacional y la precisión deseada, mientras que el valor del parámetro de Hubbard es tal que se considera un estado de mínima energía antiferromagnético antes de la transición estructural inducida por

⁵⁴ Hamideh Hassani et al. "The anti-distortive polaron as an alternative mechanism for lattice-mediated charge trapping". En: *Nature Communications* 16.1 (2025), págs. 1-7.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

la correlación electrónica, como observó Murillo et al¹. Es importante considerar que el carácter altamente correlacionado de las monocapas radica principalmente en los orbitales d del tungsteno y p de los halógenos X ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ y I), por tanto solo se modeló la correlación electrónica en dichos orbitales para cada uno de los compuestos. Finalmente, se consideró un estado inicial antiferromagnético, aunque, como se indicará en la siguiente sección, es especialmente relevante definir con claridad cuál es el ordenamiento magnético correcto para esta familia de compuestos.

4.1.1. Ordenamientos magnéticos: En un caso unidimensional, definir ordenamientos ferromagnéticos y antiferromagnéticos (denotados a partir de este punto como FM y AFM, respectivamente) en una red es una labor unívoca, puesto que solo existe un ordenamiento para cada caso. Sin embargo, en materiales bidimensionales esta labor no es tan directa debido al número variable de vecinos entre las diferentes redes bidimensionales, pueden considerarse diversos ordenamientos de naturaleza FM o AFM en base a un vector de propagación del ordenamiento que determine una nueva red magnética de mayor extensión.

Para el grupo magnético de simetría aquí estudiado se aprecian cuatro ejemplos en la Figura 4. Estos deben satisfacer ciertas operaciones espaciales de simetría (es decir, aquellas operaciones -rotaciones, traslaciones, inversiones, etc- que dejan invariante al sistema, las cuales son particulares para cada ordenamiento) y adicionalmente, para tener en cuenta el espín, la simetría de inversión temporal, cuyo operador asociado invierte la orientación de estos⁵⁵. De la misma manera, debe tenerse en consideración que, al igual que los ordenamientos espaciales se encuentran asociados a un grupo espacial de simetría, los ordenamientos magnéticos se encuentran igualmente representados mediante grupos espaciales magnéticos, donde se considera el espín de los elementos de la red cristalina⁵⁶.

Es en este sentido que bajo la aproximación del magnetismo colineal, en la cual se ignoran (buscando reducir el coste computacional) las componentes espaciales del espín, el espín solo es definido por las orientaciones up y/o down⁵⁷. Con base en lo anterior se presenta un posible orde-

⁵⁵ Ron Lifshitz. "Magnetic point groups and space groups". En: *arXiv preprint cond-mat/0406675* (2004).

⁵⁶ Hahn T. Ed. *International Tables for Crystallography-Volume A: Space Group Symmetry*. 1983.

⁵⁷ Louis Néel. "Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme". En: *Annales*

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

namiento FM, mostrado en la Figura 4d y tres ordenamientos AFM, los cuales se observan en las Figuras 4a, 4b, y 4c. Los átomos de tungsteno se encuentran en las ubicaciones de las flechas que representan el espín, mientras que los átomos halógenos corresponden a los enlaces de color marrón.

Pese a que las tres fases AFM son posibles por simetría en las monocapas, a priori no existe un criterio claro para distinguir aquella en la cual sería factible encontrar el sistema en una situación donde este no se encuentre perturbado ante ningún campo externo. Por tanto, para determinar esta estructura deben considerarse estos tres posibles ordenamientos y posteriormente, determinar la energía de cada uno de ellos, de manera tal que es de esperarse que la fase magnética preferente sea la de mínima energía. Adicionalmente, es posible realizar una verificación del estado obtenido con base en la naturaleza de las constantes de intercambio, discutidas mas adelante en este documento.

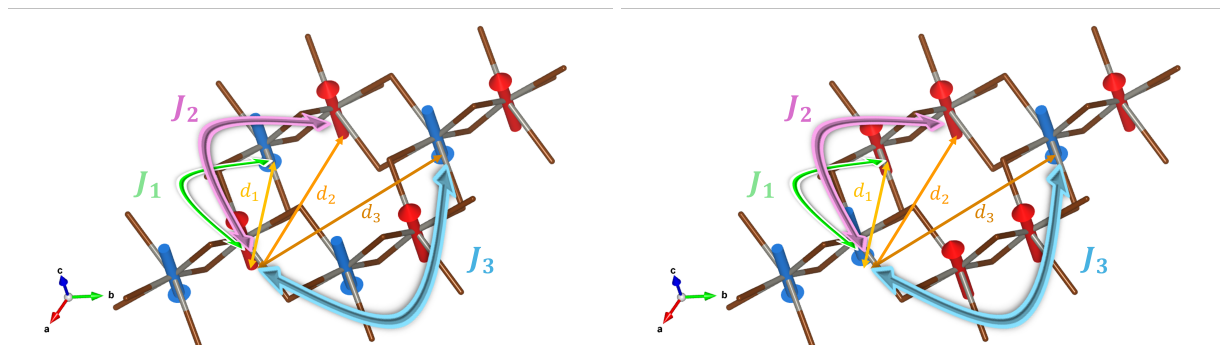
De Physique 12.3 (1948), págs. 137-198. DOI: 10.1051/anphys/194812030137.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Figura 4. **Ordenamientos magnéticos permitidos por las operaciones de simetría en las monocapas WX_3 .**

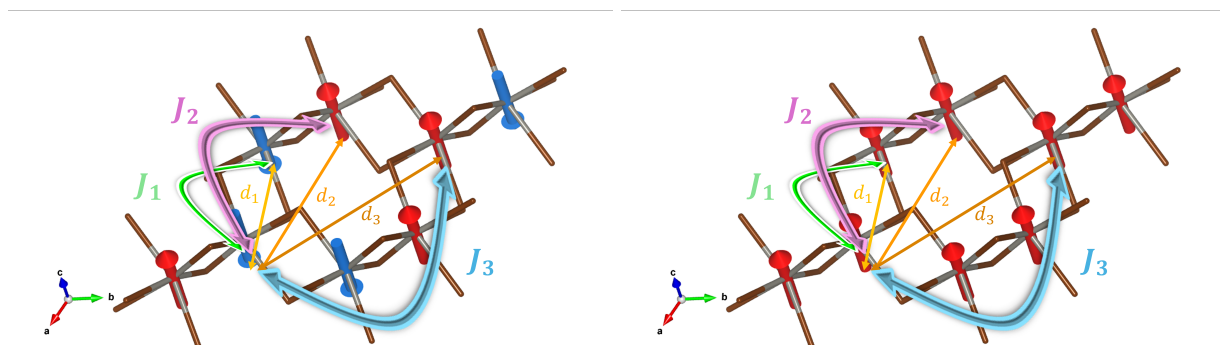
(a) Fase AFM 1

(b) Fase AFM 2



(c) Fase AFM 3

(d) Fase FM



Se denotan J_1 , J_2 y J_3 a las constantes de intercambio para primeros, segundos y terceros átomos vecinos a distancias d_1 , d_2 y d_3 , respectivamente, definidas para cada halógeno en la Tabla 1. Por motivos estéticos, cada tipo de interacción se indica una sola vez, sin embargo, cada átomo de Tungsteno presenta intercambio magnético con sus tres primeros vecinos y con sus seis segundos vecinos. Fuente: Elaboración propia.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para comprender esto es conveniente analizar cada ordenamiento detalladamente: El ordenamiento AFM 1 4a presenta una interacción AFM a primeros vecinos, sin embargo, a segundos vecinos esta pasa a ser FM. Por otra parte, para los casos AFM 2 y AFM 3 4b-4c, las interacciones, tanto entre primeros como segundos vecinos, presentan caracteres AFM y FM. Denotando las constantes de intercambio a primeros y segundos vecinos como J_1 y J_2 , respectivamente, la fase AFM 1 implicaría $J_1 < 0$ y $J_2 > 0$. Las fases AFM 2 y 3 implicarían, por su parte, valores mixtos, y por último, aunque no es el caso aquí estudiado, la fase FM de la Figura 4d implicaría $J_1 > 0$ y $J_2 > 0$. Al final de este capítulo se retomará este análisis al momento de considerar las constantes de intercambio obtenidas. Sin embargo, como se evidencia en la Tabla 4.1.1, el estado AFM 3 corresponde al de menor energía, siendo por tanto el ordenamiento esperado.

Tabla 2. **Energías totales de los estados base de la familia WX_3 .**

Energías totales de los estados base de la familia WX_3			
Ordenamiento	WCl_3	WBr_3	WI_3
FM	-42.673	-38.794	-35.040
AFM 1	-42.830	-38.942	-35.187
AFM 2	-42.612	-38.720	-31.692
AFM 3	-42.843	-38.965	-35.210

Cada una de las energías se encuentran en eV. Se consideran los ordenamientos ilustrados en la Figura 4. Fuente: Elaboración propia.

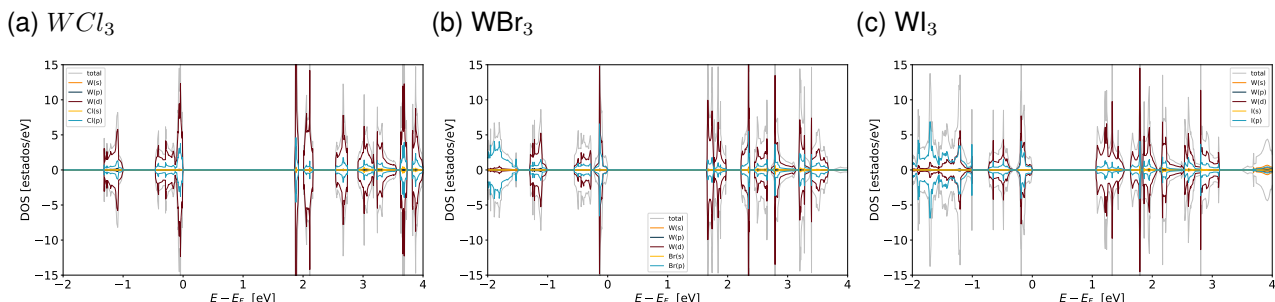
4.2. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

4.2.1. Densidad de estados: Al integrar la densidad de carga sobre la zona de Brillouin se obtiene la densidad de estados. Mediante esta es posible analizar los orbitales del sistema, tanto en sus ocupaciones como energías, y gracias a esto, determinar aquellos de mayor relevancia para el magnetismo del sistema. Estos son aquellos con energías cercanas al nivel de Fermi, el cual, como se aprecia en la Figura 5, ha sido seleccionado como nivel de referencia energético para

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

los tres materiales considerados. Es importante tener en cuenta que para energías superiores a la energía de Fermi, los estados a considerar (a $T = 0$ K) no se encuentran ocupados, de manera que solo son accesibles bajo una transición energética mayor o igual a la energía del bandgap¹⁵. Pese a que las densidades de estados presentan diferentes distribuciones, en primera instancia se confirma el carácter AFM de todas las monocapas, pues sin presencia de un campo magnético externo, el número de estados con espín up es exactamente el número de estados con espín down, evidenciado en la simetría de la densidad de estados respecto al eje horizontal. Adicionalmente, cada una de las monocapas presenta un carácter aislante, evidenciado mediante el bandgap de energía entre los orbitales. Además, mediante el análisis de los picos en la densidad de estados, se observa una alta localización de los orbitales d del tungsteno en ciertos intervalos de energía, particularmente, cercanos al nivel de Fermi (en las Figuras 5a-5c en $E = 0$ eV por notación). Este fenómeno también ocurre en los orbitales p del tungsteno y de los tres halógenos, lo cual indica la existencia de una interacción de intercambio entre los átomos de tungsteno mediada por los átomos halógenos conocida como superintercambio. Es así que la densidad de estados permite sustentar la elección dada en el capítulo anterior para los orbitales de prueba necesarios para realizar la proyección de funciones de onda en funciones de Wannier. Cada uno de estos se encuentra representado en las Figuras 5a-5c, donde se muestra (de color gris) la densidad de estados total, la cual es simétrica dado que no se consideran efectos de acoplamiento espín-orbita ni campos externos y sobre esta se muestran las proyecciones de la densidad de estados por orbital, dadas en estados/eV, solo incluyendo, por fines estéticos, aquellos orbitales de mayor relevancia.

Figura 5. **Densidades de estados de las monocapas WX_3 .**

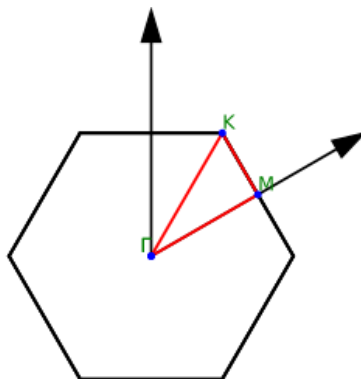


Para cada uno de los compuestos, tomando como energía de referencia el nivel de Fermi. Los estados de espín up y down se encuentran representados, respectivamente, por el semieje positivo y negativo del eje vertical. Fuente: Elaboración propia.

Analizando cada monocapa en particular se observa que, pese a que las tres comparten estados altamente localizados cerca del nivel de Fermi, en el caso del WCl_3 la ocupación de orbitales d del tungsteno y p del cloro es superior a la ocupación de los halógenos en las otras dos monocapas, lo cual indica que las monocapas WCl_3 presentan una concentración de carga más localizada en el espacio real, y por tanto, favorecen la distorsión de carga (conjeturada por la existencia de un polarón antidistorsivo⁵⁴ mencionada al inicio del capítulo. Esto contrasta con el caso del WI_3 , donde las ocupaciones de los orbitales son mucho menores y se aprecia una distribución sin tantas brechas energéticas, donde la presente en la energía de Fermi es considerablemente menor que en las demás monocapas. Finalmente, las monocapas de WBr_3 presentan una distribución de estados similar a las WCl_3 , sin embargo, si se consideran meramente las ocupaciones del bromo respecto al tungsteno, se aprecia una menor ocupación, lo que implicaría que el solapamiento entre el tungsteno y el bromo se reduciría, debilitando la hibridación y a su vez, el superintercambio mediado por los átomos de bromo.

4.2.2. Estructura de Bandas: Análogamente al cálculo anterior, se consideró una integración de la densidad de estados, pero ahora en el camino $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ que recorre la zona de Brillouin irreducible 6.

Figura 6. **Zona de Brillouin usada para el calculo de estructura de bandas.**

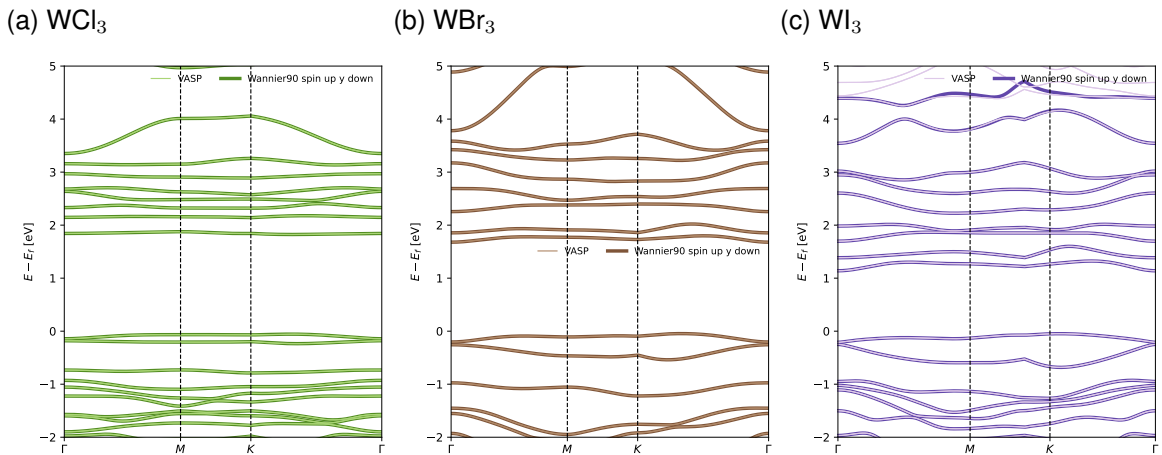


Se denotan: La Primera zona de Brillouin, de color negro, y la zona irreducible de Brillouin, de color rojo, junto con los puntos de alta simetría. Fuente: "ASE-Brillouin zone data"⁵⁸.

Esto se realizó para cada una de las monocapas, como se ilustra en la Figura 7. Para cada uno de los compuestos, se seleccionó el intervalo $[-2, 5]$, tomando como referencia el nivel de Fermi respectivo de cada monocapa, buscando apreciar en mejor medida los resultados de la interpolación de Wannier en energías cercanas al nivel de Fermi. De forma complementaria, en el Anexo A1 se muestran las estructuras de bandas de cada una de las monocapas, considerando el rango completo de energías.

En todos los compuestos se observa el carácter aislante esperado, evidenciado de manera cualitativa al observar la alta deslocalización de las bandas (en el espacio recíproco), donde el WCl_3 presenta las bandas más planas (y por ende deslocalizadas), mientras que el WI_3 presenta una menor deslocalización. Este carácter aislante puede observarse de manera cuantitativa mediante los gaps de energía. Para cada una de las monocapas, el mínimo bandgap es indirecto, lo que implica que para cambiar de banda se requiere tanto un cambio de energía como de número de onda. Para el caso del WCl_3 el bandgap corresponde a 1,860 eV, para el WBr_3 de 1,724 eV y finalmente, para la monocapa WI_3 corresponde a 1,187 eV.

Figura 7. **Estructuras electrónicas de bandas e interpolación mediante funciones de Wannier en las monocapas WX_3 .**



Para cada uno de los compuestos, la energía de las bandas se encuentra referenciada con el nivel de Fermi de cada compuesto. Fuente: Elaboración propia.

Detalles de convergencia: Energía de Fermi: Como se evidenció en el test de convergencia para el caso de la monocapa WCl_3 (ver la Figura 3), la energía de Fermi obtenida mediante los cálculos de relajación estructural y electrónica es diferente a la obtenida en la estructura de bandas debido a que la naturaleza de los métodos empleados es distinta: En las relajaciones se manejó un cálculo autoconsistente dado que la naturaleza iterativa de este algoritmo permitía refinar una solución para la densidad de carga del sistema hasta alcanzar una tolerancia deseada. Sin embargo, para la estructura de bandas, esta densidad de carga no debía ser calculada nuevamente sino integrada sobre un camino, lo cual es pertinente dado que mediante el formalismo de DFT no es necesario solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham nuevamente si ya se tiene la densidad de carga del sistema. Al considerar un solo camino k se pierde información sobre el sistema (dado que no se tienen en cuenta todos los puntos k de la malla computacional) por lo que la energía de Fermi más apropiada para describir el sistema corresponde a la obtenida mediante un cálculo autoconsistente.

Ahora bien, es importante considerar la relevancia y posibles implicaciones de esta discrepancia

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

de forma cuantitativa. Es así que en la Tabla 3 se muestran, en unidades de eV, las energías de Fermi obtenidas para cada caso y la diferencia entre ambos resultados.

Tabla 3. **Energías de Fermi obtenidas mediante cálculos scf (E_f^{scf}) y nscf (E_f^{nscf}) para las monocapas WX_3 en eV.**

Energías de Fermi cálculos scf y nscf			
Compuesto	E_f^{scf}	E_f^{nscf}	$\Delta E = E_f^{nscf} - E_f^{scf}$
WCl ₃	-3.0132	-3.4007	387.5
WBr ₃	-2.7859	-3.2363	450.4
WI ₃	-1.7028	-2.1797	476.9

De forma complementaria, se incluye la diferencia entre ambos valores (ΔE) en meV.

Fuente: Elaboración propia.

Esta diferencia energética podría no ser significativa en otros contextos, sin embargo, dado que las constantes de intercambio dependen de la energía de Fermi a considerar, incluir un valor ligeramente menor podría afectar las magnitudes de las constantes. Para ejemplificar esto, considérense las bandas del WCl₃, ilustradas en la Figura 7a. Las dos bandas energéticas más cercanas al nivel de Fermi presentan una brecha en Γ de alrededor de 10 meV. Este valor mucho menor que $\Delta E = 387,5$ eV para el WCl₃, de manera que, de considerarse E_f^{scf} o E_f^{nscf} con una malla computacional sin la suficiente precisión, una de las bandas electrónicas no se consideraría en su totalidad, alterando el valor de las constantes de intercambio al momento de su cálculo.

Es así que resulta imperativo tener en cuenta en qué contextos se consideran las energías de Fermi calculadas: La obtenida en el cálculo autoconsistente será relevante más adelante para la Wannierización y las constantes de intercambio (dado que describe el sistema de manera más completa, porque fue calculada considerando toda la malla computacional) mientras que la referente a los cálculos no autoconsistentes corresponde al nivel de referencia de las bandas electrónicas dado que está considerada solo para un camino en el espacio recíproco.

4.2.3. Funciones de Wannier e interpolación de la estructura de bandas: Como se mencionó anteriormente, para calcular las funciones de Wannier⁴⁵ se definieron unos orbitales de prueba con base en la ocupación electrónica y en la cercanía al nivel de Fermi, para el tungsteno se seleccionaron los orbitales *s*, *p* y *d* mientras que para los halógenos los orbitales *s* y *p*. Cada orbital requiere cierto número de funciones de onda para ser descrito, el orbital *s* requiere dos, el *p* seis y el *d* diez. Por tanto, para todo el compuesto se requieren 84 funciones de onda, las cuales corresponderán al número de funciones de Wannier. Este número siempre debe ser menor al número de bandas electrónicas, ya que cada banda electrónica representa uno de los electrones del sistema, de manera que las funciones de Wannier no deben sobrepasar el número de bandas. Adicionalmente, estas 84 funciones de Wannier presentan espín up y down, las cuales, debido a la aproximación no colineal considerada, se deben separar por espín, siguiendo la metodología de las ventanas energéticas descritas en el capítulo anterior.

Para considerar cada una de las ventanas de energía deben tenerse presentes las distribuciones de los orbitales en los diferentes niveles de energía, evidenciados en las densidades de estados de la figura 5: Las monocapas WCl_3 y WBr_3 , comparadas al caso del WI_3 , presentan una mayor presencia de los orbitales relevantes para energías cercanas a los 3 y 4 eV (referenciados respecto a la energía de Fermi de cada compuesto), siendo esto mas notorio en el WCl_3 . Por tanto, para el caso del WCl_3 se selecciono una ventana energetica de 5,0264 eV, para el WBr_3 una de 4,5718 eV y para el WI_3 de 3,9056 eV. Es importante considerar que no existe un criterio para determinar el valor exacto de la ventana de energía de un sistema, y como se indicará posteriormente, cambios ligeros en la ventana de energía pueden presentar interpolaciones correctas con esparcimientos similares pero con constantes de intercambio diferentes.

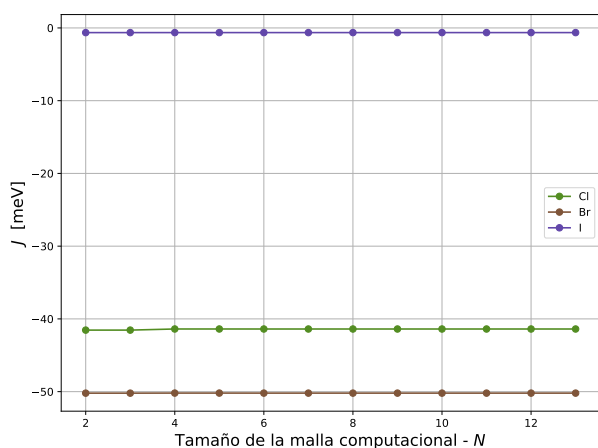
Los resultados de este procedimiento se ilustran en la Figura 7, donde la interpolación de las funciones de onda se muestra debajo de las bandas originalmente calculadas mediante VASP. Se aprecia que en todo el rango energético existe una degenerancia energética en el espín: Tanto en los cálculos de VASP como en la interpolación mediante Wannier90 las bandas up y down se solapan. Respecto a la efectividad de la interpolación, en los tres casos se puede considerar satisfactoria, pues las estructuras de bandas se solapan para las ventanas de energía consideradas en cada uno de los compuestos. El rango completo de la estructura de bandas y su interpolación

mediante funciones de Wannier se encuentran en el Anexo A1. Para corroborar cuantitativamente los resultados de la interpolación, se comprobó el carácter altamente localizado de las funciones de Wannier calculadas en el espacio real, donde en las tres monocapas se observaron esparcimientos individuales para las funciones de onda con valores entre 0.0 a 2.5 Å.

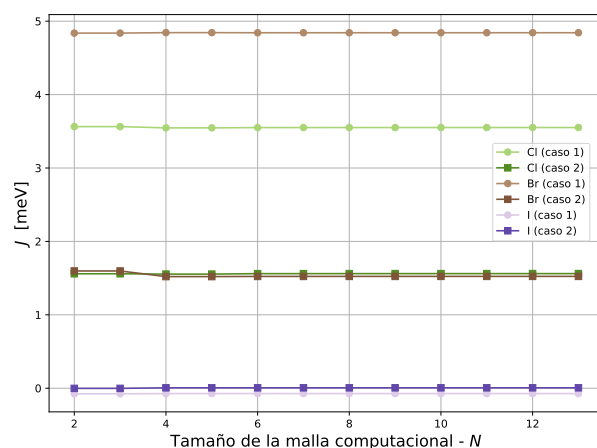
4.2.4. Constantes de intercambio y magnones: Con base en los resultados anteriores, se calcularon las constantes de intercambio isotrópicas entre los átomos de tungsteno para cada una de las monocapas WX_3 mediante el método de las funciones de Green, descrito en el capítulo anterior e implementado en el software computacional TB2J. Para esto, se evaluaron mallas computacionales de superceldas (en el espacio real) desde $2 \times 2 \times 1$ hasta $13 \times 13 \times 1$. Si bien las mallas impares describen la simetría AFM de forma más apropiada (como se indicó anteriormente al analizar la malla computacional usada en VASP), en este caso se optó por considerar valores pares e impares dado que el tiempo de ejecución para estos cálculos (para cada malla) se encuentra en alrededor de un minuto, permitiendo realizar un gran número de cálculos rápidamente. Con base en esto, en las Figuras 8a y 8b se muestran las constantes de intercambio para primeros y segundos vecinos (con distancia interatómicas d_1 y d_2 , respectivamente, descritas en la Tabla 1, en función del tamaño de la malla computacional. En dicha tabla no se consideran las constantes de intercambio para terceros vecinos puesto que, para cada uno de los compuestos, presentan magnitudes menores al 1% de las constantes de intercambios a primeros vecinos, de manera que su influencia en las interacciones magnéticas en las monocapas es menor.

Figura 8. **Constantes de intercambio en las monocapas WX_3 .**

(a) Constantes de intercambio entre primeros vecinos.



(b) Constantes de intercambio entre segundos vecinos.



Se consideraron mallas computacionales $N \times N \times 1$ para diversos valores de N . Fuente: Elaboración propia.

En el caso de las interacciones entre primeros vecinos, se observan constantes de intercambio negativas, indicando un ordenamiento AFM. Respecto a sus magnitudes, como se muestra en la Tabla 4, las monocapas WI_3 presentan la menor interacción magnética al presentar una constante de intercambio de $-0,6402$ meV, lo cual es concordante con el hecho de que el radio atómico del yodo es mayor al del cloro y bromo, indicando que la interacción de superintercambio entre átomos de tungsteno, mediada por los átomos de yodo, presenta menor intensidad.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4. **Constantes de intercambio (en meV).**

Constantes de intercambio			
Compuesto	J_1	J_2 (caso 1)	J_2 (caso 2)
WCl ₃	-41.3869	3.5467	1.5547
WBr ₃	-50.1978	4.8439	1.5208
WI ₃	-0.6402	-0.0729	0.0055

Resultados de las constantes de intercambio a primeros y segundos vecinos para las monocapas WX₃ bajo una malla computacional $5 \times 5 \times 1$. Fuente: Elaboración propia.

Para las monocapas WCl₃ y WBr₃ se presentan constantes de intercambio de magnitudes mayores, sin embargo, en este caso la tendencia no concuerda con los radios atómicos de cada elemento, pues aunque el radio atómico del bromo es mayor al del cloro, las monocapas WBr₃ presentan una constante de intercambio de $-50,1978$ meV, con mayor magnitud respecto a las WCl₃, con $-41,3869$ meV. Esta disparidad puede ser consecuencia de la distorsión en la distribución de la densidad de carga antes mencionada, alterando los ángulos en los enlaces W-Br-W, reduciendo la interacción de superintercambio.

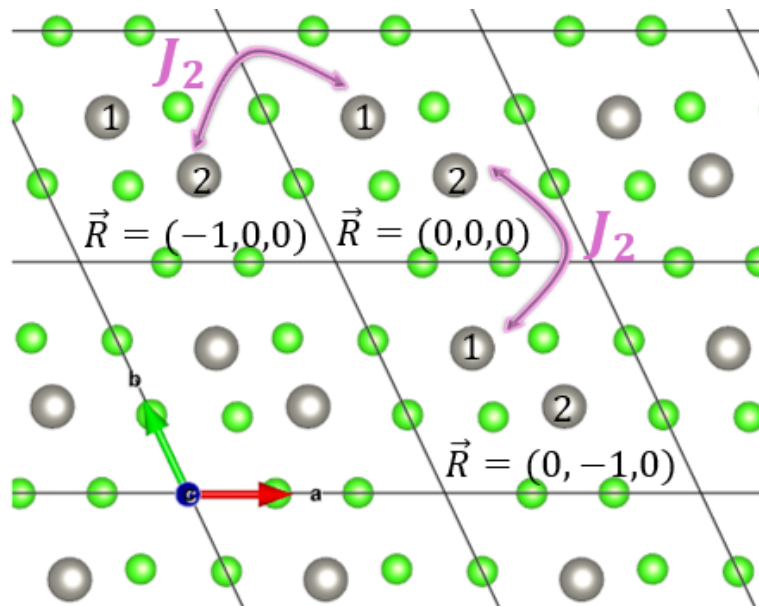
Respecto a las constantes de intercambio a segundos vecinos, existen dos posibilidades, que pese a implicar posiciones equivalentes en el grupo de simetría estudiado, presentan diferentes resultados. Para esto debe considerarse que la celda primitiva estudiada presenta dos átomos de tungsteno, W_1 y W_2 , de manera que cada átomo de tungsteno interactúa con su primer vecino dentro de la celda primitiva y con sus segundos vecinos, cuyas posiciones pueden expresarse a partir de desplazamientos usando los vectores de la red.

Es así que, la primera interacción entre segundos vecinos, denotada caso 1 en la Figura 8b, consiste en la interacción entre el átomo de tungsteno W_1 de una celda en la posición $\vec{R} = (0, 0, 0)$ con el átomo W_2 de la celda adyacente en el eje x de posición $(-1, 0, 0)$, como se muestra en la Figura ?? . Dada la simetría de las monocapas se esperarías que la interacción entre el átomo W_2 en $(0, 0, 0)$ con el átomo W_1 de la celda $(0, -1, 0)$, denotada caso 2, presentara las mismas constantes de intercambio. Sin embargo, los valores de las constantes de intercambio son diferentes e

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

inclusive implicarían un ordenamiento magnético diferente dado que presentan signos diferentes en las constantes de intercambio.

Figura 9. **Constantes de intercambio J_2 entre segundos vecinos para las monocapas WX_3 .**



Los átomos de tungsteno son denotados de color gris y los halógenos de color verde. Adicionalmente, en color morado se representan las interacciones entre los átomos de tungsteno W_1 y W_2 (denotados en la imagen como 1 y 2) entre diversas celdas unitarias. Fuente: Elaboración propia.

Esto implica que el sistema puede presentar diferentes estados magnéticos, lo cual podría indicar la existencia de una frustración electrónica causada por fluctuaciones de la densidad de carga⁵⁴. Esto se refuerza al considerar que las monocapas WX_3 presentan una transición de fase estructural al variar la correlación electrónica¹, lo que implica un cambio en la localización de la carga debido a la correlación electrónica, manifestada mediante un polarón antidistorsivo, como se mencionó anteriormente.

Esto lleva a considerar el análisis realizado acerca de los posibles ordenamientos magnéticos del sistema presentado en la Figura 4: Las constantes de intercambio para segundos vecinos descar-

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

tan inmediatamente la posibilidad de tener los ordenamientos AFM 1 y FM (ver las Figuras 4a-4d). Por tanto, el ordenamiento AFM 3 es correctamente descrito para las monocapas WI_3 , sin embargo, para las monocapas WBr_3 y WCl_3 , para primeros vecinos, se presenta el comportamiento AFM esperado, con interacciones de tipo AFM, pero para interacciones entre segundos vecinos, las interacciones siempre son de tipo FM.

Respecto a la malla computacional, a partir de la malla $4 \times 4 \times 1$ las constantes de intercambio convergen satisfactoriamente tanto a primeros como a segundos vecinos, sin embargo, es importante tener en consideración que estas son altamente sensibles tanto a cambios en la energía de Fermi como a la elección de la ventana de energía en la Wannierización. La causa de la primera corresponde a que existen bandas cercanas al nivel de Fermi con energías muy similares, ahora bien, para el caso del WCl_3 , se verificó que una fluctuación de 0,3 eV en la ventana de energía (la cual sigue considerando las bandas debajo del nivel de Fermi, y por tanto no debería cambiar los cálculos puesto que se están considerando todos los orbitales) generó constantes de intercambio de a primeros vecinos de -10 meV, de manera tal que las fluctuaciones debido al cambio en la ventana de energía del sistema podrían indicar la existencia de bandas que no pertenecen al camino $\Gamma - M - K - \Gamma$. Por lo tanto, una posible extensión de esta investigación puede llevarse a cabo estudiando la superficie de Fermi de la familia de monocapas con el fin de estudiar a mayor profundidad la dinámica electrónica del sistema.

Finalmente, en la Figura 10 se muestra el cálculo de los magnones, para cada una de las monocapas obtenidas mediante TB2J en los puntos de alta simetría de la celda primitiva. Para cada una de las monocapas se aprecian estados con energías negativas, lo cual podría indicar la existencia de inestabilidades en las dispersiones magnónicas; sin embargo, este resultado debe ser comprendido dentro de la actual implementación de TB2J, limitada para materiales de ordenamiento AFM. TB2J utiliza un caso particular de la ecuación 34 para sistemas FM. Para sistemas de tipo AFM deben considerarse las subredes magnéticas presentes ⁹ y cómo estas interactúan entre sí. Ante esto, es posible considerar la implementación de una subrutina que identifique las subredes magnéticas de las monocapas y posteriormente realice la diagonalización de la matriz dinámica 34. De forma complementaria a este método, en el Anexo B2 se presenta una forma analítica para obtener la matriz dinámica para estados de dos magnones para un caso unidimensional, con la

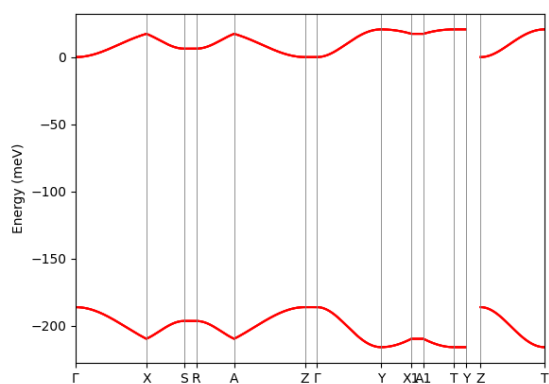
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

posibilidad de ser extrapolado para sistemas de dos y tres dimensiones en futuros trabajos. Bajo cualquiera de las metodologías anteriores, debido al carácter bosónico de los magnones, se esperaría encontrar ramas acústicas y ópticas, con esta última presentando una menor energía⁵⁹ y finalmente, con modos de energía mayores a cero, indicando la estabilidad de los magnones en el sistema.

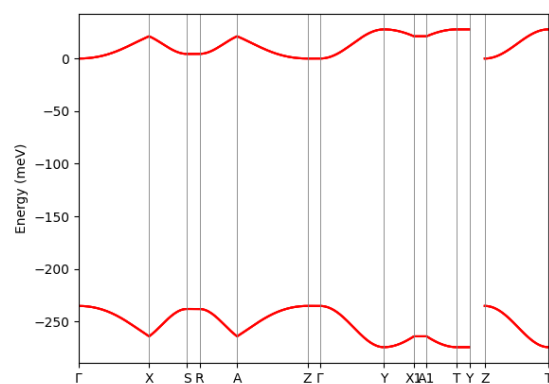
⁵⁹ Assa Auerbach. *Interacting electrons and quantum magnetism*. Springer Science & Business Media, 2012.

Figura 10. **Magnones.**

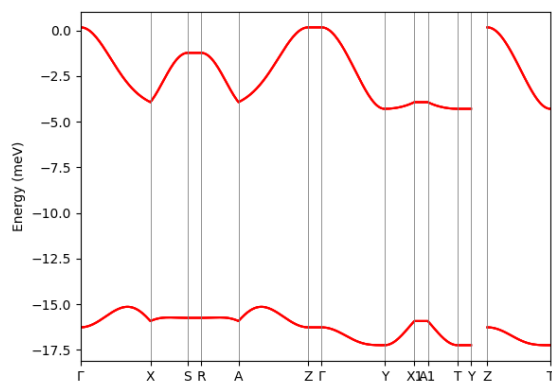
(a) Magnones WCl_3



(b) Magnones WBr_3



(c) Magnones WI_3



Relaciones de dispersión magnónicas para las monocapas WX_3 . Fuente: Elaboración propia.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Con base en la investigación aquí desarrollada, se llegaron a las siguientes conclusiones:

1. Inicialmente, se analizaron las densidades de estados y estructuras de bandas obtenidas mediante cálculos de primeros principios usando el formalismo DFT+U, verificando que la fase $C2/m$ de las monocapas WX_3 presenta un carácter aislante, con interacción de superintercambio mediada por los halógenos entre primeros vecinos, presentando un ordenamiento AFM en cada uno de los compuestos dada la existencia de un alineamiento de 180° entre los orbitales p halógenos y d del tungsteno⁶⁰. Sin embargo, para segundos vecinos, se conjetura que debido a la distorsión en la densidad de carga anteriormente descrita, las constantes de intercambio representan un carácter FM, violando la interacción de superintercambio, contrario a otros compuestos estructuralmente similares⁶¹. Sin embargo, la validación de esta hipótesis se deja como estudio futuro.
2. Se evidenciaron diferencias notables en cada una de las monocapas: Para el caso del WCl_3 , se presenta una mayor localización de los orbitales, la cual se conjetura, ocurre debido a la existencia de un polarón antidistorsivo en el material. En las monocapas con WI_3 , pese a ser aislantes, presentan una energía de bandgap mucho menor y bandas menos localizadas, implicando una menor ocupación electrónica en energías cercanas al nivel de Fermi. Finalmente, en el caso del Bromo, pese a tener una ocupación electrónica comparable a la de las monocapas WCl_3 para el Tungsteno, carece de la misma cantidad de orbitales p de Bromo para energías cercanas al nivel de Fermi, limitando el solapamiento entre las dos especies atómicas y debilitando la hibridación entre los orbitales.

⁶⁰ P. W. Anderson. "Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction". En: *Physical Review* 79.2 (1950), págs. 350-356.

⁶¹ YO Kvashnin et al. "Relativistic exchange interactions in Cr X 3 (X= Cl, Br, I) monolayers". En: *Physical Review B* 102.11 (2020), pág. 115162.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

3. Se definieron las diferencias en el comportamiento magnético de cada una de las monocapas al calcular las constantes de intercambio, estas fueron obtenidas mediante el método de las funciones de Green implementado en el código libre TB2J. Mediante estos cálculos se evidenció el ordenamiento AFM de las monocapas a primeros vecinos, con una notable inestabilidad electrónica a segundos vecinos, resaltando el caso del Bromo, donde se presenta un comportamiento FM muy débil en un caso, pero un ordenamiento AFM en otro.
4. Se consideró un modelo de Heisenberg con anisotropías para la obtención de estructuras de bandas magnónicas de manera analítica, con resultados satisfactorios para redes unidimensionales y con posibilidad de generalización a redes 2D y 3D.

Como posibles extensiones de esta investigación se proyecta un estudio de la estabilidad electrónica y estructural de las monocapas WX_3 basado en el estudio de perturbaciones en la densidad de carga y la estructura relajada. De igual forma, un estudio de las superficies de Fermi de cada una de las monocapas podría permitir una mayor comprensión de la dinámica electrónica del sistema, mejorando las predicciones obtenidas en la Wannierización y el cálculo de constantes de intercambio. Adicionalmente, puede considerarse la determinación de la estructura de bandas magnónicas del sistema mediante la expansión del modelo de Heisenberg con anisotropías aquí desarrollado o paralelamente, mediante una implementación de estructuras de bandas magnónicas de carácter AFM en el software TB2J.

BIBLIOGRAFÍA

- Alloul, Henri. *Introduction to the Physics of Electrons in Solids*. Springer Science & Business Media, 2010 (vid. pág. 13).
- Anderson, P. W. "Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction". En: *Physical Review* 79.2 (1950), págs. 350-356 (vid. pág. 65).
- Auerbach, Assa. *Interacting electrons and quantum magnetism*. Springer Science & Business Media, 2012 (vid. pág. 63).
- Blundell, Stephen. *Magnetism in condensed matter*. OUP Oxford, 2001 (vid. págs. 14, 22, 62).
- Bogoljubov, N. N. "On a new method in the theory of superconductivity". En: *Springer* 7.6 (mar. de 1958), págs. 794-805 (vid. pág. 25).
- Capecchi, Danilo. "La meccanica del continuo in Italia nell'Ottocento: sulle orme di Lagrange". En: *Scienza e tecnica nel Settecento e nell'Ottocento: la rivoluzione industriale vista dagli ingegneri* (2012), págs. 101-120 (vid. pág. 13).
- Chadi, D. J. y Marvin L. Cohen. "Special Points in the Brillouin Zone". En: *Physical Review B* 8.12 (1973), págs. 5747-5753 (vid. pág. 54).
- Cohen-Tannoudji, Claude, Bernard Diu y Frank Laloe. "Quantum Mechanics, Volume 1". En: *Quantum Mechanics* 1 (1986), pág. 898 (vid. pág. 26).

BIBLIOGRAFÍA

- Dyson, Freeman J. "General Theory of Spin-Wave Interactions". En: *Phys. Rev.* 102 (5 1956), págs. 1217-1230 (vid. pág. 76).
- Ed, Hahn T. *International Tables for Crystallography-Volume A: Space Group Symmetry*. 1983 (vid. pág. 48).
- Fernández, Roberto Lago. "La teoría del conocimiento de Demócrito". En: *Scientia helmantica: revista internacional de filosofía* 1.2 (2013), págs. 14-40 (vid. pág. 13).
- Flores, Mauricio A., Walter Orellana y Eduardo Menéndez-Proupin. "Accuracy of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional to describe many-electron interactions and charge localization in semiconductors". En: *Physical Review B* 98.15 (2018), pág. 155131 (vid. pág. 31).
- Giustino, Feliciano. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014 (vid. págs. 27-29, 31, 38).
- Goldstein, Herbert. *Mecánica clásica*. Reverté, 2018 (vid. pág. 26).
- Hafner, Jürgen. "Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond". En: *Journal of computational chemistry* 29.13 (2008), págs. 2044-2078 (vid. pág. 16).
- Hassani, Hamideh et al. "The anti-distortive polaron as an alternative mechanism for lattice-mediated charge trapping". En: *Nature Communications* 16.1 (2025), págs. 1-7 (vid. págs. 47, 53, 61).
- He, Xu et al. "TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters". En: *Computer Physics Communications* 264 (2021), pág. 107938 (vid. págs. 17, 34, 43).

BIBLIOGRAFÍA

- Himmetoglu, Burak et al. "Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+ U description of correlated systems". En: *International Journal of Quantum Chemistry* 114.1 (2014), págs. 14-49 (vid. pág. 14).
- Hohenberg, P. y W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". En: *Physical Review* 136.3B (1964), B864-B871 (vid. pág. 16).
- Huygens, Christiaan. "Traité de la lumière". En: *Gressner & Schramm* (1885) (vid. pág. 13).
- Jacobsson, Adam et al. "Exchange parameters and adiabatic magnon energies from spin-spiral calculations". En: *Phys. Rev. B* 88 (13 2013), pág. 134427. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.134427 (vid. pág. 44).
- Kaxiras, Efthimios y John D Joannopoulos. *Quantum theory of materials*. Cambridge university press, 2019 (vid. págs. 15, 26, 52).
- Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. WILEY, nov. de 2004. 680 págs. (vid. pág. 46).
- "Quantum theory of solids". En: *Indian Journal of Physics* 41 (1965), págs. 867-870 (vid. págs. 15, 23, 25).
- *Solid state physics*. Shell Development Company, 1955 (vid. pág. 13).
- Kohn, W. y L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". En: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133-A1138 (vid. págs. 29, 38).
- Korotin, Dm. M. et al. "Calculation of exchange constants of the Heisenberg model in plane-wave-based methods using the Green's function approach". En: *Physical Review B* 91.22 (2015), pág. 224405 (vid. pág. 41).

BIBLIOGRAFÍA

- Kovalev, Alexey A., Vladimir A. Zyuzin y Bo Li. "Pumping of magnons in a Dzyaloshinskii-Moriya ferromagnet". En: *Phys. Rev. B* 95 (16 2017) (vid. pág. 14).
- Kresse, G. y J. Furthmüller. "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set". En: *Physical Review B* 54.16 (1996), págs. 11169-11186 (vid. pág. 34).
- Kvashnin, YO et al. "Relativistic exchange interactions in Cr X₃ (X= Cl, Br, I) monolayers". En: *Physical Review B* 102.11 (2020), pág. 115162 (vid. pág. 65).
- Lifshitz, Ron. "Magnetic point groups and space groups". En: *arXiv preprint cond-mat/0406675* (2004) (vid. pág. 48).
- Lima, Rodrigo PA et al. "Magnon delocalization in ferromagnetic chains with long-range correlated disorder". En: *Physical Review B* 65.10 (2002), pág. 104416 (vid. pág. 15).
- Liu, Tian et al. "Prediction of colossal magnetocrystalline anisotropy for transition metal triiodides". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 31.29 (2019), pág. 295801 (vid. pág. 19).
- Martin, Richard M. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, 2004 (vid. pág. 39).
- Marzari, Nicola y David Vanderbilt. "Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands". En: *Physical Review B* 56.20 (1997), págs. 12847-12865 (vid. págs. 33, 40, 41).
- McGuire, Michael A. "Crystal and magnetic structures in layered, transition metal dihalides and trihalides". En: *Crystals* 7.5 (2017), pág. 121 (vid. pág. 16).
- Miller, Gordon J. "Structures and Symmetry". En: *Iowa State University* (2025) (vid. pág. 21).

BIBLIOGRAFÍA

- Minkowski, Hermann. *Raum und zeit*. Springer, 1988 (vid. pág. 13).
- Montoya, Leonardo. “Grupos de simetría de objetos geométricos”. En: *Amarun* (2020) (vid. pág. 20).
- Mostofi, Arash A. et al. “wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions”. En: *Computer Physics Communications* 178.9 (2008), págs. 685-699 (vid. pág. 17).
- Murillo Sinuco, Camilo Andrés. “Investigación de las monocapas WX3, un estudio a partir de primeros principios”. En: *Repositorio de la Universidad Industrial de Santander* (2022), págs. 57-58 (vid. págs. 11, 12, 16, 19, 38, 48, 61).
- Néel, Louis. “Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme”. En: *Annales De Physique* 12.3 (1948), págs. 137-198. DOI: 10.1051/anphys/194812030137 (vid. pág. 48).
- Nussinov, Zohar y Joel van den Brink. “Compass models: Theory and physical motivations”. En: *Reviews of Modern Physics* 87.1 (2015), págs. 1-59 (vid. pág. 24).
- Oguchi, Takehiko. “Theory of two-magnon bound states in the Heisenberg Ferro-and anti-ferromagnet”. En: *Journal of the Physical Society of Japan* 31.2 (1971), págs. 394-402 (vid. págs. 24, 78, 80).
- Pizzi, Giovanni et al. “Wannier90 as a community code: new features and applications”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 32.16 (2020), pág. 165902 (vid. págs. 34, 57).
- Primakoff, H. y T. Holstein. “Many-Body Interactions in Atomic and Nuclear Systems”. En: *Phys. Rev.* 55 (12 1939), págs. 1218-1234 (vid. pág. 25).

BIBLIOGRAFÍA

- Rezende, Sergio M. *Fundamentals of magnonics*. Vol. 969. Springer, 2020 (vid. págs. 14, 22, 23, 75).
- Rezende, Sergio M, Antonio Azevedo y Roberto L Rodríguez-Suárez. "Introduction to antiferromagnetic magnons". En: *Journal of Applied Physics* (2019) (vid. págs. 14, 22).
- Rupp, Bernhard. "Introduction to Space Groups". En: *Ruppweb* (2009) (vid. pág. 21).
- Sanz Montero, Irene. "Preparación de sensores de gases basados en grafeno para la detección de contaminantes atmosféricos". En: *Universidad Politécnica de Madrid* (2019) (vid. pág. 16).
- Schrödinger, Erwin. "Quantisierung als eigenwertproblem". En: *Annalen der physik* 385.13 (1926), págs. 437-490 (vid. pág. 13).
- Secchi, Andrea et al. "Non-equilibrium magnetic interactions in strongly correlated systems". En: *Annals of Physics* 333 (2013), págs. 221-271 (vid. pág. 15).
- Solovyev, I. V. "Exchange interactions and magnetic force theorem". En: *Physical Review B* 103.10 (2021), pág. 104428 (vid. pág. 42).
- Souza, Ivo, Nicola Marzari y David Vanderbilt. "Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands". En: *Physical Review B* 65.3 (2001), pág. 035109 (vid. pág. 32).
- Stanton, R. E. "Hellmann-Feynman Theorem and Correlation Energies". En: *The Journal of Chemical Physics* 36.5 (1962), págs. 1298-1300 (vid. pág. 38).
- Streib, Simon et al. "Magnon-phonon interactions in magnetic insulators". En: *Physical Review B* 99.18 (2019) (vid. pág. 14).

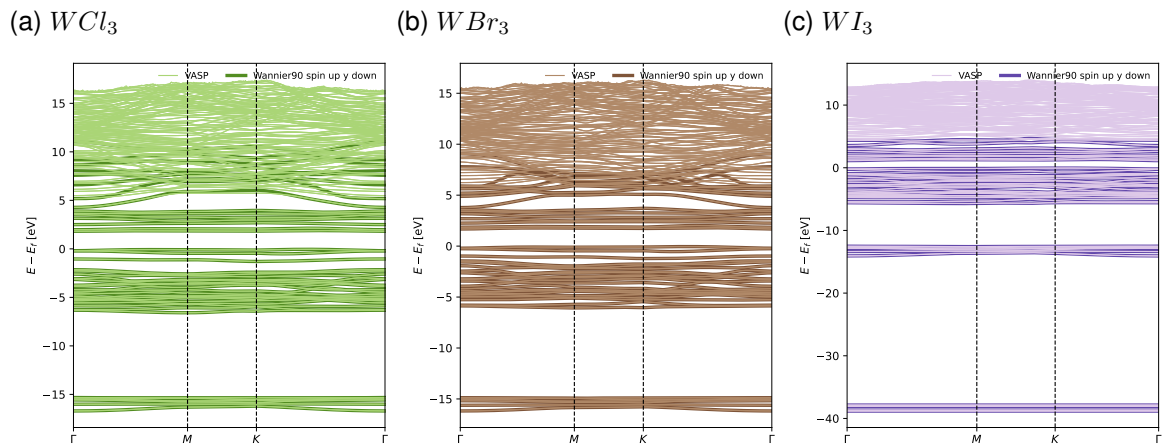
BIBLIOGRAFÍA

- Tsirlin, Alexander A. “Spin-chain magnetism and uniform Dzyaloshinsky-Moriya anisotropy in BaV₃O₈”. En: *Physical Review B* 89.1 (2014), pág. 014405 (vid. pág. 42).
- Universität Münster, Institut für Angeandte Physik AG Demokritov. “Magnon Bose Einstein Kondensation for non physicists”. En: *Magnon Bose Einstein Condensation for Non Physicists* (2022) (vid. pág. 22).
- Vanderbilt, David. *Berry Phases in Electronic Structure Theory*. Cambridge University Press, feb. de 2019. 396 págs. (vid. pág. 32).
- Xiong, Danrong et al. “Antiferromagnetic spintronics: An overview and outlook”. En: *Fundamental Research* 2.4 (2022) (vid. pág. 14).
- Yosida, Kei. *Theory of magnetism.: Edition en anglais*. Vol. 122. Springer Science & Business Media, 1996 (vid. pág. 42).
- Yu, Haoyu S., Shaohong L. Li y Donald G. Truhlar. “Perspective: Kohn-Sham density functional theory descending a staircase”. En: *The Journal of Chemical Physics* 145.13 (oct. de 2016) (vid. pág. 31).
- Yuan, H.Y., Jikun Xie y Rembert A. Duine. “Magnon Bundle in a Strongly Dissipative Magnet”. En: *Phys. Rev. Appl.* 19 (6 2023), pág. 064070. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.19.064070 (vid. pág. 15).

Anexo A

Anexo A. Estructuras de bandas e interpolación mediante funciones de Wannier (rango de energía completo).

Figura 11. ***Estructuras electrónicas de bandas e interpolación mediante funciones de Wannier en las monocapas WX_3 .***



Para cada uno de los compuestos, la energía se encuentra referenciada respecto a su respectivo nivel de Fermi.

Anexo B

Anexo B. Deducción de la ecuación de valores y vectores propios para estados ligados de dos magnones

Considérese un Hamiltoniano de Heisenberg con anisotropías descritas mediante un Hamiltoniano Compass:

$$\mathbf{H} = -J \sum_{\langle i, \delta \rangle} S_i \cdot S_{i+\delta} - K(S_i^x S_{i+\delta}^x + S_i^y S_{i+\delta}^y + S_i^z S_{i+\delta}^z),$$

donde $\delta = x, y, z$ refleja los primeros vecinos, pero considerando solo aquellos en los semiejes positivos. Es decir, si un elemento de la red tiene z vecinos, la elección aquí dada de δ considera $\frac{z}{2}$ vecinos. Adicionalmente, J corresponde a la constante de intercambio y el factor K refleja la intensidad de la anisotropía direccional, asumida igual en las tres direcciones consideradas. Expresando las componentes del operador de espín en términos de operadores escalera⁸ para la primera sumatoria:

$$\mathbf{H} = -J \sum_{\langle i, \delta \rangle} [S_i^z S_{i+\delta}^z + \frac{1}{2}(S_i^+ S_{i+\delta}^- + S_i^- S_{i+\delta}^+)] - K[S_i^x S_{i+\delta}^x + S_i^y S_{i+\delta}^y + S_i^z S_{i+\delta}^z].$$

Buscando simplicidad matemática, se definen los siguientes cambios de variables

$$S_i^x S_{i+\delta}^x = \frac{1}{4}(S_i^+ + S_i^-)(S_{i+\delta}^+ + S_{i+\delta}^-) = \frac{1}{4}[(S_i^+ S_{i+\delta}^+ + S_i^- S_{i+\delta}^-) + (S_i^+ S_{i+\delta}^- + S_i^- S_{i+\delta}^+)] = \frac{P_\delta + Q_\delta}{4},$$

$$S_i^y S_{i+\delta}^y = -\frac{1}{4}(S_i^+ - S_i^-)(S_{i+\delta}^+ - S_{i+\delta}^-) = -\frac{1}{4}[(S_i^+ S_{i+\delta}^+ + S_i^- S_{i+\delta}^-) - (S_i^+ S_{i+\delta}^- + S_i^- S_{i+\delta}^+)] = \frac{-Q_\delta + P_\delta}{4},$$

$$\Gamma_\delta = S_i^z S_{i+\delta}^z.$$

Esto permite expresar el Hamiltoniano en la forma

$$\mathbf{H} = -J \sum_{\langle i \rangle} [(\Gamma_x + \Gamma_y + \Gamma_z) + \frac{1}{2}(P_x + P_y + P_z) - K(\Gamma_z + \frac{1}{4}(Q_x - Q_y) + P_x + P_y)].$$

BIBLIOGRAFÍA

Reordenando:

$$\mathbf{H} = - \sum_{\langle i \rangle} [J\Gamma_x + (\frac{J}{2} + \frac{K}{4})P_x + \frac{K}{4}Q_x] - \sum_{\langle i \rangle} [(J\Gamma_y + (\frac{J}{2} + \frac{K}{4})Q_y - \frac{K}{4}Q_y)] - \sum_{\langle i \rangle} [(J + K)\Gamma_z + \frac{J}{2}P_z].$$

Denotando las contribuciones al Hamiltoniano en cada dirección:

$$H_x = - \sum_{\langle i \rangle} [J\Gamma_x + (\frac{J}{2} + \frac{K}{4})P_x + \frac{K}{4}Q_x],$$

$$H_y = - \sum_{\langle i \rangle} [(J\Gamma_y + (\frac{J}{2} + \frac{K}{4})Q_y - \frac{K}{4}Q_y)],$$

$$H_z = - \sum_{\langle i \rangle} [(J + K)\Gamma_z + \frac{J}{2}P_z].$$

Transformación de Holstein-Primakov

Utilizando la representación de Dyson ⁶² de la transformación de Holstein-Primakov se definen los operadores

$$S_i^+ = \sqrt{2S}(a_i - \frac{1}{2S}a_i^\dagger a_i a_i),$$

$$S_i^- = \sqrt{2S}a_i^\dagger,$$

donde S corresponde al espín del sistema a analizar. Utilizando esta representación en Γ , P y Q (dado que \mathbf{H} es combinación lineal de estos) se tiene que

$$\Gamma_\delta = S^2 - 2Sa_i^\dagger a_i + a_i^\dagger a_{i+\delta}^\dagger a_i a_{i+\delta},$$

$$P_\delta = 2S[a_i^\dagger a_{i+\delta} - a_i^\dagger a_i] - a_i^\dagger a_{i+\delta}^\dagger a_i a_i - a_i^\dagger a_{i+\delta}^\dagger a_{i+\delta} a_{i+\delta},$$

$$Q_\delta = 2S[a_i a_{i+\delta} + a_i^\dagger a_{i+\delta}^\dagger] - [a_i a_{i+\delta}^\dagger a_{i+\delta} a_{i+\delta} + a_i^\dagger a_i a_{i+\delta}].$$

⁶² Freeman J. Dyson. "General Theory of Spin-Wave Interactions". En: *Phys. Rev.* 102 (5 1956), págs. 1217-1230.

Transformada de Fourier

Hasta este momento, la representación usada (Holstein-Primakov) expresa el Hamiltoniano en términos de desviaciones del espín. Sin embargo, es preferible considerar desviaciones colectivas del espín dado que tanto la interpretación de los fenómenos subyacentes como la complejidad matemática de las expresiones es reducida. Es así que las expresiones para Γ , P y Q adquieren la forma:

$$\begin{aligned}\Gamma_\delta &= NS^2 - 2S \sum_k a_k^\dagger a_k + \frac{1}{N} \sum_{k,k',q} e^{i\mathbf{q}\cdot\delta} a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_k a_{k'} \\ P_\delta &= 4S \sum_k \cos(\mathbf{k}\cdot\delta) a_k^\dagger a_k - \frac{1}{N} \sum_{k,k',q} [e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\delta} + e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{q})\cdot\delta}] a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_k a_{k'} \\ Q_\delta &= 4S \sum_k \cos(\mathbf{k}\cdot\delta) [a_k a_{-k} + a_k^\dagger a_{-k}^\dagger] - \frac{1}{N} \sum_{k,k',q} [e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} + e^{-i\mathbf{k}'\cdot\delta}] a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_k a_{k'},\end{aligned}$$

donde \mathbf{k} y \mathbf{k}' representan los números de onda de dos desviaciones colectivas de espín (magnones) que colisionan, mientras que $\hbar\mathbf{q}$ representa el momentum intercambiado entre estas.

Notese que cada uno de los operadores escalera presenta una interpretación: $a_k^\dagger a_k$ representa la destrucción y creación de un magnon de número de onda \mathbf{k} , $a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_k a_{k'}$ representa la destrucción de dos magnones de números de onda \mathbf{k} y \mathbf{k}' que al intercambiar momentum $\hbar\mathbf{q}$, terminan con números de onda $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ y $\mathbf{k}' - \mathbf{q}$, y así sucesivamente. Esto implica una conservación del momentum en esta interacción y adicionalmente, del número de magnones.

De la misma manera, es notorio que hay operadores idénticos multiplicando a las tres variables, por ejemplo, el operador $a_k^\dagger a_k$, se encuentra presente en el segundo término de Γ_δ y en el primero de P_δ . Es así que es necesario reemplazar las anteriores expresiones en \mathbf{H} y ordenar según estos operadores. Después de realizar estas operaciones, se llega a la expresión:

$$H = \sum_k A_k a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \sum_k B_k [a_k a_{-k} + a_k^\dagger a_{-k}^\dagger] + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_k a_{k'}$$

BIBLIOGRAFÍA

$$+\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} D_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}}(k) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}},$$

donde:

$$A_k = 6SJ - (2J + K) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) - (2J + K) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{y}) - 2JS \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{z}),$$

$$B_k = -KS \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) + KS \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{y}),$$

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} = -J e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \frac{(2J + K)}{4} (e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \cdot \mathbf{x}} + e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{x}}) - J e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{y}} + \frac{(2J + K)}{4} (e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \cdot \mathbf{y}} + e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{y}}) \\ - (J + K) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{z}} + \frac{J}{2} (e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \cdot \mathbf{z}} + e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{z}}),$$

$$D_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}}(k) = \frac{K}{4} [e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}} - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{y}} - e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{y}}].$$

Transformación de Bogoliubov

La última expresión del Hamiltoniano no se encuentra correctamente diagonalizada, para esto se requiere un Hamiltoniano de la forma:

$$H = \sum_k \Omega_k \alpha_k^\dagger \alpha_k + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \tilde{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \alpha_k \alpha_{\mathbf{k}'}$$

Sin embargo, los coeficientes de esta expresión son mucho más extensos, puesto que cada operador en la base a es expresado como una combinación lineal de dos operadores α (ver 2.4.2). Es así que los cada término con cuatro operadores en la base a se convertirá en $2^4 = 16$ nuevos términos. Por tanto, para resolver este inconveniente se hizo uso del cálculo simbólico, permitiendo obtener una expresión analítica para los coeficientes Ω_k y $\tilde{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}}$.

Estado de dos magnones ligado

Considérese un estado de dos magnones general³² dado por la expresión

$$|Q\rangle = \sum_{q'} f_Q(q') \alpha_{Q/2+q'}^\dagger \alpha_{Q/2-q'}^\dagger |0\rangle,$$

donde $|0\rangle$ representa el estado base del sistema, Q refiere a la suma de números de onda de los

BIBLIOGRAFÍA

magnones y q' a su diferencia. Al operar $\mathbf{H}|Q\rangle$ y utilizando propiedades de conmutación se tiene que

$$\begin{aligned} \mathbf{H}|Q\rangle &= \sum_q [\Omega_{\frac{Q}{2}+q} + \Omega_{\frac{Q}{2}-q}] f_Q(q) \alpha_{\frac{Q}{2}+q}^\dagger \alpha_{\frac{Q}{2}-q}^\dagger |0\rangle \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{k,q} [\tilde{V}_{\frac{Q}{2}-q', \frac{Q}{2}+q', q-q'} + \tilde{V}_{\frac{Q}{2}+q', \frac{Q}{2}-q', q'-q}] f_Q(q) \alpha_{\frac{Q}{2}+q}^\dagger \alpha_{\frac{Q}{2}-q}^\dagger |0\rangle. \end{aligned}$$

Sin embargo, de la ecuación de valores propios se tiene que

$$H|Q\rangle = E_Q|Q\rangle = \sum_q E_Q f_Q(q) \alpha_{\frac{Q}{2}+q}^\dagger \alpha_{\frac{Q}{2}-q}^\dagger |0\rangle.$$

Por ende, al comparar los coeficientes de ambas expresiones, para cada \mathbf{q} :

$$E_Q f_Q(q) = \sum_{q'} \frac{\tilde{V}_{\frac{Q}{2}-q', \frac{Q}{2}+q', q-q'} + \tilde{V}_{\frac{Q}{2}+q', \frac{Q}{2}-q', q'-q}}{N} f_Q(q') + \sum_{q'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} (\Omega_{\frac{Q}{2}+q} + \Omega_{\frac{Q}{2}-q}) f_Q(q').$$

Redes 1D

Considerando un caso unidimensional, con $J = 1$ (o equivalentemente, considerando la normalización $\frac{E_Q}{J}$ y $K = 0$ a manera de test, se tiene que:

$$\tilde{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} = -(J + K)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{z}} + \frac{J}{2}(e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{z}} + e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{q})\cdot\mathbf{z}}) = -e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{z}} + \frac{1}{2}(e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{z}} + e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{q})\cdot\mathbf{z}}).$$

Al utilizar propiedades de los exponenciales y la simetría del sistema en \mathbf{q} y $-\mathbf{q}$ se obtiene la expresión

$$\sum_{q'} \frac{\tilde{V}_{\frac{Q}{2}-q', \frac{Q}{2}+q', q-q'} + \tilde{V}_{\frac{Q}{2}+q', \frac{Q}{2}-q', q'-q}}{N} = \frac{2}{N} \cos(q) \sum_{q'} [\cos\left(\frac{Q}{2}\right) - \cos(q)],$$

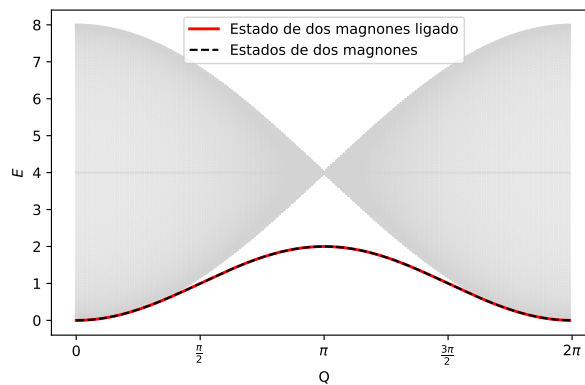
reemplazando en la ecuación original

$$E_Q f_Q(q) = \frac{2}{N} \cos(q) \sum_{q'} [\cos\left(\frac{Q}{2}\right) - \cos(q)] f_Q(q') + \sum_{q'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} (\Omega_{\frac{Q}{2}+q} + \Omega_{\frac{Q}{2}-q}) f_Q(q'),$$

BIBLIOGRAFÍA

lo cual es consistente con el trabajo de Oguchi³², permitiendo la futura expansión de este modelo a estructuras de bandas en materiales bidimensionales y tridimensionales. La correspondiente estructura de bandas obtenida al solucionar numéricamente la anterior ecuación se aprecia en la figura 12. En esta se evidencia que la energía del estado de dos magnones ligado respecto al continuo de estados de dos magnones tiene una menor energía, puesto que en esta clase de estados existe una interacción de tipo atractiva que reduce su coste energético.

Figura 12. ***Estructuras de bandas magnónica para una red unidimensional.***



Tanto la constante de intercambio como el parámetro de red fueron considerados unitarios. Fuente: Elaboración propia.