

CÁLCULO DE LAS INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN CRISTALES MAGNÉTICOS
QUIRALES DE MnSi_2

IVÁN OXMANY ARIAS ORDÓÑEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2026

CÁLCULO DE LAS INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN CRISTALES MAGNÉTICOS
QUIRALES DE MnSi_2

IVÁN OXMANY ARIAS ORDÓÑEZ

Trabajo de Grado para optar al título de FÍSICO

Director

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

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2026

DEDICATORIA

A mis padres, por su afecto y apoyo incondicional, y a mis amigos, por acompañarme en cada etapa de este proceso. No habría llegado tan lejos sin ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que me acompañaron y apoyaron durante la realización de este trabajo de tesis. En primer lugar, agradezco a mis padres, Edgar y Carolina, por su afecto incondicional y por brindarme la oportunidad de convertirme en la persona que soy hoy. Asimismo, expreso mi gratitud al profesor Andrés Camilo García Castro por su guía y acompañamiento a lo largo del desarrollo de la carrera y de esta investigación. A mis profesores y compañeros de carrera, quienes contribuyeron de manera significativa a mi formación académica y humana, y se convirtieron en una segunda familia, les extiendo también mi sincero agradecimiento.

De igual forma, agradezco a José, Raul, Carlos y Fernando por su apoyo constante mediante discusiones, ideas y valiosa retroalimentación a lo largo de todo este proceso. Finalmente, agradezco a la Universidad Industrial de Santander y al grupo de investigación FICOMACO por permitirme el uso de sus instalaciones y recursos, fundamentales para el desarrollo de esta investigación.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	11
1 MARCO TEÓRICO	15
1.1 TEORÍA DE RESPUESTA LINEAL	15
1.2 ORDENAMIENTO MAGNÉTICO Y MODELO DE HEINSERBERG	16
1.2.1 Métodos numéricos para el cálculo de constantes de interacción	18
1.3 ESTRUCTURAS CRISTALOGRÁFICAS Y GRUPOS ESPACIALES	20
1.3.1 Quiralidad en estructuras cristalográficas	20
1.3.2 Quiralidad electrónica	21
1.3.3 Siliciuros de manganeso y grupos espaciales 180 y 181	22
1.4 PROBLEMA DE MUCHOS CUERPOS	23
1.5 TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	24
1.5.1 Teorema de Hohenberg y Kohn	25
1.5.2 Ecuaciones de Kohn-Sham	26
1.5.3 Cálculo autoconsistente de densidad de carga	27
1.5.4 funcionales de correlación intercambio	28
1.6 FUNCIONES DE WANNIER	30
2 METODOLOGÍA	32
2.1 DISEÑO CRISTALOGRÁFICO	32
2.2 TEST DE CONVERGENCIA	33
2.3 OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL Y DENSIDAD ELECTRÓNICA	33
2.4 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	34

CONTENIDO

2.4.1	Densidades de estados	35
2.4.2	Estructuras de bandas	35
2.5	FUNCIONES DE WANNIER	36
2.5.1	Proyección sobre orbitales de prueba	36
2.5.2	Wannierización y desenredamiento de bandas	37
2.6	CONSTANTES DE INTERACCIÓN MAGNÉTICA	38
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1	DISEÑO ESTRUCTURAL	40
3.2	ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MnSi_2	41
3.3	CÁLCULO AUTOCONSISTENTE Y DENSIDAD ELECTRÓNICA	43
3.4	ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	45
3.4.1	Densidad de estados	45
3.4.2	Estructuras de Bandas	47
3.5	PROYECCIÓN SOBRE FUNCIONES DE WANNIER Y DESENREDO DE BANDAS	49
3.6	CONSTANTES DE INTERCAMBIO Y ORDENAMIENTO MAGNÉTICO	50
4	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	55
	BIBLIOGRAFÍA	57

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1 (a)Una red kagome 2D con salto entre primeros vecinos t.(b) Una red kagome quiral 3D, cuya proyección sobre el plano (001) corresponde a una kagome 2D. Imagen tomada de ¹ .	22
Figura 2 Puntos de alta simetría de una zona de brillouin hexagonal ² .	36
Figura 3 Representación gráfica de los grupos 180 y 181 del MnSi ₂ .	40
Figura 4 Proyección del MnSi ₂ sobre el plano (001).	41
Figura 5 Ordenamiento magnético AFM1 y AFM2 del MnSi ₂ para las estructuras 180 y 181 respecto al plano (001).	43
Figura 6 Densidades de estados para el grupo 180 del MnSi ₂	46
Figura 7 Densidades de estados para el grupo 181 del MnSi ₂ .	47
Figura 8 Estructura de bandas de -1 a 1 [eV] para el grupo 180 del MnSi ₂ .	48
Figura 9 Estructuras de bandas de -1 a 1 [eV] para el grupo 181 del MnSi ₂ .	49
Figura 10 Estructura de bandas con funciones de Wannier para el grupo 180 del MnSi ₂ .	51
Figura 11 Estructura de bandas con funciones de Wannier para el grupo 181 del MnSi ₂ .	52
Figura 12 Magnitud de las constantes de intercambio simetrica del MnSi ₂ para una malla computacional de superceldas de dimensiones $n \times n \times n-2$.	52

¹ Jing-Yang You et al. *Topological chiral kagome lattice*. 2023. arXiv: 2309.00217 [cond-mat.mtrl-sci].

² Giuseppe Cuono et al. "Optimizing the tight-binding parametrization of the quasi-one-dimensional superconductor K₂Cr₃As₃". En: *AIP Advances* 8.10 (sep. de 2018). DOI: 10.1063/1.5042740.

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1 Constantes de red de las estructuras en grupos espaciales 180 y 181 del MnSi_2 .	41
Tabla 2 Posiciones atómicas del MnSi_2 grupo 180.	42
Tabla 3 Posiciones atómicas del MnSi_2 grupo 180.	42
Tabla 4 Energías y carga total por celda del MnSi_2 .	44
Tabla 5 Valores de magnetización del MnSi_2 para ordenamiento AFM.	44
Tabla 6 Valores de magnetización del MnSi_2 para ordenamiento FM.	45
Tabla 7 Valores del tensor de estrés para el MnSi_2 .	45
Tabla 8 Valores de magnetización del MnSi_2 para ordenamiento AFM con funciones de wannier.	53
Tabla 9 Valores de magnetización del MnSi_2 para ordenamiento FM con funciones de Wannier.	53
Tabla 10 Valores de carga total del MnSi_2 con funciones de wannier.	53
Tabla 11 Constantes de interacción promedio a primeros vecinos del MnSi_2 .	54
Tabla 12 Constantes de interacción de Dyzaloshinkii-Moriya a lo largo del eje z (D_{zz}).	54

RESUMEN

TÍTULO: CALCULO DE LAS INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN CRISTALES MAGNÉTICOS QUIRALES DE MnSi_2 *

AUTOR: IVÁN OXMANY ARIAS ORDÓÑEZ **

PALABRAS CLAVE: Quiralidad, constantes de intercambio, red kagome

DESCRIPCIÓN:

El análisis cuantitativo de las constantes de intercambio en sistemas magnéticos constituye un aspecto fundamental para comprender los fenómenos de transporte en materiales con ordenamiento magnético complejo. En particular, algunas predicciones sugieren que las interacciones de Dzyaloshinskii–Moriya (DM) alcanzan valores significativos en sistemas quirales con magnetismo, aunque la literatura disponible sobre su cálculo sigue siendo limitada. En este contexto, el compuesto MnSi_2 , bajo los grupos estructurales quirales $P6_222$ y $P6_422$ (pares enantiomorfos SG. 180 y SG. 181, respectivamente), representa un sistema de especial interés debido a la coexistencia de quiralidad estructural y sitios magnéticos. En el presente estudio se analizan el ordenamiento magnético y las constantes de interacción de MnSi_2 mediante cálculos de primeros principios bajo el formalismo $\text{DFT}+U$, complementados con el estudio de observables electrónicos como la densidad de estados y la estructura de bandas. Los resultados revelan un comportamiento metálico con la presencia de bandas parcialmente localizadas y un ordenamiento magnético de tipo helimagnético, el cual es debido a la frustración magnética debido a la coordinación de los sitios Mn en la estructura quiral.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Prof. Andrés Camilo García Castro, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: COMPUTING THE MAGNETIC INTERACTIONS IN MnSi_2 CHIRAL MAGNETIC CRYSTALS *

AUTHOR: IVÁN OXMANY ARIAS ORDÓÑEZ **

KEYWORDS: Chirality, exchange constants, kagome lattice

DESCRIPTION:

The quantitative analysis of exchange constants in magnetic systems is an essential component for understanding transport phenomena in materials with complex magnetic ordering. In particular, some predictions suggest that Dzyaloshinskii–Moriya (DM) interactions reach significant values in chiral magnetic systems. although their quantitative calculation remains scarcely reported in the literature. In this context, the compound MnSi_2 under the chiral structure groups $P6_22$ and $P6_422$ (enantiomorphic pairs of SG. 180 and SG. 181, respectively) represents an interesting case due to the coexistence of structural chirality and magnetic sites. In this present study we analyze the magnetic ordering and exchange interaction constants of MnSi_2 through ab-initio calculations within the DFT+U formalism, complemented by the study of electronic character with the presence of partially localized bands and a helical magnetic ordering, which is a consequence of the magnetic frustration due to the coordination of the Mn sites in the chiral structure.

* Bachelor Thesis

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

INTRODUCCIÓN

En el estudio de la física de la materia condensada existe una multitud de fenómenos interesantes que no han sido completamente explicados ni caracterizados debido a la complejidad de predecir el comportamiento de sistemas de muchos cuerpos. Entre dichos fenómenos resulta de especial interés el análisis de la respuesta magnética y del comportamiento magnético de los sistemas y materiales. En los últimos años, este campo ha adquirido una creciente popularidad debido a sus potenciales aplicaciones en espintrónica¹, memorias magnéticas², y procesamiento de señales³, por mencionar algunos campos.

Los sistemas magnéticos no solo presentan la dificultad intrínseca de describir un problema de muchos cuerpos, sino que nuestros primeros modelos para describir el magnetismo desde primeros principios han resultado insuficientes para predecir la mayoría de las propiedades magnéticas de ciertos materiales. Esto quedó evidenciado con la observación de órdenes magnéticos inusuales distintos del ferromagnetismo y el antiferromagnetismo, tales como el helimagnetismo, estructuras cónicas, o incluso cuasipartículas magnéticas localizadas como los skyrmions⁴. Al momento de emplear un modelo cuántico para describir un sistema magnético, típicamente entra en juego el modelo de Heisenberg. Originalmente, este solo consideraba un intercambio simétrico entre los espines y los momentos magnéticos asociados de los sitios, lo que predice sistemas ferromagné-

-
- ¹ Atsufumi Hirohata et al. "Review on spintronics: Principles and device applications". En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 509 (2020), pág. 166711. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>.
 - ² Oren Ben Dor et al. "A chiral-based magnetic memory device without a permanent magnet". En: *Nature Communications* 4.1 (2013), pág. 2256. DOI: 10.1038/ncomms3256.
 - ³ Roman Verba, Vasil Tiberkevich y Andrei Slavin. "Influence of interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction on the parametric amplification of spin waves". En: *Applied Physics Letters* 107.11 (sep. de 2015), pág. 112402. DOI: 10.1063/1.4931089. eprint: https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.4931089/14471049/112402_1_online.pdf.
 - ⁴ Panagopoulos C Bogdanov A.N. "Physical foundations and basic properties of magnetic skyrmions". En: *Nat Rev Phys* (2020), 492–498. DOI: <https://doi.org/10.1038/s42254-020-0203-7>. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1166767>.

INTRODUCCIÓN

ticos o antiferromagnéticos⁵. Posteriormente, se predijo la existencia de una interacción de intercambio antisimétrica, conocida como la interacción de Dzyaloshinskii-Moriya (DM), a través de dos enfoques distintos: métodos variacionales⁶ o teoría de perturbaciones⁷, cuando los espines dejan de estar relacionados por inversión espacial, por ejemplo, al considerar el acoplamiento relativista espín-órbita (SO). Esta interacción es responsable del comportamiento helimagnético⁸ e induce al sistema a presentar ruptura de simetría especular o de inversión al menos de manera local. Ciertos sistemas que también presentan este tipo de ruptura de simetría son los cristales quirales, que, al ser no-centrosimétricos, suelen asociarse con diversas propiedades como piroelectricidad, ferroeléctricas, piezoelectricidad y actividad óptica⁹. En los cristales quirales, únicamente debido a la simetría estructural, y en principio sin una interacción DM intrínseca, la reflexión especular y la simetría de inversión se rompen no solo localmente, sino también de manera global. Esta es una característica importante, ya que cuando un sistema presenta ambos comportamientos, es posible distribuir de manera uniforme el helimagnetismo a escalas macroscópicas¹⁰. Esto implica que un sistema con una interacción DM lo suficientemente fuerte va a presentar algún tipo de quiralidad estructural y una quiralidad electrónica intrínseca, caracterizada por el acoplamiento

-
- ⁵ Robert E. Camley y Karen L. Livesey. "Consequences of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction". En: *Surface Science Reports* 78.3 (2023), pág. 100605. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2023.100605>.
- ⁶ I. Dzyaloshinsky. "A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics". En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 4.4 (1958), págs. 241-255. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3).
- ⁷ Tôru Moriya. "Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism". En: *Phys. Rev.* 120 (1 1960), págs. 91-98. DOI: [10.1103/PhysRev.120.91](https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91).
- ⁸ Jun ichiro Kishine y A.S. Ovchinnikov. "Chapter One - Theory of Monoaxial Chiral Helimagnet". En: ed. por Robert E. Camley y Robert L. Stamps. Vol. 66. *Solid State Physics*. Academic Press, 2015, págs. 1-130. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.ssp.2015.05.001>.
- ⁹ Gerhard H. Fecher, Jürgen Kübler y Claudia Felser. "Chirality in the Solid State: Chiral Crystal Structures in Chiral and Achiral Space Groups". En: *Materials* 15.17 (2022). DOI: [10.3390/ma15175812](https://doi.org/10.3390/ma15175812).
- ¹⁰ Yoshihiko Togawa, Alexander S. Ovchinnikov y Jun-ichiro Kishine. "Generalized Dzyaloshinskii-Moriya Interaction and Chirality-Induced Phenomena in Chiral Crystals". En: *Journal of the Physical Society of Japan* 92.8 (2023), pág. 081006. DOI: [10.7566/JPSJ.92.081006](https://doi.org/10.7566/JPSJ.92.081006). eprint: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.92.081006>.

INTRODUCCIÓN

momento-orbital en la función de onda cuántica^{11 12}. Aunque existen numerosos estudios teóricos donde se calculan las constantes de correlación e interacción DM para ciertos materiales como los ferromagnetos débiles¹³, existe una carencia de trabajos que estimen teóricamente las constantes de interacción o la respuesta magnética en cristales quirales con quiralidad magnética¹⁴.

Entre las distintas estructuras quirales, una de las más intrigantes para analizar es la red Kagome 3D. La proyección sobre (001) de esta estructura coincide con una red de Kagome, la cual está compuesta por triángulos equiláteros que comparten esquinas y hexágonos regulares dispuestos de manera que cada hexágono está rodeado de triángulos, y viceversa. La red exhibe de forma inherente una fuerte frustración debido a su geometría y a sus propiedades topológicas caracterizadas por fases geométricas no triviales. No obstante, es estructuralmente quiral por sí misma, incluso sin considerar sus elementos magnéticos con algún tipo de interacción de Dzyaloshinskii-Moriya. Al incorporar propiedades magnéticas con fuertes interacciones en sus elementos, se introduce otro componente topológico y quiral debido a los cambios de simetría asociados al orden magnético.

Nuestro objetivo principal es revelar la respuesta magnética de una subred magnética quiral dentro de un cristal quiral, específicamente una red Kagome. Buscamos caracterizar, tanto cualitativa como cuantitativamente, las contribuciones individuales y combinadas de cada constante de intercambio en las propiedades magnéticas y geométricas de sistemas de prueba en tres dimensiones. Las muestras de prueba que utilizaremos corresponden a los dos grupos de simetría de un material basado en manganeso, MnSi_2 , que presentan propiedades representativas de interés. Notablemente, este material exhibe un orden magnético helicoidal medible y adopta una red Kagome 3D. Se trata de una red tridimensional que, al proyectarse sobre cierto plano, forma una red Ka-

¹¹ I V Solovyev. "Linear response theories for interatomic exchange interactions". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 36.22 (2024), pág. 223001. DOI: 10.1088/1361-648X/ad215a.

¹² Binghai Yan. *Structural Chirality and Electronic Chirality in Quantum Materials*. 2023. arXiv: 2312.03902 [cond-mat.mtrl-sci].

¹³ V. E. Dmitrienko et al. "Measuring the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in a weak ferromagnet". En: *Nature Physics* 10.3 (2014), págs. 202-206. DOI: 10.1038/nphys2859.

¹⁴ Max Hering y Johannes Reuther. "Functional renormalization group analysis of Dzyaloshinsky-Moriya and Heisenberg spin interactions on the kagome lattice". En: *Physical Review B* 95.5 (2017), pág. 054418.

INTRODUCCIÓN

gome. Dicho material, aunque sintetizable, es un estado metaestable, lo que dificulta un poco posibles estudios experimentales posteriores y aplicaciones industriales. Todos los cálculos teóricos de la respuesta magnética se realizarán empleando métodos variacionales como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)¹⁵, mediante la cual determinaremos las constantes de intercambio. Posteriormente, modelaremos nuestro sistema utilizando expansiones tight-binding en términos de funciones de Wannier. Los cálculos computacionales y numéricos se llevarán a cabo con ayuda de librerías como VASP¹⁶, TB2J¹⁷ y Wannier90¹⁸.

¹⁵ W. Kohn, A. D. Becke y R. G. Parr. "Density Functional Theory of Electronic Structure". En: *The Journal of Physical Chemistry* 100.31 (1996), págs. 12974-12980. DOI: 10.1021/jp9606691. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp9606691>.

¹⁶ Jürgen Hafner. "Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond." En: *J. Comput. Chem.* 29.13 (2008), págs. 2044-2078.

¹⁷ Xu He et al. "TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters". En: *Computer Physics Communications* 264 (jul. de 2021), pág. 107938. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.107938.

¹⁸ Arash A. Mostofi et al. "An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions". En: *Computer Physics Communications* 185.8 (2014), págs. 2309-2310. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.05.003>.

1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se introducen los conceptos fundamentales a la hora de comprender la quiralidad en estructuras cristalográficas y los sistemas de muchos cuerpos donde hay presencia de magnetismo. Además de brindar las bases teóricas y computacionales de los formalismos de la teoría funcional de la densidad, funciones de Wannier y respuesta lineal, que son de vital importancia para el desarrollo de nuestra investigación.

1.1. TEORÍA DE RESPUESTA LINEAL

La teoría de respuesta lineal es una teoría perturbativa donde su modelo matemático describe cómo una cierta magnitud física responde cuando un campo o estímulo externo es aplicado; en esencia, asume que dicha magnitud es una función del estímulo puesto y únicamente considera una dependencia lineal en la respuesta. Este tipo de tratamiento matemático se utiliza en el electromagnetismo y se llama susceptibilidad, la cual es una cantidad que mide cómo cambia una propiedad extensiva cuando se modifica otra propiedad intensiva. Se puede ejemplificar el caso de la susceptibilidad eléctrica, que expresa la densidad de polarización como una función lineal del campo eléctrico. Dicho formalismo ha sido desarrollado dentro del análisis de las interacciones interatómicas en mecánica cuántica¹⁹, donde se caracteriza por relacionar cambios de energía del hamiltoniano en términos de perturbaciones infinitesimales del espín a lo largo de un eje en función de cierta susceptibilidad. Independientemente a los procesos microscópicos que subyacen a los parámetros de interacción entre átomos, la formulación suele ser genérica y basarse en un modelo de Heisenberg generalizado y, al desarrollarse con un cálculo de primeros principios, se puede establecer una conexión entre la estructura electrónica y las interacciones de intercambio.

¹⁹ A I Liechtenstein, M I Katsnelson y V A Gubanov. "Exchange interactions and spin-wave stiffness in ferromagnetic metals". En: *Journal of Physics F: Metal Physics* 14.7 (jul. de 1984), L125–L128. DOI: 10.1088/0305-4608/14/7/007.

1. MARCO TEÓRICO

1.2. ORDENAMIENTO MAGNÉTICO Y MODELO DE HEINSERBERG

para explicar cómo se origina el comportamiento magnético de un sistema sólido desde los primeros principios, en contraposición al enfoque clásico que contempla dipolos magnéticos, se utiliza un modelo de espines interactuantes a nivel microscópico, conocido como modelo de Heisenberg²⁰. En un contexto cuántico, este formalismo consiste en tomar en cuenta un hamiltoniano que depende del momento de espín de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (1)$$

Donde J_{ij} es la integral de intercambio y la suma es sobre los primeros vecinos; como el sistema no está restringido a un eje, los momentos de espín \mathbf{s}_i y \mathbf{s}_j son considerados como vectores 3D; sin embargo, la suma puede ocurrir a lo largo de una red de dos o tres dimensiones. Para sistemas isotrópicos, las interacciones se reducen al producto escalar $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$ y corresponden a un ordenamiento magnético ferromagnético (FM), donde los momentos de espín se alinean de forma paralela si la constante de interacción J es positiva; por otro lado, será antiferromagnético (AFM), en el cual los momentos de espín se alinean de forma antiparalela si J es negativa. El modelo anterior solo permite predecir dos tipos de ordenamientos magnéticos comunes, lo cual no es suficiente, dado que se han detectado configuraciones magnéticas no colineales que no pueden ser explicadas por el modelo básico de Heisenberg⁴. Por todo lo anterior, se tienen en cuenta nuevos términos que posibiliten la predicción desde los primeros principios, como se ilustra con la siguiente expresión:

$$\hat{H} = - \left(\sum_{i,j} \mathbf{J}_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + \mathbf{D}_{ij} \cdot [\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j] + K_i (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{e}_i)^2 \right) + \mathbf{s}_i \hat{\mathbf{J}}_{ij}^{ani} \mathbf{s}_j, \quad (2)$$

Para el cual $K_i (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}_i)^2$ corresponde a la anisotropía de ion único, $\mathbf{e}_i \hat{\mathbf{J}}_{ij}^{ani} \mathbf{e}_j$ corresponde a la aniso-

²⁰ W. Heisenberg. "Zur Theorie des Ferromagnetismus". En: *Zeitschrift fr Physik* 49.9–10 (sep. de 1928), 619–636. DOI: 10.1007/bf01328601.

1. MARCO TEÓRICO

tropía simétrica, y \mathbf{D}_{ij} representa el intercambio antisimétrico, también conocido como interacción de Dzyaloshinskii-Moriya (DM).

La constante K_i asociada a la anisotropía de ion único es interpretada como una constante de interacción especial con respecto a cierta dirección, generalmente un eje difícil de alta simetría, y se relaciona con cierta "memoria" del sistema. En segundo lugar, se encuentra la interacción de intercambio anisotrópico simétrico (SAI por sus siglas en inglés), que se describe mediante la constante tensorial $\hat{\mathbf{J}}_{ij}^{ani}$ y se define como:

$$\hat{\mathbf{J}}_{ij}^{ani} = \frac{1}{2} \left(J_{ij}^{xy} + J_{ij}^{yx} \right) \quad (3)$$

Finalmente, la constante de interacción de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) \mathbf{D}_{ij} se caracteriza por describir interacciones a lo largo de direcciones perpendiculares al alineamiento de los espines. A diferencia de la constante escalar e isotrópica \mathbf{J}_{ij} , que solo describe sistemas con simetría de inversión y, en algunos casos, con simetría de inversión temporal, la interacción DM es la interacción predominante que surge de la ruptura de simetría combinada con un acoplamiento espín-órbita fuerte, lo que da lugar a órdenes magnéticos no colineales y quirales.

$$\mathbf{D}_{ij} = \frac{1}{2} \left(J_{ij}^{xy} - J_{ij}^{yx} \right) \quad (4)$$

Se ha observado que los sistemas que presentan quiralidad se caracterizan por una constante \mathbf{D}_{ij} relativamente grande, incluso en casos donde no existe magnetización local. Además, en sistemas no quirales que poseen magnetización, las interacciones locales \mathbf{D}_{ij} pueden romper la simetría temporal sin necesariamente romper la simetría de inversión, y aun así generar una interacción DM significativa. Esta relación resalta cómo la quiralidad influye en los ordenamientos magnéticos, convirtiendo a la constante \mathbf{D}_{ij} en la magnitud principal asociada a la quiralidad magnética.

En cristales quirales que carecen de simetría de inversión y simetría especular, el vector \mathbf{D}_{ij} se vuelve uniforme a lo largo de ciertos ejes cristalográficos, dando lugar a un LI monoaxial²¹ que

²¹ Yoshihiko Togawa et al. "Symmetry, Structure, and Dynamics of Monoaxial Chiral Magnets". En: *Journal of the Physical Society of Japan* 85.11 (2016), pág. 112001. DOI: 10.7566/JPSJ.85.112001. eprint:

1. MARCO TEÓRICO

esta presente en escalas macroscópicas. Un invariante con simetría similar también aparece en la física de altas energías¹⁰.

1.2.1. Métodos numéricos para el cálculo de constantes de interacción El cálculo de las constantes de interacción \mathbf{J}_{ij} , \mathbf{D}_{ij} y $\hat{\mathbf{J}}_{ij}^{ani}$ se realiza determinando primero cómo cambia la energía del estado fundamental cuando se aplica una cierta perturbación, la cual suele ser una rotación infinitesimal de los espines, ya que esto permite describir la energía magnética mediante el modelo de Heisenberg extendido¹¹. Además, dentro de las restricciones de la teoría de respuesta lineal, la perturbación de los espines puede inducirse mediante una perturbación en la magnetización del sistema causada por un campo magnético externo lo cual proporciona un marco teórico para medir experimentalmente las constantes de interacción.

$$\delta E = -2 \mathbf{J}_{ij}^{iso} \delta \mathbf{s}_i \cdot \delta \mathbf{s}_j - 2 \mathbf{D}_{ij} \cdot [\delta \mathbf{s}_i \times \delta \mathbf{s}_j] - 2 \delta \mathbf{s}_i \hat{\mathbf{J}}_{ij}^{ani} \delta \mathbf{s}_j, \quad (5)$$

Utilizando el teorema de la fuerza magnética²², el cual establece que la variación total de energía δE debido a una pequeña perturbación desde el estado fundamental coincide con el cambio en las energías de partícula única manteniendo fijo el potencial del estado fundamental, se obtiene:

$$\delta E = \int_{-\infty}^{E_f} \epsilon \delta n(\epsilon) d\epsilon = - \int_{-\infty}^{E_f} \epsilon \delta N(\epsilon) d\epsilon + E_f \delta Z = - \int_{-\infty}^{E_f} \epsilon \delta N(\epsilon) d\epsilon \quad (6)$$

Donde Z es el número de electrones, E_f es la energía de Fermi, $n(\epsilon)$ es la densidad de estados y $N(\epsilon)$ es la densidad de estados integrada.

El modelo de Heisenberg ampliado presentado anteriormente en la ecuación 2 asume que los momentos magnéticos se encuentran localizados en los átomos²³, lo cual no es necesariamente

<https://doi.org/10.7566/JPSJ.85.112001>.

²² I. V. Solov'yev. "Exchange interactions and magnetic force theorem". En: *Physical Review B* 103.10 (2021), pág. 104428.

²³ Kei Yosida. *Theory of magnetism.: Edition en anglais*. Vol. 122. Springer Science & Business Media, 1996.

1. MARCO TEÓRICO

cierto, como ocurre, por ejemplo, con los electrones de conducción o ciertos orbitales; por ello se desarrolla un método alternativo para obtener las constantes de intercambio basado en funciones de Green, que está implementado en el software TB2J²⁴.

La variación infinitesimal de la energía de las expresiones 5 y 6 puede ser calculada a partir del uso de las funciones de Green definidas en el espacio real mediante la expresión:

$$\mathbf{G}(\vec{R}, \epsilon) = \int_{BZ} \mathbf{G}(\vec{k}, \epsilon) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{k}, \quad (7)$$

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 explícitamente de la matriz de solapamientos $\mathbf{S}(\vec{k})$. La función $\mathbf{G}(\vec{k}, \epsilon)$ viene dada por:

$$\mathbf{G}(\vec{k}, \epsilon) = \frac{1}{\epsilon \mathbf{S}(\vec{k}) - \mathbf{H}(\vec{k})}. \quad (8)$$

Mediante el uso de la función de Green de la ecuación 7 y siguiendo la metodología realizada por Xu He et al.²⁴, es posible obtener una aproximación de segundo orden de la variación de la energía debida a la interacción entre dos espines:

$$\delta E_{ij} = -2 \left[A_{ij}^{00} - \sum_{u=x,y,z} A_{ij}^{uv} \right] \delta \vec{e}_i \cdot \delta \vec{e}_j - 2 \sum_{u,v \in x,y,z} \delta e_i^u [A_{ij}^{uv} + A_{ij}^{vu}] \delta e_j^v - 2 \vec{D}_{ij} \cdot (\delta \vec{e}_i \times \delta \vec{e}_j), \quad (9)$$

$$A_{ij}^{uv} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr} \{ \mathbf{p}_i^z \mathbf{G}_{ij}^u \mathbf{p}_j^z \mathbf{G}_{ji}^v \} d\epsilon, \quad (10)$$

Para la cual \vec{e}_j representa un vector de posición base, 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 5 y 6, además de reemplazar directamente la expresión de A_{ij}^{uv} , es posible obtener una expresión explícita para las constantes de intercambio.

²⁴ Xu He et al. "TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters". En: *Computer Physics Communications* 264 (2021), pág. 107938.

1. MARCO TEÓRICO

1.3. ESTRUCTURAS CRISTALOGRÁFICAS Y GRUPOS ESPACIALES

1.3.1. Quiralidad en estructuras cristalográficas La quiralidad es una propiedad estructural asociada a sistemas que carecen de planos de espejo, puntos de inversión o ejes de rotación-reflexión. Su primera definición formal dice que una figura geométrica o conjunto de puntos es quiral si su imagen en un espejo no puede superponerse con el objeto original ²⁵.

En el ámbito de la cristalografía, esta característica geométrica se traspasa a conjuntos de moléculas o partículas y sus imágenes especulares se definen sobre un plano determinado. Estas configuraciones de espejo se denominan comúnmente como de “mano derecha” y “mano izquierda”, o de manera equivalente, dextrógiras y levógiras ⁹. Se describe formalmente mediante los grupos espaciales. Un cristal se considera geoméricamente quiral cuando su grupo espacial contiene exclusivamente operaciones de simetría propias.

Los 230 grupos espaciales tridimensionales se dividen en tres clases:

- **Clase I (1–165):** Incluyen al menos una operación impropia, como un plano de espejo o un centro de inversión, y por tanto son aquirales.
- **Clase II (166–187):** Contienen al menos un eje helicoidal y forman pares enantiomorfos, donde cada grupo de mano derecha posee un equivalente de mano izquierda.
- **Clase III (188–230):** Están compuestos únicamente por simetrías rotacionales propias; aunque rompen la simetría de inversión y son, por tanto, quirales, no presentan una orientabilidad definida como en la Clase II.

El concepto de quiralidad suele prestarse a confusión con el de helicidad, debido al uso compartido de terminología relacionada con la orientación y el sentido de rotación. Por ejemplo, un objeto helicoidal es quiral con respecto a un plano espejo vertical, pero puede ser aquiral frente a un plano espejo horizontal, ya que mantiene su invariancia bajo reflexión. Cabe destacar que el término “quiralidad” adquiere significados específicos según el campo de aplicación. En magnetismo y física de partículas, por ejemplo, se habla de quiralidad electrónica, vinculada a la función de onda

²⁵ W.T.B. Kelvin. *The Molecular Tactics of a Crystal*. Boyle lecture. Clarendon Press, 1894.

1. MARCO TEÓRICO

del electrón, o de quiralidad dinámica, la cual, a diferencia de la quiralidad geométrica que rompe la simetría de inversión espacial, implica la ruptura de la simetría de inversión temporal.

1.3.2. Quiralidad electrónica Las leyes de simetría que gobiernan una estructura terminan imponiendo a posteriori ciertas propiedades específicas sobre la función de onda de los electrones²⁶. La característica principal que se suele asociar con la presencia de quiralidad es el locking entre el momento de spin o el momento orbital y el momento lineal asociado a la función de onda, esto implica una alineación de los espines u orbitales, la cual se encuentra 'bloqueada' a lo largo del eje del momento lineal²⁷. Dicho bloqueo se denomina usualmente como quiralidad electrónica y se representa a partir de la ecuación:

$$\chi_e = \text{sign}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \quad (11)$$

Para el presente producto punto, cuando el momento angular es paralelo al momento lineal, se le refiere como de mano derecha, lo cual es el típico comportamiento encontrado en estructuras quirales que inducen tal comportamiento electrónico. Por otra parte, para el caso donde la alineación es antiparalela, se denomina como de mano izquierda¹².

Inicialmente, la quiralidad electrónica se define en función de cómo su estructura cristalográfica afecta a la función de onda de los electrones. Sin embargo, los electrones en el sitio pueden exhibir este fenómeno incluso en redes aquirales. Esto puede ocurrir en sistemas centrosimétricos, donde el acoplamiento espín-órbita se manifiesta en el comportamiento local debido a la ruptura de la simetría de inversión o de la simetría de inversión temporal²⁸.

²⁶ B. Göhler et al. "Spin Selectivity in Electron Transmission Through Self-Assembled Monolayers of Double-Stranded DNA". En: *Science* 331.6019 (2011), págs. 894-897. DOI: 10.1126/science.1199339. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1199339>.

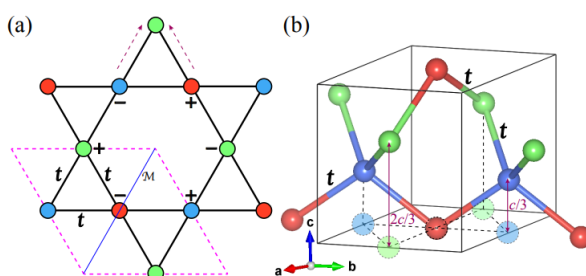
²⁷ Qun Yang et al. *Monopole-like orbital-momentum locking and the induced orbital transport in topological chiral semimetals*. 2023. arXiv: 2307.02668 [cond-mat.mes-hall].

²⁸ Yoonseok Hwang, Penghao Zhu y Taylor L. Hughes. *Spin-momentum Locking and Topological Vector Charge Response with Conserved Spin*. 2023. arXiv: 2304.03301 [cond-mat.mes-hall].

1. MARCO TEÓRICO

1.3.3. Siliciuros de manganeso y grupos espaciales 180 y 181 El análisis de los cristales quirales conduce al estudio de variantes de la red kagome, definida como una disposición bidimensional con tres átomos en la celda primitiva que forman un patrón de triángulos y hexágonos entrelazados (ver figura 1). La red kagome destaca como una candidata prometedora de estudio debido a sus estructuras electrónicas únicas, que presentan bandas planas y singularidades de van Hove, una fase topológica no trivial y un sistema correlacionado con interacciones fuertes²⁹. Aunque la estructura kagome 2D resulta en sí misma ser un sistema aquiral de alta simetría y, por ello, con aplicaciones limitadas, cuando los sitios que lo conforman contienen un momento magnético neto, pueden emerger diversos fenómenos interesantes como superconductividad no convencional³⁰ y frustración electrónica/magnética. La estructura principal de interés en nuestro estudio es la que comúnmente se denomina red kagome 3D.

Figura 1. (a) Una red kagome 2D con salto entre primeros vecinos t . (b) Una red kagome quiral 3D, cuya proyección sobre el plano (001) corresponde a una kagome 2D. Imagen tomada de ³¹.



Esta estructura, la cual puede surgir para los grupos de simetría 180 y 181, grupos los cuales tienen la característica de ser pares enantiomorfos de clase II con una estructura hexagonal, además se pueden denominar en la notación de Laue como clase 622, y con un grupo de puntos D_6 , es decir, con una simetría rotacional de grado 6.

Regresando al asunto de la red de kagome 3D, dicha estructura recibe su nombre debido a que su proyección a lo largo del plano (001), es decir, el plano xy, forma un patrón típico de una red de

²⁹ Jing-Yang You et al. *Topological chiral kagome lattice*. 2023. arXiv: 2309.00217 [cond-mat.mtrl-sci].

³⁰ Hailan Luo et al. "Electronic nature of charge density wave and electron-phonon coupling in kagome superconductor KV3Sb5". En: *Nature Communications* 13.1 (ene. de 2022). DOI: 10.1038/s41467-021-27946-6.

1. MARCO TEÓRICO

kagome 2D, que a priori, según se mencionó anteriormente, posee simetría de inversión, pero la estructura 3D carece de esta simetría, por lo cual evidencia una ruptura en la simetría de inversión de espejo, clasificándose como una red quiral que posee la simetría helicoidal $S6/3$, resultante de la combinación de una rotación $C6/3$ y una traslación fraccional de $1/3$ a lo largo del eje z .

1.4. PROBLEMA DE MUCHOS CUERPOS

En el estudio de sistemas de muchos cuerpos, bajo el marco conceptual de la mecánica cuántica, se tiene que un sistema se encuentra completamente definido si es posible determinar tanto la función de onda como la energía del mismo al solucionar sobre la ecuación Schrödinger.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (12)$$

Para un sistema compuesto por varios átomos, es decir, núcleos y electrones, el operador hamiltoniano viene dado por la forma³²:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (13)$$

El hamiltoniano está compuesto por los operadores de energía cinética y el operador de repulsión electrostática tanto de los núcleos como de sus electrones, además de un término de atracción electrostática entre electrones y núcleos.

Debido a la diferencia considerable de masa entre los electrones y núcleos, en conjunto con la rápida velocidad de respuesta de los electrones respecto a los movimientos de los núcleos la cual se acerca al límite clásico, se puede hacer uso de la aproximación de Born-Oppenheimer para despreciar la energía cinética de los núcleos. Con esta aproximación se pueden reducir los términos del hamiltoniano de la ecuación 12. Debido a que ahora se considera que los núcleos están quietos, el término de interacción internuclear \hat{V}_{NN} se considera como una constante, denominada como constante de Madelung; esto es en parte en concordancia con el hecho de la ausencia de desplazamientos de los núcleos. Esta constante puede ser calculada por aparte, y al final incluir-

³² Efthimios Kaxiras et al. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge University Press, 2003.

1. MARCO TEÓRICO

se en el resultado obtenido para la energía usando el hamiltoniano electrónico que se muestra a continuación:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (14)$$

El potencial $\hat{V}_{eN}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ resulta ser independiente de las coordenadas \mathbf{R} de los núcleos como consecuencia de la falta de desplazamientos, y es ahora solo función de las coordenadas de los electrones \mathbf{r} . Este potencial se puede considerar como un potencial externo a causa de los núcleos, que afecta a todos los electrones. Por tanto el término \hat{V}_{eN} se puede escribir como:

$$\hat{V}_{eN} = \hat{V}_{\text{ext}} = \sum_i v(\mathbf{r}_i). \quad (15)$$

Teniendo en cuenta la serie de aproximaciones consideradas anteriormente, el hamiltoniano de la ecuación 14 de un sistema de átomos pasa a ser:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (16)$$

Dar solución al anterior sistema de ecuaciones para un sólido cristalino resulta de una labor de suma dificultad, ya que aun los sistemas más simples poseen una gran cantidad de electrones. Debido a dicha problemática, se han formulado diversos métodos aproximados basados en perturbaciones, funciones de Green, entre otros; de los cuales haremos hincapié en el formalismo de la teoría funcional de la densidad (DFT).

1.5. TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La teoría funcional de la densidad(DFT),desarrollado por Hohenberg-Kohm-Sham^{33 34}. Es una de las técnicas de primeros principios mas efectivos para resolver problemas mecánico-cuánticos. El DFT se fundamenta en que la función de densidad del estado base (ground-state) es capaz de

³³ P. Hohenberg y W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". En: *Phys. Rev.* 136 (3B 1964), B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.

³⁴ W. Kohn y L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". En: *Phys. Rev.* 140 (4A 1965), A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

1. MARCO TEÓRICO

describir adecuadamente las características y propiedades de un sistema estacionario de muchos cuerpos, reduciendo un problema de N partículas con $3N$ grados de libertad a un sistema de un único 'ente' con una dependencia de solo 3 grados de libertad³⁵. Kohn combinó la idea de un funcional de densidad explícito del teorema de Hohenberg-Kohn (HK) con un tratamiento de campo autoconsistente (SCF) a la energía cinética para generar una teoría, en principio, exacta. Históricamente, el DFT se fundamenta sobre un fuerte marco teórico derivado de diversos estudios anteriores de autores como Dirac³⁶ y Hartree³⁷. Como el caso de la teoría de Thomas-Fermi-Dirac³⁸, donde los electrones son modelados como gases fermiónicos³⁹ que cumplen con el principio de exclusión de Pauli⁴⁰ y cuyos estados se llenan de acuerdo con la distribución de Fermi-Dirac⁴¹.

1.5.1. Teorema de Hohenberg y Kohn El formalismo de Kohn-Sham³⁴ viene sustentado en dos teoremas fundamentales que dan base a la teoría funcional de la densidad:

- El estado fundamental completo de un sistema de muchas partículas descrito por la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica.
- La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional general es la densidad elec-

³⁵ 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).

³⁶ P. A. M. Dirac. "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom". En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26.3 (jul. de 1930), 376–385. DOI: 10.1017/s0305004100016108.

³⁷ D. R. Hartree. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods". En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24.1 (ene. de 1928), 89–110. DOI: 10.1017/s0305004100011919.

³⁸ L. H. Thomas. "The calculation of atomic fields". En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23.5 (ene. de 1927), 542–548. DOI: 10.1017/s0305004100011683.

³⁹ E. Fermi. "Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases". En: *Zeitschrift für Physik* 36.11–12 (nov. de 1926), 902–912. DOI: 10.1007/bf01400221.

⁴⁰ W. Pauli. "Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren". En: *Zeitschrift für Physik* 31.1 (feb. de 1925), 765–783. DOI: 10.1007/bf02980631.

⁴¹ En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 112.762 (oct. de 1926), 661–677. DOI: 10.1098/rspa.1926.0133.

1. MARCO TEÓRICO

trónica correcta correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.

Dichos teoremas establecen que para un sistema en su estado base existe una relación unívoca entre la energía y la densidad electrónica. El primer teorema implica que la energía del estado base es función de la densidad electrónica y se expresa como $E = E(n(\mathbf{r}))$; por otra parte, el segundo teorema afirma que, de conocerse el funcional, la densidad electrónica resulta de la minimización de la energía. Considerando lo anterior, para un potencial externo dado $v(\mathbf{r})$, se puede definir la energía como funcional de la densidad de la siguiente manera⁴²:

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

Siendo $F[n(\mathbf{r})]$ un funcional universal de la densidad electrónica independiente del potencial externo y que reagrupa los términos de energía cinética y energía potencial entre electrones.

A pesar del cambio de paradigma que suponen dichos teoremas a la hora de abordar problemas de muchos cuerpos, aún se carece de una metodología que permita encontrar la forma del funcional $F[n(\mathbf{r})]$; dicho inconveniente fue solucionado posteriormente en el trabajo realizado por Kohn y Sham.

1.5.2. Ecuaciones de Kohn-Sham A partir de este punto se plantea el reemplazar el enfoque de analizar el problema de varios electrones a una sola partícula caracterizada por la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Para ello se definió el funcional $F[n(\mathbf{r})]$ de la forma⁴³:

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

T_s Corresponde a la energía cinética esperada de un sistema de electrones no interactuantes (gas de electrones), V_H es el potencial de Hartree y E_{xc} es la energía de intercambio y correlación que en este nuevo sistema equivalente recopila todos los efectos a causa de la interacción de los

⁴² P. Hohenberg y W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". En: *Physical Review* 136.3B (1964), B864-B871.

⁴³ Walter Kohn y Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". En: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133.

1. MARCO TEÓRICO

electrones en el sistema original; esta última, a diferencia de los dos primeros términos, carece de una expresión exacta conocida.

Reemplazando las ecuaciones 12 y 18 en 17 , se tiene que:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (19)$$

La ecuación de Schrödinger para un sistema con la misma densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, para el cual no se consideran interacciones entre electrones y únicamente bajo la acción de un potencial externo $V(\mathbf{r})$, se puede escribir de la siguiente manera:

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

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + V(\mathbf{r}),$$

Al comparar las ecuaciones 19 y 20, se puede observar que ambos casos son equivalentes si se considera al potencial externo como:

$$V(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}). \quad (21)$$

La ecuación 20 para un potencial externo de la forma de expresión 21 es la denominada ecuación de Kohn-Sham, cuyas soluciones son los orbitales de Kohn-Sham y tienen como densidad electrónica asociada a:

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (22)$$

A pesar de que las ecuaciones de Kohn-Sham suponen una ventaja a la hora de solucionar un sistema comparado con la expresión 14, heredan de la ecuación 18 la inexistencia de una expresión precisa de energía de correlación e intercambio; también son ineficaces de intentar resolver de forma analítica; por lo tanto se hace uso de métodos computacionales para su resolución.

1.5.3. Cálculo autoconsistente de densidad de carga Analizando las ecuaciones de Kohn-Sham, se observa que, aun definiendo de forma adecuada el término de correlación-intercambio,

1. MARCO TEÓRICO

el hamiltoniano depende de definir la energía de Hartree, que depende de la densidad electrónica y, en últimas, de las mismas funciones de onda que buscamos encontrar para determinar el sistema. Computacionalmente, esta característica abre la oportunidad de hacer uso de métodos iterativos como un cálculo autoconsistente.

1. **Definir una densidad electrónica inicial:** No hay requerimientos especiales para la elección de una primera aproximación, pero para facilitar la convergencia del cálculo autoconsistente, es recomendable elegir una densidad electrónica lo más cercana posible a lo que se conozca sobre el sistema, como una densidad asociada a un determinante de Slater; o si se conoce con precisión la geometría del sistema, se pueden tener en cuenta las características del grupo de simetría.
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 y se resuelve con métodos numéricos (diferencias finitas, RK4, etc.) 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.

1.5.4. funcionales de correlación intercambio Aunque la DFT es, en teoría, un formalismo exacto, es sumamente complicado calcular con exactitud el factor de corrección que contemple el contacto entre electrones, conocido como funcional de intercambio-correlación (XC). En realidad, lo más práctico es hacer aproximaciones ya que todavía no se ha establecido un funcional XC universal que pueda abordar una gran variedad de problemas químicos y físicos³⁵.

Los funcionales de correlación intercambio más comúnmente usados en DFT son:

- **Aproximación local de densidad (LDA):** Funcional directamente derivado de considerar

1. MARCO TEÓRICO

un modelo de gas de electrones homogéneo⁴⁴ que se define explícitamente como:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \quad (23)$$

A pesar de su simplicidad, LDA es una de las aproximaciones más usadas, permitiendo describir a grandes rasgos muchos sistemas, en especial metales. Sin embargo, existen algunas propiedades que LDA no puede describir de forma precisa, como las energías cohesivas, que tienen una imprecisión de entre 20 %-30 % en comparación con las experimentales⁴⁵.

- **Aproximación de gradiente generalizado (GGA):** Debido a las imprecisiones obtenidas con LDA, actualmente también es ampliamente usada la aproximación GGA. En la aproximación de GGA, la energía de intercambio y correlación depende de la densidad y del gradiente de la densidad de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \quad (24)$$

GGA es la aproximación más conocida después de la LDA. Actualmente, se cuenta con un gran número de funcionales tipo GGA. Los funcionales que más se usan en cálculos que envuelven sólidos son el PBE⁴⁶, PBEsol⁴⁷ y el PW91⁴⁸. Los resultados que se obtienen a partir de estas aproximaciones suelen concordar bastante bien con los datos experimentales. A pesar de esto, en algunos sistemas estas aproximaciones no permiten hacer descripciones correctas de los fenómenos.

⁴⁴ Murray Gell-Mann y Keith A. Brueckner. "Correlation Energy of an Electron Gas at High Density". En: *Physical Review* 106.2 (abr. de 1957), 364–368. DOI: 10.1103/physrev.106.364.

⁴⁵ Fabien Tran, Julia Stelzl y Peter Blaha. "Rungs 1 to 4 of DFT Jacob's ladder: Extensive test on the lattice constant, bulk modulus, and cohesive energy of solids". En: *The Journal of chemical physics* 144.20 (2016), pág. 204120.

⁴⁶ John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), págs. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

⁴⁷ John P. Perdew et al. "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces". En: *Physical Review Letters* 100.13 (2008), pág. 136406.

⁴⁸ John P Perdew y Yue Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy". En: *Physical review B* 45.23 (1992), pág. 13244.

1. MARCO TEÓRICO

1.6. FUNCIONES DE WANNIER

Al aplicar un formalismo estándar de DFT, las funciones de onda generalmente se desarrollan sobre una base de ondas planas. Esta es una elección apropiada, particularmente para examinar las características generales de sistemas deslocalizados, tales como los diagramas de bandas, la energía, la densidad de estados y las superficies de Fermi. Desafortunadamente, sin embargo, los estados de Bloch no tienen la información detallada necesaria para determinar correctamente algunos observables, como las interacciones magnéticas en sistemas que están muy localizados o con frustración electrónica, o el aporte específico de cada orbital sobre el sistema.

Las funciones de Wannier, las cuales se definen como la transformada de Fourier de las funciones de Bloch⁴⁹:

$$\phi_{\mathbf{R}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}), \quad (25)$$

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. Estas mismas constituyen un conjunto completo de funciones ortonormales y presentan propiedades que las hacen útiles para esta investigación⁵⁰ como lo es ser funciones localizadas en el espacio real cuya distribución de probabilidad decrece fuera de la celda unitaria; cumplen con condiciones de periodicidad bajo traslación y los elementos matriciales del hamiltoniano en dicha base $E_{n\mathbf{R}} = \langle w_{n\mathbf{0}} | \hat{\mathcal{H}} | w_{n\mathbf{R}} \rangle$ corresponden con las energías de las bandas electrónicas.

Las funciones de Wannier heredan de las funciones de Bloch una dependencia del gauge descrito por la matriz unitaria $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$ y se pueden expresar como:

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \left[\sum_m U_{mn}^{(\mathbf{k})} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}. \quad (26)$$

⁴⁹ Ivo Souza, Nicola Marzari y David Vanderbilt. "Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands". En: *Physical Review B* 65.3 (2001), pág. 035109.

⁵⁰ David Vanderbilt. *Berry Phases in Electronic Structure Theory*. Cambridge University Press, feb. de 2019. 396 págs.

1. MARCO TEÓRICO

Que pueden generalizarse a las llamadas funciones de Wannier máximamente localizadas las cuales si se encuentran univocamente definidas y se obtienen mediante la minimización de un funcional de extensión espacial⁵¹. Este funcional, análogo a la varianza de una distribución, se construye a partir del valor medio de la posición de las funciones de Wannier:

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \langle W_{\mathbf{0}n} | \mathbf{r} | W_{\mathbf{0}n} \rangle. \quad (27)$$

$$\Omega = \sum_n (\langle r^2 \rangle_n - \bar{\mathbf{r}}_n^2). \quad (28)$$

⁵¹ Nicola Marzari y David Vanderbilt. "Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands". En: *Physical Review B* 56.20 (1997), págs. 12847-12865.

2. METODOLOGÍA

El proceso de calcular y analizar las constantes de interacción magnética para las estructuras cristalinas de grupo 180 y 181, que corresponden a un cristal magnético quiral de MnSi_2 a partir de primeros principios, involucra en primera medida el determinar con precisión las estructuras electrónicas adecuadas, todo bajo el formalismo DFT y con ayuda del software de simulación a primeros principios VASP. A partir de ellas se debe determinar la función de onda, hamiltoniano, diagramas de bandas y densidades de estados adecuadas. Para el posterior cálculo de las proyecciones de las funciones de onda en funciones de Wannier con el software Wannier90, el cual permite la obtención de las constantes de intercambio a partir de las integrales de intercambio haciendo uso del código de TB2J.

Durante el desarrollo de los cálculos basados en DFT, se hizo uso de los pseudopotenciales de correlación-intercambio de la familia modificada de funcionales Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-sol), debido al reconocimiento de esta familia en el cálculo preciso de constantes estructurales y energías en sólidos. Además, se incluyeron correcciones de Hubbard (DFT+U) para mejorar la descripción de los orbitales d del manganeso. Todos los cálculos realizados durante el desarrollo de esta investigación fueron hechos con ayuda de los recursos computacionales del grupo CIMBIOS de la Universidad Industrial de Santander.

2.1. DISEÑO CRISTALOGRAFICO

Con la aplicación del software de visualización en 3D VESTA⁵² se desarrollan estructuras para el MnSi_2 que tienen posiciones atómicas y parámetros de red que se alinean con los grupos estructurales 180 y 181, los cuales son pares enantiómeros y poseen operaciones de simetría propias de un cristal quiral. Como rasgo extra, su proyección sobre el plano (001) concuerda con una red hexagonal de kagome. A partir del proceso de diseño, se obtienen las posiciones atómicas

⁵² Koichi Momma y Fujio Izumi. "VESTA 3for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data". En: *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (2011), págs. 1272-1276.

2. METODOLOGÍA

y vectores de la red que se emplearán en todos los cálculos subsiguientes para determinar los observables requeridos.

2.2. TEST DE CONVERGENCIA

Se llevaron a cabo ensayos de convergencia para los sistemas de MnSi_2 con estructuras 180 y 181, para garantizar que, al aumentar la densidad de la malla de puntos k , tanto la energía total como la de Fermi llegaran a valores estables. Este método permitió verificar que el software funciona correctamente, mejorar la relación entre costo computacional y precisión, proporcionar un entendimiento general del sistema y asegurar la confiabilidad de los resultados. Es fundamental que se fijen con exactitud la energía de Fermi y la energía total, porque incluso ligeras fluctuaciones en estos parámetros pueden modificar de manera significativa las constantes de intercambio y el análisis del comportamiento magnético del material.

2.3. OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL Y DENSIDAD ELECTRÓNICA

A continuación a la realización de la prueba de convergencia y el diseño estructural inicial de nuestros sistemas, resulta necesario el realizar una relajación estructural sobre ambas. A partir de cálculos de energía y fuerzas interatómicas, se busca la configuración de constantes de la red y posiciones de los sitios atómicos que minimizan la energía del sistema y reducen las fuerzas de desplazamiento a cero. Dichas fuerzas son útiles, ya que nos determinan hacia qué dirección debe desplazarse cada átomo de la estructura. Dicho cálculo es posible mediante un cálculo autoconsistente con el teorema de Hellmann-Feynman⁵³, permitiendo el movimiento iónico a través de cualquier dirección, asumiendo un proceso adiabático⁵⁴.

Para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham⁵⁵, se define una tolerancia para la minimización

⁵³ R. E. Stanton. "Hellmann-Feynman Theorem and Correlation Energies". En: *The Journal of Chemical Physics* 36.5 (1962), págs. 1298-1300.

⁵⁴ Feliciano Giustino. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014.

⁵⁵ W. Kohn y L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". En: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133-A1138.

2. METODOLOGÍA

de la energía, determinada como $E = 10^{-6}$. A continuación, a la relajación estructural, se debe cerciorar de que, a pesar de haber realizado desplazamientos atómicos, el grupo espacial y todas sus simetrías se hayan conservado bajo una tolerancia de 0.001 en posiciones y ocupaciones atómicas con ayuda del software Findsym⁵⁶.

Posterior a los cálculos de relajación estructural, se obtiene la densidad de carga de los sistemas mediante una optimización electrónica. Esta optimización es llevada a cabo con un cálculo autoconsistente basado en las ecuaciones de Kohn-Sham con una malla $13 \times 13 \times 11$ con el fin de generar suficientes puntos en la zona de Brillouin. 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 de Monkhorst. Para esta malla, el software VASP define los 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. Esta red computacional es fundamental para integrar la densidad de carga. Esto, como se mostrará más adelante, ayuda a entender cómo se ocupan los orbitales atómicos y su importancia en la conducción eléctrica del sistema.

Para este caso se considera además que los sitios no presentan ningún desplazamiento y de esta manera la densidad de carga obtenida anteriormente es refinada con base en la optimización iónica sin perder las posiciones atómicas antes calculadas. Se usó como técnica de ensanchamiento para facilitar la rápida convergencia y estabilidad numérica de la densidad electrónica el método de Methfessel-Paxton con un sigma $\sigma = 0,02$; dicha decisión de técnica de ensanchamiento fue realizada a causa del comportamiento metálico del compuesto.

2.4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Con el objetivo de realizar los cálculos de densidad de estados y estructura de bandas, se hace uso de la densidad de carga anteriormente calculada. Cabe resaltar que en ambos cálculos se hace uso de la densidad de carga sin modificarla, como sí ocurre durante un cálculo autoconsis-

⁵⁶ Harold T. Stokes y Dorian M. Hatch. "FINDSYM: program for identifying the space-group symmetry of a crystal". En: *Journal of Applied Crystallography* 38.1 (ene. de 2005), 237–238. DOI: 10.1107/S0021889804031528.

2. METODOLOGÍA

tente.

2.4.1. Densidades de estados Ya con la densidad de carga determinada, se realiza un cálculo no autoconsistente para obtener la densidad de estados. Durante este cálculo se realiza una integración de la densidad de carga a lo largo de la primera zona de Brillouin. Debe tenerse en cuenta que esta región de integración está directamente relacionada con la malla de puntos k seleccionada. Así, el resultado de este cálculo es encontrar la cantidad de estados que se encuentran dentro de un intervalo de energías. Durante el desarrollo del cálculo de la densidad, se mantuvo la malla de puntos k , $13 \times 13 \times 11$, y a diferencia del resto de cálculos, se usa como técnica de ensanchamiento el método de tetraedros con correcciones de Blöchl, ya que dicho método en la literatura ha demostrado una precisión considerable en cálculos de densidad de estados, cuya única desventaja es que presenta errores de entre 5 y 10 % para cálculos de tensores de estrés y fuerzas, los cuales no resultan relevantes para un sistema que se encuentre relajado.

2.4.2. Estructuras de bandas De forma similar al anterior caso de la densidad de estados, se realiza un cálculo no autoconsistente, a diferencia del anterior la densidad de carga se proyectará a lo largo de un camino específico dentro de la primera zona de Brillouin, dicha proyección se realiza con el fin representar las energías en el espacio recíproco $E = E(\vec{k}) = E(k_x, k_y, k_z)$ a lo largo de un camino unidimensional dentro de la malla, dicho camino debe ser tal que encierre la zona de Brillouin irreducible⁵⁷, la cual se define como el espacio de la zona de Brillouin que contiene únicamente a los puntos de alta simetría de la estructura, puntos que a priori debido a la invariancia bajo operaciones de simetría deberían de contener toda la información energética relevante.

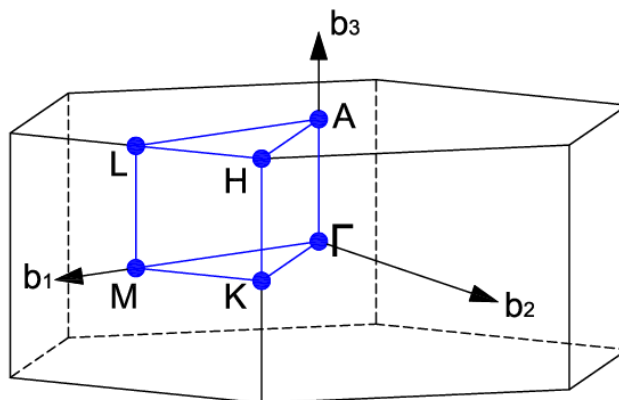
Para nuestras redes, teniendo en cuenta que los grupos 180 y 181 poseen una simetría hexagonal, la integral de camino se define a partir de los puntos de alta simetría $\Gamma = (0, 0, 0)$, $M = (\frac{1}{2}, 0, 0)$, $K(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$, $A = (0, 0, \frac{1}{2})$, $L = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $H = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ bajo el recorrido $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow L \rightarrow H \rightarrow A|L \rightarrow M|H \rightarrow K$. Dicho recorrido garantiza un camino continuo en buena parte de la

⁵⁷ Richard M. Martin. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, 2004.

2. METODOLOGÍA

zona de Brillouin irreducible 2, a excepción de los intervalos $L \rightarrow M$ y $H \rightarrow K$.

Figura 2. Puntos de alta simetría de una zona de Brillouin hexagonal⁵⁸.



2.5. FUNCIONES DE WANNIER

Como se mencionó anteriormente en 1.6, las funciones de Wannier resultan beneficiosas a la hora de describir sistemas altamente localizados, además de ser capaces de relacionar observables del sistema a orbitales atómicos individuales. De cara al cálculo posterior de las constantes de intercambio, se realiza la proyección de las funciones de onda sobre las funciones de Wannier; este proceso se describe en dos etapas:

2.5.1. Proyección sobre orbitales de prueba En primera instancia, se parte de la densidad electrónica obtenida durante el cálculo autoconsistente, detallado en 2.3. Con los resultados de este cálculo, se acoplarán tanto VASP como Wannier90 para realizar la proyección de las funciones de onda sobre una base de funciones de Wannier, dada por algunos orbitales de prueba, es sumamente recomendable que este procedimiento se realice sobre los orbitales más relevantes para los fenómenos físicos que se deseen analizar. Para el caso de las interacciones magnéticas del MnSi_2 resulta de gran importancia analizar sobre los orbitales por fuera del pseudocore, es decir, orbitales con una energía no tan lejana de Fermi, que tengan la capacidad de hibridizarse, para nuestro caso estos son los orbitales p del silicio y los d del manganeso, recordando que los últimos son a priori y sin considerar las características geométricas de la estructura, los responsables de

2. METODOLOGÍA

la presencia de magnetismo en el material, de forma adicional se consideraron los orbitales s del silicio.

Durante esta etapa, se obtienen los valores propios del hamiltoniano, correspondientes a las energías 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. Vanderbilt⁵¹.

2.5.2. Wannierización y desenredamiento de bandas A partir de la información obtenida durante la fase de proyección, es posible determinar las funciones de Wannier del sistema. Sin embargo, como se indicó en el capítulo 1.6, estas no son invariantes ante transformaciones del gauge, debido a que heredan esta característica de las funciones de Bloch (y las funciones de Wannier son transformadas de Fourier de las funciones de Bloch). Por tanto, para una selección apropiada del gauge, se minimiza el funcional de esparcimiento²⁸, 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 Å para cada una de las funciones de Wannier⁵⁹. Sin embargo, es importante tener en cuenta que este criterio debe tomarse con precaución, ya que los silicuros de manganeso usualmente presentan una naturaleza metálica o a lo sumo semiconductor, y los metales se suelen caracterizar por poseer algunos orbitales altamente deslocalizados que a su vez poseen energías por encima de Fermi (bandas de conducción).

Siguiendo la metodología de N. Marzari y D. Vanderbilt⁵¹, 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

⁵⁹ 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.

2. METODOLOGÍA

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:

$$\left| u_{n\mathbf{k}}^{\text{opt}} \right\rangle = \sum_{m \in N_{\text{win}}^{(\mathbf{k})}} U_{mn}^{\text{dis}(\mathbf{k})} |u_{m\mathbf{k}}\rangle. \quad (29)$$

Esta es consecuencia de una minimización del gauge del funcional de esparcimiento, particularmente de la parte dependiente del gauge; de forma predeterminada, el software de Wannier90 elige dicha ventana tal que abarque las energías de todos los estados que se hayan calculado que se encuentren por fuera de la ventana interna.

2. **Ventana interna:** Las bandas obtenidas, de no contar con una ventana de energía interna, 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 le conoce como ventana interna o ventana congelada y corresponde a un rango de energía definido respecto a la energía de Fermi, para el cual no se modifican en ninguna medida los orbitales en su interior, manteniendo sus propiedades. Dicha ventana suele definirse a partir de las energías asociadas a cada estado de las funciones de onda de los orbitales que interesan analizar, los cuales se obtienen durante los cálculos de densidad de estados y estructura de bandas.

2.6. CONSTANTES DE INTERACCIÓN MAGNÉTICA

A partir de las funciones de onda proyectadas sobre las funciones de Wannier, se hace uso del software TB2J²⁴, el cual, utilizando el método de funciones de Green mencionado anteriormente en la sección 1.2, calcula todas las constantes de interacción magnética en el régimen para el cual nos interesa analizar el MnSi₂, magnetismo no colineal con aportes del acople espín-órbita; se obtienen las constantes \mathbf{J}_{ij} , los vectores de DM \mathbf{D}_{ij} y las matrices de $\hat{\mathbf{J}}_{ij}^{ani}$ entre cada orbital de cada átomo magnético. Todos estos cálculos son realizados para una malla determinada basada

2. METODOLOGÍA

en el paquete de Monkhorst, la cual determina el tamaño de la supercelda en el espacio real y cuántos puntos serán tomados para calcular las funciones de Green. Ya que se desconoce a priori la convergencia del método numérico para nuestro sistema, se realizan diferentes cálculos variando el mallado de puntos k , empezando desde $3 \times 3 \times 3$ hasta $11 \times 11 \times 11$.

Debido a las características del software y recordando que las funciones de Wannier no son invariantes ante transformaciones del gauge, como se mencionó anteriormente durante el desenredamiento de las bandas, se debe estipular de forma explícita a la hora de realizar los cálculos la energía de Fermi del sistema, además de la ventana de energía que presentan los electrones respecto a la energía de Fermi. De este proceso se extraen ciertos datos diferentes, primeramente la matriz de parámetros del lattice, posiciones, cargas y momentos magnéticos de los átomos. Estos primeros datos, al ser calculados a partir de las funciones de Wannier que surgieron de las funciones de Bloch, no deberían diferir mucho de las calculadas a partir de DFT, a menos que haya ocurrido un error durante la ejecución; su principal rol es de confirmación.

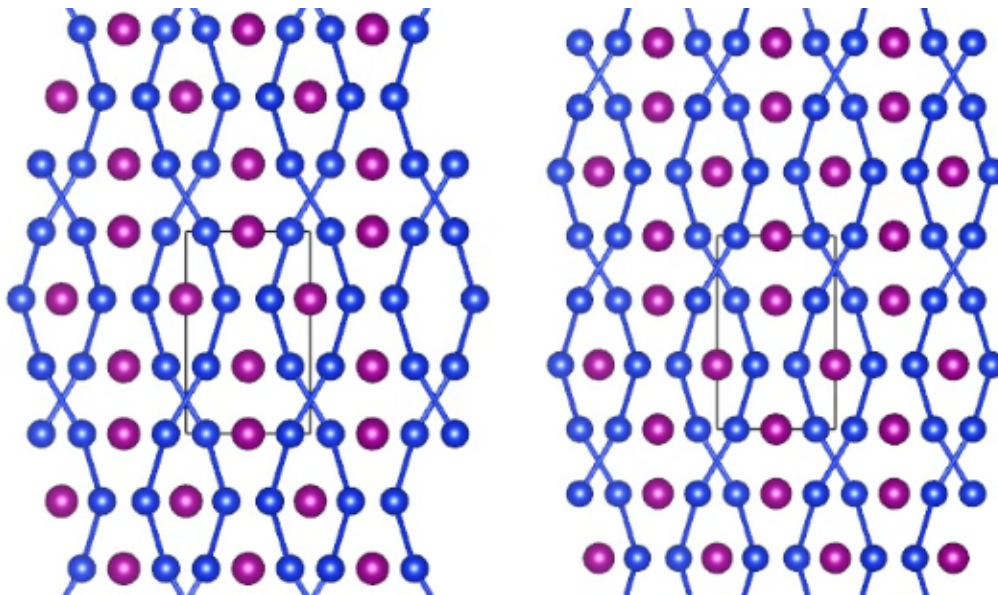
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Habiendo hecho uso de la elaboración sistemática de los procedimientos propuestos en el anterior capítulo, se obtiene la información y los resultados los cuales se les realizara su respectivo análisis y discusión fenomenológica que será de gran relevancia para los fines de esta investigación.

3.1. DISEÑO ESTRUCTURAL

Con el software VESTA se diseño las estructuras de MnSi_2 que cumplen con las condiciones de simetrías impuestas como se muestra en las figuras 3 y 4, de forma adicional nos permite extraer las posiciones atómicas y las constantes preliminares las cuales serán puestas bajo un proceso de relajación estructural en 3.2.

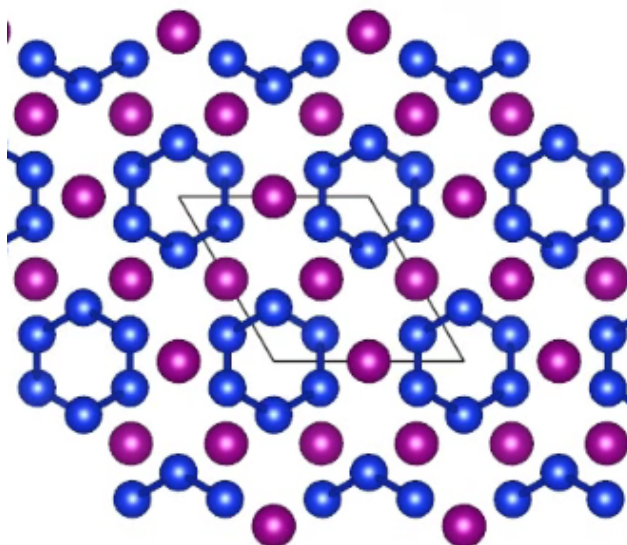
Figura 3. Representación gráfica de los grupos 180 y 181 del MnSi_2 .



En azul silicio y en morado manganeso .De izquierda a derecha 180 y 181. Cada figura corresponde con la proyección de la estructura sobre el plano (010).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 4. Proyección del MnSi_2 sobre el plano (001).



En azul silicio y en morado manganeso. Nótese que los sitios del manganeso forman redes de kagome hexagonales.

3.2. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MnSi_2

Como resultado del proceso de relajación estructural de los grupos 180 y 181 para el MnSi_2 , se obtuvieron los respectivos parámetros del lattice, como se muestra en la tabla 1, además de las nuevas posiciones de cada uno de los sitios atómicos, como se muestra en las tablas 2 y 3.

Tabla 1. Constantes de red de las estructuras en grupos espaciales 180 y 181 del MnSi_2 .

Constantes de red del MnSi_2				
Grupo	$a=b$	c	$\alpha = \beta$	γ
180	4.647	6.550	90	120
181	4.649	6.593	90	120

Se puede observar en la tabla 1 que, en concordancia con una estructura hexagonal, los parámetros α y β , además de a y b , son iguales. Las longitudes de los vectores difieren ligeramente en 0.002 entre las estructuras **SG.180** y **SG.181**. Con las posiciones establecidas, se propusieron

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 2. Posiciones atómicas del MnSi_2 grupo 180.

Posiciones atómicas del MnSi_2 SG180			
Átomo	x	y	z
Mn	0.5000	0.0001	-0.0003
Mn	0.9997	0.4998	0.6663
Mn	0.5000	0.4998	0.3330
Si	0.1621	0.8377	0.3330
Si	0.3240	0.1619	0.6663
Si	0.8378	0.6758	-0.0003
Si	0.8378	0.1620	0.3330
Si	0.6755	0.8377	0.6663
Si	0.1621	0.3243	-0.0003

Tabla 3. Posiciones atómicas del MnSi_2 grupo 180.

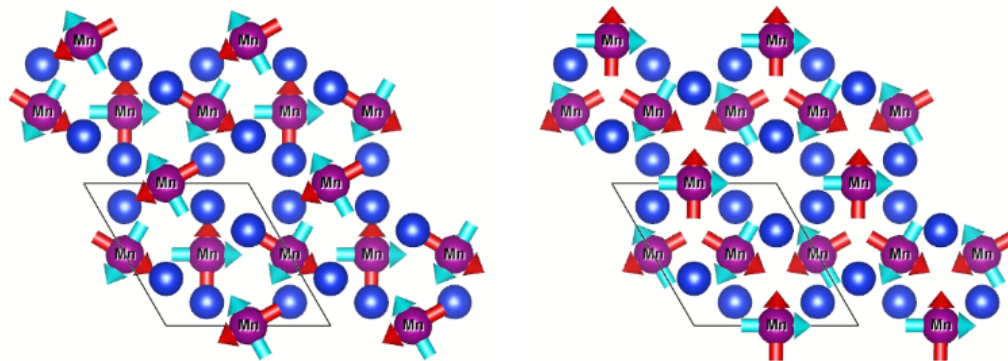
Posiciones atómicas del MnSi_2 SG181			
Átomo	x	y	z
Mn	0.0000	0.5000	0.3333
Mn	0.5000	0.5000	0.6667
Mn	0.5000	0.0000	0.0000
Si	0.8374	0.6748	0.0000
Si	0.1626	0.8374	0.6667
Si	0.6748	0.8374	0.3333
Si	0.1626	0.3252	0.0000
Si	0.8374	0.1626	0.6667
Si	0.3252	0.1626	0.3333

las orientaciones magnéticas adecuadas para diferentes configuraciones magnéticas que servirán como estado inicial: un ferromagnético (FM) y dos antiferromagnéticos no colineales (AFM1 y AFM2). 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. Para el caso FM, simplemente se consideraron las orientaciones de los momentos magnéticos del manganeso como positivas a lo largo del eje z ; por otra parte, debido al número impar de sitios magnéticos, es un poco más compleja la labor de analizar ordenamientos AFM, ya que no hay forma de compensar el momento magnético únicamente a lo largo de z , lo cual para el régimen colineal incurre en la presencia de frustración. Para estos casos, lo usual es definir las orientaciones tales que

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

los momentos magnéticos se compensen sobre cierto plano; por facilidad, se consideró el plano (001), como se muestra en la figura 5.

Figura 5. Ordenamiento magnético AFM1 y AFM2 del MnSi_2 para las estructuras 180 y 181 respecto al plano (001).



Los vectores rojo y celeste corresponden a AFM1 y AFM2 respectivamente.

3.3. CÁLCULO AUTOCONSISTENTE Y DENSIDAD ELECTRÓNICA

A partir del cálculo autoconsistente de la densidad electrónica, se hallaron los valores de la energía de Fermi, energía total y carga total para cada caso particular, como se muestra en la tabla 4. La energía de Fermi del sistema presentó una variación de 0.02 [eV] entre un ordenamiento FM con cualquier AFM, y al comparar entre AFM1 y AFM2, se presentan diferencias del orden de 10^{-4} [eV], lo cual a fines prácticos implica que las energías de Fermi son invariantes entre ambos AFM. Por otro lado, para una misma estructura, las energías de Fermi presentaron una diferencia entre ambos pares enantiómeros de 0.1 [eV]. Asimismo, al analizar las energías totales, no se presentaron variaciones considerables entre sí entre grupos estructurales enantiómeros, cosa que sí ocurre al comparar dichas energías entre ordenamientos FM y AFM, con diferencias de energías totales por celda de aproximadamente 0.4 [eV]. También se evidencia que, de forma similar a la energía de Fermi, entre los ordenamientos AFM no hay variaciones considerables de energía total entre sí, de forma independiente del grupo estructural a considerar. A partir de dichos comportamientos sobre las energías totales, se puede concluir en principio cierta preferencia energética del sistema a beneficiar ordenamientos ferromagnéticos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4. Energías y carga total por celda del MnSi₂.

Energías y carga total para cada ordenamiento				
Grupo	Ordenamiento	E_{fermi} [eV]	Carga total	E_{total} [eV]
180	FM	10.1078	44.651	-55.4805
180	AFM1	10.1326	44.643	-55.0911
180	AFM2	10.1327	44.643	-55.0913
181	FM	10.0149	44.594	-55.4848
181	AFM1	10.0391	44.586	-55.1123
181	AFM2	10.0388	44.586	-55.1119

Posteriormente al análisis de energías, se calculan las magnetizaciones totales de cada sistema en magnetones de Bohr, como se muestra en las tablas 5 y 6, ya que nos permite acercarnos al tipo de ordenamiento magnético inducido sobre el sistema, además de asegurarnos de que durante el proceso hubo una correcta convergencia. En *itálica* se remarca que para el ordenamiento FM y AFM1 del grupo estructural 181 hubo una magnetización ligeramente mayor a la esperada; debido a que dichas desviaciones no son sistemáticas para todos los ordenamientos de cada grupo estructural, se considera que surgen debido a una asimetría numérica producto de una convergencia insatisfactoria durante el cálculo autoconsistente.

Tabla 5. Valores de magnetización del MnSi₂ para ordenamiento AFM.

Magnetización por sitio para AFM					
Sitio		AFM1		AFM2	
		M_x [μ_b]	M_y [μ_b]	M_x [μ_b]	M_y [μ_b]
180	Mn ₁	-3.178	-1.832	-1.797	3.198
	Mn ₂	3.178	-1.832	-1.799	-3.197
	Mn ₃	0	3.668	3.668	-0.001
	Total	0	0.003	0.067	0
181	Mn ₁	-3.235	-1.780	-1.850	3.196
	Mn ₂	3.235	-1.780	-1.850	-3.196
	Mn ₃	0	3.691	3.693	0
	Total	0	<i>0.124</i>	-0.007	0

A continuación, se calcularon las componentes del tensor de estrés para cada uno de los ordenamientos planteados como se observa en la tabla 7; los términos cruzados de cizalladura no se

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 6. Valores de magnetización del MnSi₂ para ordenamiento FM.

Magnetización por sitio para FM		
Grupo	SG180	SG181
Sitio	$M_z[\mu_b]$	$M_z[\mu_b]$
Mn	3.607	3.637
Si	-0.108	-0.106
Total	10.173	10.279

incluyeron, ya que eran cero considerando al menos tres cifras significativas.

Los valores de estrés positivos bajo la convención usada implican que sobre el sistema se debe recibir cierta presión para mantener las posiciones de los sitios atómicos y, por lo tanto, para condiciones normales sin presión, el compuesto tenderá a expandirse en la dirección respectiva. Cabe aclarar que el estrés no presenta ninguna asimetría considerable entre el eje x y el y en ningún caso; de forma sistemática para ambas estructuras, el considerar cualquier orden AFM lleva a un aumento de estrés en todos los ejes respecto al FM, siendo aún más marcado a lo largo del eje z . Hace evidente que dichos grupos estructurales para el MnSi₂ representan estados inestables en condiciones sin presión, además que las diferencias de estrés entre SG. 180 y SG. 181 reflejan una necesidad a futuro de una optimización estructural más detallada.

Tabla 7. Valores del tensor de estrés para el MnSi₂.

Valores numéricos del tensor de estrés [kB]				
Grupo	Ordenamiento	xx	yy	zz
180	FM	5.263	5.262	13.668
180	AFM1	10.910	10.910	46.985
180	AFM2	10.897	10.8925	46.985
181	FM	3.124	3.122	2.067
181	AFM1	7.077	7.234	33.226
181	AFM2	7.272	7.257	33.148

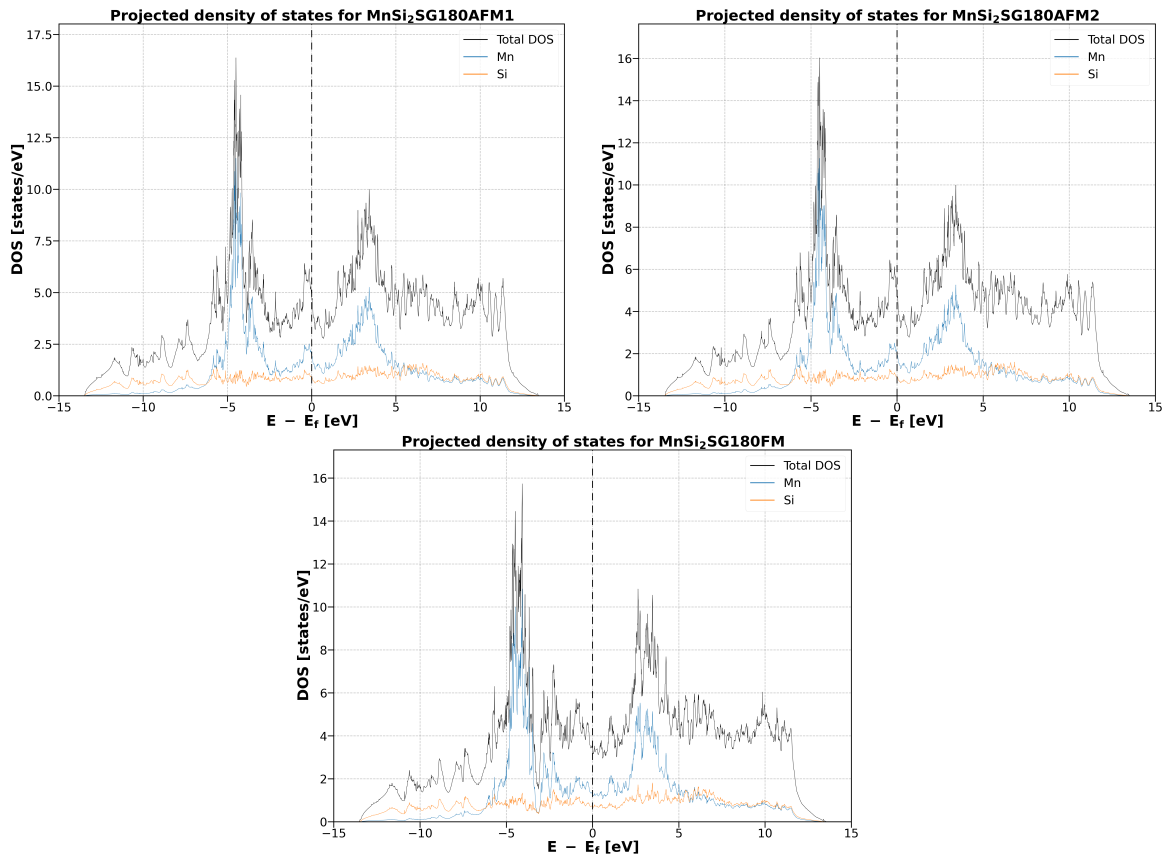
3.4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

3.4.1. Densidad de estados La densidad de estados se calculó y graficó para cada uno de los casos específicos a estudiar, tal como se observa en las figuras 6 y 7. En cada sistema

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

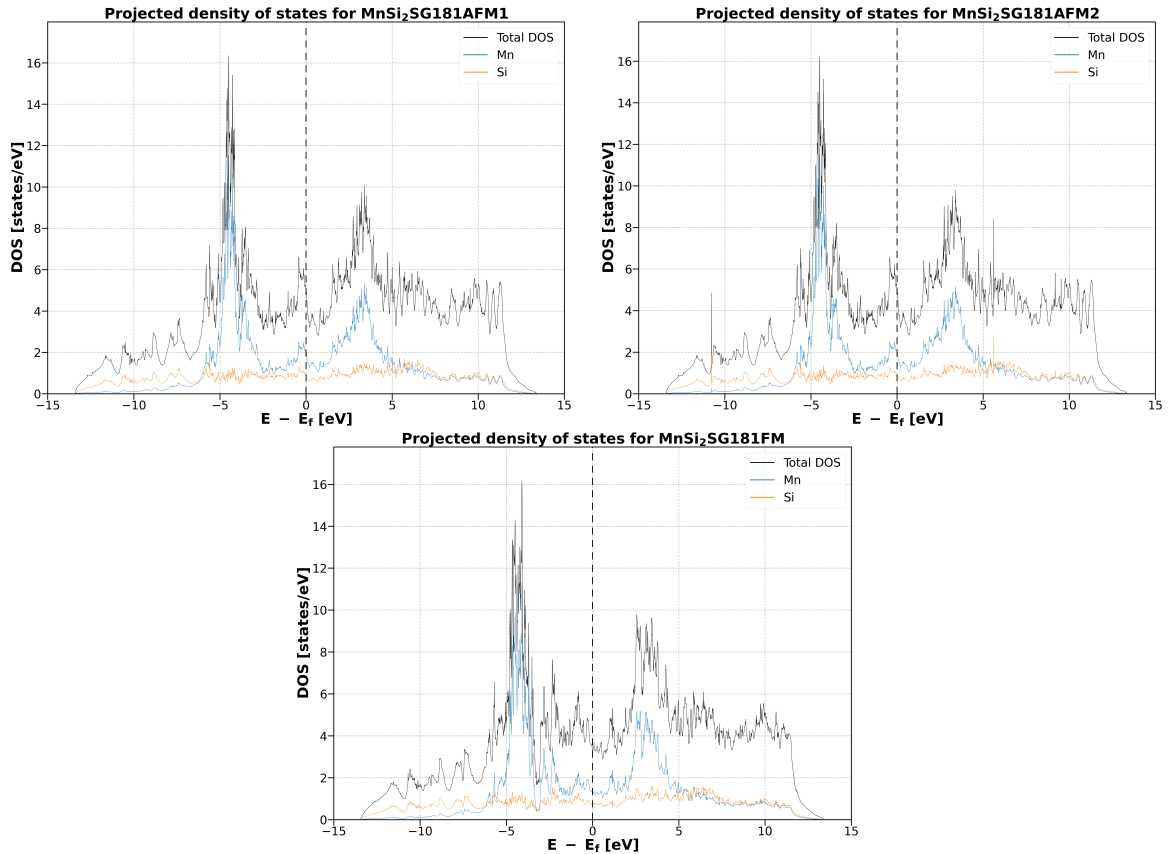
en estudio, se constató una energía no nula en el nivel de Fermi, lo que corroboró la naturaleza metálica del compuesto. El manganeso contribuye más a la densidad de estados en torno a Fermi que el silicio, que tiene un estado más disperso y menos localizado. Además, el manganeso tiene una estructura trilobular de estados y dos agrupaciones simétricas de estados que se encuentran sobre y debajo del nivel de Fermi, las cuales son características de la separación entre los enlaces y los antibonding. También existe una tercera agrupación menos acentuada que aparece como un máximo local en el nivel de Fermi. Por otro lado, se notó que las densidades de estados para las estructuras SG. 180 y SG. 181 no varían mucho para un mismo ordenamiento magnético, siendo el único contraste notable que la densidad de estados muestra picos algo más acentuados en el grupo 181. Asimismo, cuando se comparan ambos ordenamientos AFM, se observa un caso similar, ya que son casi idénticos para una estructura determinada.

Figura 6. Densidades de estados para el grupo 180 del MnSi_2



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 7. Densidades de estados para el grupo 181 del MnSi_2 .



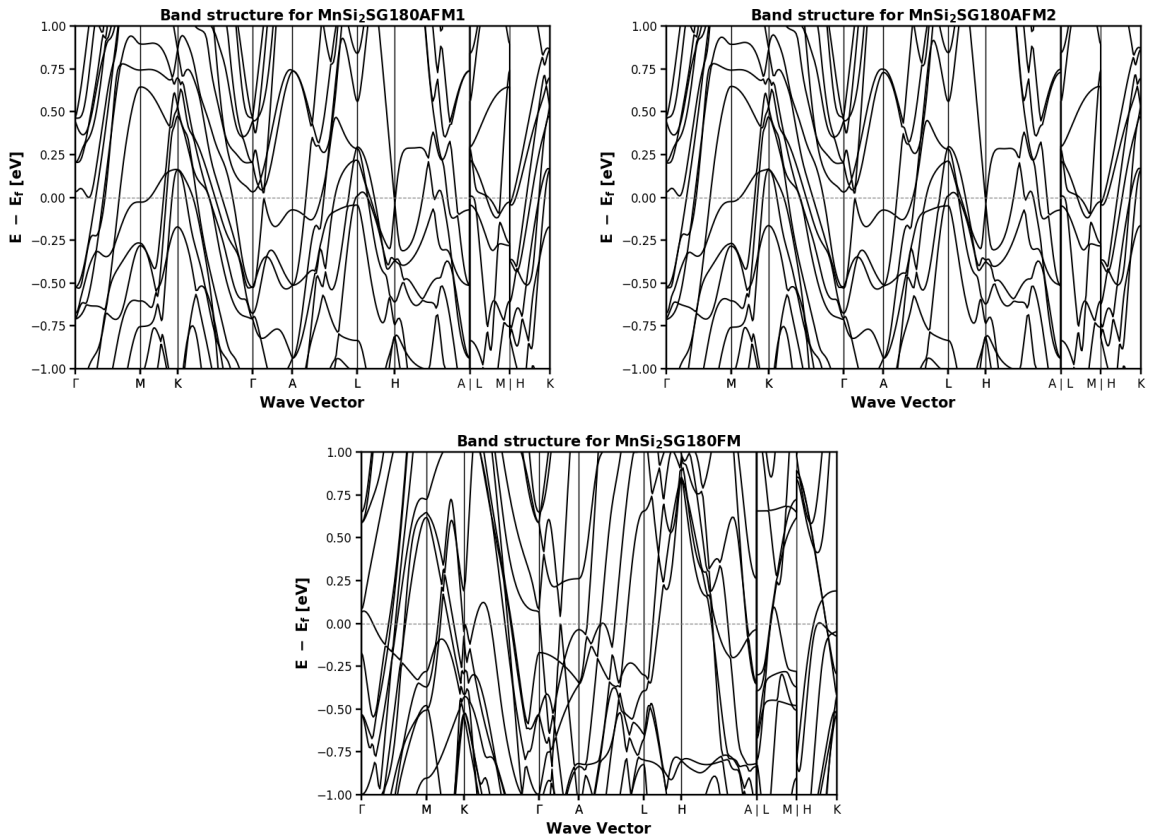
3.4.2. Estructuras de Bandas Se realizaron las respectivas estructuras de bandas, las cuales se muestran en las figuras 10 y 11, en concordancia con lo visto anteriormente en la densidad de estados; en todas hay una ausencia de bandgap en el nivel de Fermi. Nuevamente se evidencia a priori cierta invariancia aparente de la estructura electrónica al considerar para un mismo ordenamiento el cambio entre el grupo 180 y 181; de forma similar ocurre al comparar ambos AFM de un mismo grupo. Por otra parte, en concordancia con lo observado para la densidad de estados, al comparar los ordenamientos FM con AFM, las bandas son muy similares lejos de Fermi, mientras que alrededor de Fermi, en el intervalo de -5 a 5 [eV], se presenta una redistribución electrónica generalizada sobre todas las bandas.

Al analizar profundamente el intervalo más cercano a Fermi (-1 a 1 [eV]), como se muestra en las figuras 8 y 9, se logra apreciar en primera instancia pequeñas diferencias entre las estructuras

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

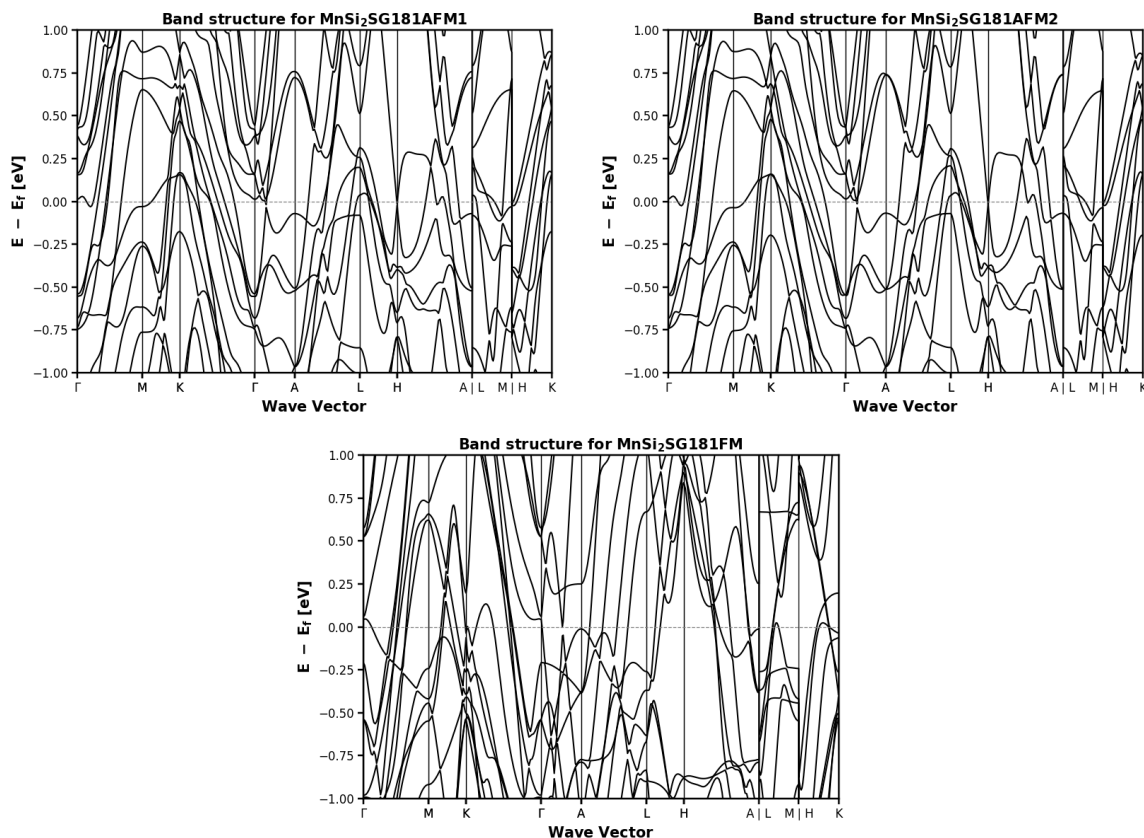
electrónicas de cada grupo estructural; la principal, pequeños desplazamientos de los máximos y mínimos locales conservando la forma general de las bandas, resaltando el intervalo de $\Gamma \rightarrow A$, donde independientemente del ordenamiento magnético se encuentra un pequeño gap local entre bandas, el cual se ubica sobre Fermi en la SG.180 y directamente bajo Fermi en la SG.181. Todo esto junto implica una ruptura de la simetría de inversión; respecto a las diferencias entre ordenamientos magnéticos, uno de los cambios más apreciables entre sí ocurre en la trayectoria de $L \rightarrow H \rightarrow A$, donde, al compararse FM con AFM, se aprecia que en FM las bandas se separan de Fermi dejando una especie de gap local centrado en H; por otra parte, al revisar el caso AFM, hay bandas más distribuidas por el intervalo y se nota la presencia de un cruce de bandas tipo X en H.

Figura 8. Estructura de bandas de -1 a 1 [eV] para el grupo 180 del MnSi_2 .



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 9. Estructuras de bandas de -1 a 1 [eV] para el grupo 181 del MnSi_2 .



3.5. PROYECCIÓN SOBRE FUNCIONES DE WANNIER Y DESENREDO DE BANDAS

A partir de las densidades electrónicas calculadas durante el cálculo autoconsistente, se realizó la respectiva proyección sobre las funciones de Wannier, específicamente sobre los orbitales s y p del silicio y los d del manganeso; para este último no se consideraron los orbitales s , ya que presentaban una deslocalización considerable, la cual interfiere a posteriori con el cálculo de constantes de intercambio. Posteriormente a las proyecciones sobre las funciones de Wannier, se realizó el desenredo de bandas, lo cual permitió obtener las funciones de Wannier altamente localizadas.

Se consideró como ventana de energía interna al intervalo de energías comprendido entre -2.5 [eV] y 10.2 [eV], la energía más baja correspondiente al valor propio de los orbitales s del silicio hasta llegar a una energía ligeramente superior a Fermi. Se estableció ese intervalo a partir de los

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

rangos energéticos asociados a cada orbital, tomando como referencia los resultados conseguidos en las densidades de estados y la estructura de bandas. Se realizaron pequeñas modificaciones hasta lograr un mínimo en los spreads de las funciones de Wannier, ya que no hay un criterio definido para su selección en la práctica. Es importante señalar que, debido a la naturaleza del desenredo de bandas, las bandas fuera de la ventana interna tienden a mostrar alteraciones en comparación con las bandas del sistema obtenidas mediante DFT, cuando se logran funciones de Wannier muy localizadas. La ventana seleccionada resultó satisfactoria para las funciones de onda electrónica, presentando spreads que rondan entre los 0.2 y 2.2 Armstrongs; estos últimos son para el caso particular de los orbitales d.

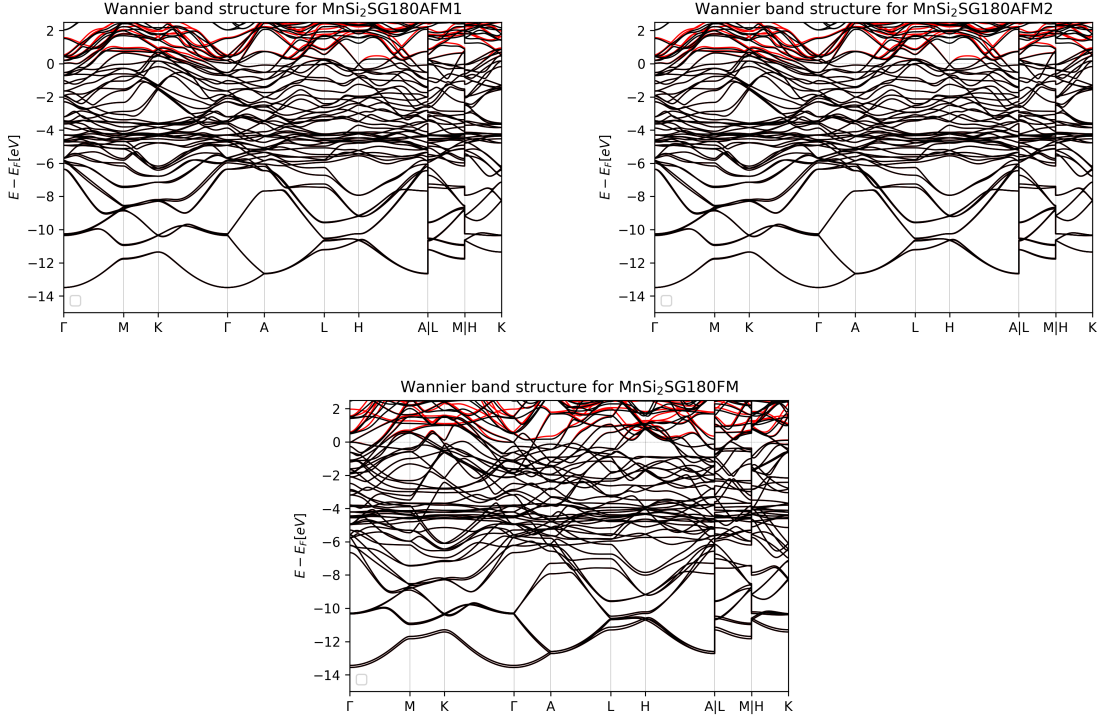
Se confrontan las bandas obtenidas por DFT con las bandas correspondientes a cada función de Wannier, como se ilustra en las figuras 10 y 11. Esto es así porque se calculan las integrales de intercambio sobre los estados hasta el nivel de Fermi; si las bandas son iguales al menos hasta ese punto, tienen suficiente precisión. No obstante, la literatura aconseja que mantengan su estructura hasta 0.2 [eV] e incluso hasta 1 [eV] por encima de Fermi en situaciones ideales. Para nuestro caso, se observaron pequeñas variaciones sobre las bandas a partir de Fermi, esto debido a que, durante la wannierización, el proceso de desenredo de bandas a costa de replicar con mayor precisión las bandas sobre la ventana de energía interna, se dispersa y modifica las bandas por encima de ella, pero se espera que no influya considerablemente en el cálculo de las J y DM.

3.6. CONSTANTES DE INTERCAMBIO Y ORDENAMIENTO MAGNÉTICO

A partir de las funciones de Wannier previamente obtenidas, se emplea el software TB2J para calcular mediante el método de funciones de Green las constantes de intercambio entre los sitios magnéticos del manganeso para cada sistema; para esto se evaluaron sobre mallas de superceldas del espacio real en números impares desde $5 \times 5 \times 3$ hasta $13 \times 13 \times 11$. Dicha diferencia de celdas en concordancia con la malla empleada durante DFT se debe a que se busca una descripción más precisa de la magnetización por fuera del eje z. En la gráfica 12 se presenta el comportamiento de las J a primeros vecinos del MnSi_2 respecto al tamaño de la malla computacional, donde se observa que, conforme se aumenta, los valores de J no convergen a un valor determi-

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 10. Estructura de bandas con funciones de Wannier para el grupo 180 del MnSi_2 .



nado, sino que oscilan entre un rango de valores, lo cual a priori podría implicar que naturalmente dicho sistema es magnéticamente inestable o, en su defecto, posee efectos de interacciones de largo alcance como RKKY. Además, la magnitud de las constantes de intercambio se comporta de forma distinta para diferentes grupos estructurales, solo coincidiendo en mallas específicas según el tipo de ordenamiento, en particular en la malla $9 \times 9 \times 7$ para los AFM y la $11 \times 11 \times 9$ para el FM. Los resultados correspondientes de las constantes de interacción a primeros vecinos de J y DM extraídos durante este proceso se presentan en las tablas 11 y 12, junto con otros observables relevantes relacionados con la carga total y la magnetización del sistema, mostrados en las tablas 8,9 y 10.

En principio, la carga total y magnetización del sistema calculados a partir de las funciones de Wannier deben ser similares a los obtenidos mediante DFT durante el cálculo autoconsistente, pero debido a que durante el proceso de wannierización se analizan menor cantidad de bandas restringidas a una ventana de energía, es de esperarse que presenten valores más bajos de

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 11. Estructura de bandas con funciones de Wannier para el grupo 181 del MnSi_2 .

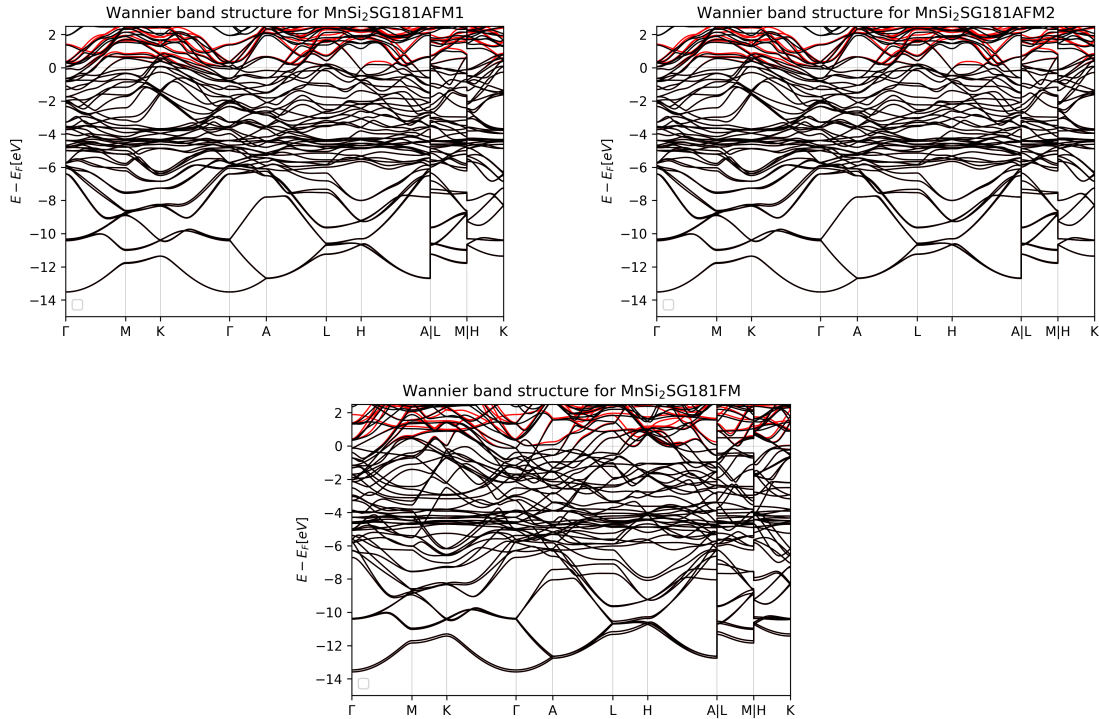
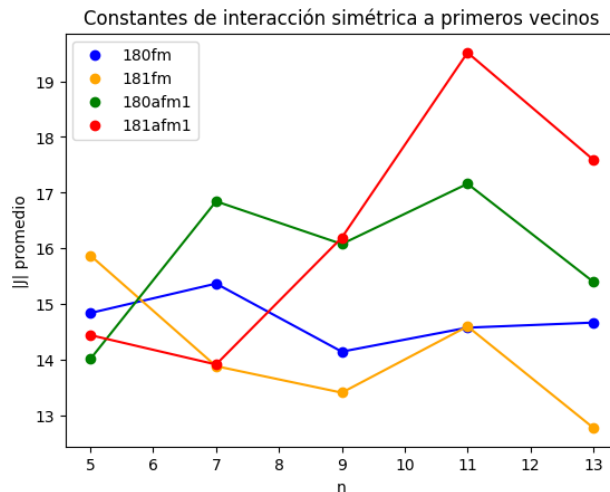


Figura 12. Magnitud de las constantes de intercambio simétrica del MnSi_2 para una malla computacional de superceldas de dimensiones $n \times n \times n-2$.



carga total y de magnetización para el caso de ordenamientos FM, las cuales presentaron una disminución aproximada de $\sim 3.7\%$ y $\sim 8\%$ respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 8. Valores de magnetización del MnSi_2 para ordenamiento AFM con funciones de wannier.

Magnetización por sitio para AFM					
Sitio		AFM1		AFM2	
		M_x	M_y	M_x	M_y
180	Mn ₁	-3.196	-1.842	-1.809	3.215
	Mn ₂	3.196	-1.843	-1.810	-3.214
	Mn ₃	0	3.689	3.688	0
	Total	-0.014	-0.007	0.059	0
181	Mn ₁	-3.255	-1.791	-1.862	3.216
	Mn ₂	3.255	-1.791	-1.862	-3.216
	Mn ₃	0	3.714	3.718	0
	Total	0	0.141	-0.006	0

Tabla 9. Valores de magnetización del MnSi_2 para ordenamiento FM con funciones de Wannier.

Magnetización por sitio para FM		
Grupo	SG180	SG181
Sitio	$M_z[\mu_b]$	$M_z[\mu_b]$
Mn	3.654	3.684
Si	-0.282	-0.276
Total	9.270	9.394

Tabla 10. Valores de carga total del MnSi_2 con funciones de wannier.

Carga Total			
Grupo	Ordenamiento	Carga[e]	Error %
180	FM	42.939	3.834
180	AFM1	42.980	3.726
180	AFM2	42.981	3.724
181	FM	42.986	3.605
181	AFM1	42.979	3.604
181	AFM2	42.981	3.600

En la tabla 11 se observan los valores promedio de J a primeros vecinos y los ratios de la magnitud de DM respecto a J , además de la diferencia porcentual entre un enantiomero y otro. Primeramente, los valores de J concuerdan con lo esperado para el tipo de ordenamiento base, es decir, valores negativos de J para los ordenamientos AFM y positivos para ordenamientos FM, los J 's

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 11. Constantes de interacción promedio a primeros vecinos del MnSi_2 .

Constantes de interacción del MnSi_2					
Ordenamiento	SG180		SG181		$\Delta J \%$
	J_{medio}	$Ratio_{medio}$	J_{medio}	$Ratio_{medio}$	
AFM1	-15.399	0.785	-17.590	0.691	12.456
AFM2	-15.563	0.776	-17.964	0.669	13.365
FM	14.667	0.007	12.779	0.008	-14.774

Tabla 12. Constantes de interacción de Dyzaloshinkii-Moriya a lo largo del eje z (D_{zz}).

Interacción de Dyzaloshinkii-Moriya entre sitios							
R	V	AFM1		AFM2		FM	
		D180	D181	D180	D181	D180	D181
(0, 0, 0)	(-2.323, 0.000, -2.183)	-12.106	12.741	-11.985	11.923	0.033	0.069
(0, 0, 1)	(1.162, -2.012, 2.183)	12.029	-11.855	11.786	-12.055	-0.030	-0.069
(0, 1, 0)	(1.162, 2.012, -2.183)	-12.126	11.863	-12.434	12.038	0.039	0.063
(1, 0, 0)	(2.323, 0.000, -2.183)	-12.103	12.757	-11.974	11.926	0.027	0.068
(1, 0, 0)	(1.162, 2.012, 2.183)	12.126	-11.873	12.443	-12.050	-0.029	-0.066
(0, 1, 1)	(-1.162, 2.012, 2.183)	12.025	-11.868	11.794	-12.054	-0.037	-0.062

ademas presentan variaciones entre ambas estructuras que pueden ser asociadas a las dificultades que presentan ambas estructuras magnéticas a converger. Por otra parte, al analizar los ratios entre el DM y J, se observa valores particularmente altos para los ordenamientos AFM (~ 0.7) y muy bajos para FM (~ 0.01), lo cual implica que los efectos no colineales para el primer caso son considerables, mientras que para un ordenamiento FM presenta consecuencias minúsculas.

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En base a los resultados alcanzados durante esta investigación se llega a dichas conclusiones

1. Se examinó la estructura electrónica y magnética del compuesto prototipo MnSi_2 mediante el uso de la densidad de estados y la estructura de bandas. Estos datos fueron adquiridos a partir de cálculos autoconsistentes apoyados en el formalismo DFT+U. En este análisis, se observó que el compuesto tiene naturaleza metálica bajo los grupos espaciales estructurales enantiomorfos SG.180 y SG.181; además, tanto la energía total relacionada como la estructura de bandas permanecieron mayoritariamente inalteradas entre ambos grupos. Por otro lado, el sistema tiende a favorecer un ordenamiento magnético ferromagnético.
2. Se observaron variaciones considerables en los valores de las constantes de intercambio al modificar el tamaño de la malla computacional en el espacio real, lo cual implica en primera instancia una dificultad del sistema a converger a un ordenamiento magnético, además de una posible presencia de interacciones de alto alcance como el RKKY.
3. Se establecieron valores esperados de las constantes J y los tensores DM para este sistema magnético quiral, ya sea que el ordenamiento sea mayormente AFM o mayormente FM. En el caso de AFM, se obtuvo un cociente entre la magnitud del vector de DM y J cercano a 0.6, lo que señala la existencia de efectos no colineales importantes provocados por el acoplamiento espín-órbita (SOC) que sugieren que el sistema tiende a tener un ordenamiento magnético mayoritariamente helimagnético; en cambio, en el caso FM este cociente es alrededor de 0.01, así que los efectos no colineales tienen poca influencia sobre el sistema.
4. Los resultados obtenidos mostraron la inversión de dirección del tensor de Dzyaloshinskii–Moriya respecto al eje z entre sitios equivalentes de cada grupo estructural, es decir, el tensor de DM mostró ser antisimétrico respecto a la inversión de simetría quiral como se anticipó.

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Para investigaciones futuras, sería altamente aconsejable extender el desarrollo teórico y numérico a través de un estudio de magnones y fonones. Estos no solo brindarían información significativa acerca de las particularidades del sistema, sino que también facilitarían, con la ayuda de las constantes de intercambio, la predicción teórica de la existencia de skyrmiones en este tipo de sistemas. Por otro lado, mediante el desarrollo de las superficies de Fermi, se puede promover un análisis más detallado de las propiedades electrónicas, como la conductividad y las propiedades del transporte electrónico.

BIBLIOGRAFÍA

- En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 112.762 (oct. de 1926), 661–677. DOI: 10.1098/rspa.1926.0133 (vid. pág. 25).
- Bogdanov A.N., Panagopoulos C. “Physical foundations and basic properties of magnetic skyrmions”. En: *Nat Rev Phys* (2020), 492–498. DOI: <https://doi.org/10.1038/s42254-020-0203-7>. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1166767> (vid. págs. 11, 16).
- Camley, Robert E. y Karen L. Livesey. “Consequences of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction”. En: *Surface Science Reports* 78.3 (2023), pág. 100605. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2023.100605> (vid. pág. 12).
- Cuono, Giuseppe et al. “Optimizing the tight-binding parametrization of the quasi-one-dimensional superconductor K₂Cr₃As₃”. En: *AIP Advances* 8.10 (sep. de 2018). DOI: 10.1063/1.5042740 (vid. pág. 36).
- Dirac, P. A. M. “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom”. En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26.3 (jul. de 1930), 376–385. DOI: 10.1017/s0305004100016108 (vid. pág. 25).
- Dmitrienko, V. E. et al. “Measuring the Dzyaloshinskii–Moriya interaction in a weak ferromagnet”. En: *Nature Physics* 10.3 (2014), págs. 202-206. DOI: 10.1038/nphys2859 (vid. pág. 13).

BIBLIOGRAFÍA

- Dor, Oren Ben et al. “A chiral-based magnetic memory device without a permanent magnet”. En: *Nature Communications* 4.1 (2013), pág. 2256. DOI: 10.1038/ncomms3256 (vid. pág. 11).
- Dzyaloshinsky, I. “A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics”. En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 4.4 (1958), págs. 241-255. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3) (vid. pág. 12).
- Fecher, Gerhard H., Jürgen Kübler y Claudia Felser. “Chirality in the Solid State: Chiral Crystal Structures in Chiral and Achiral Space Groups”. En: *Materials* 15.17 (2022). DOI: 10.3390/ma15175812 (vid. págs. 12, 20).
- Fermi, E. “Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases”. En: *Zeitschrift für Physik* 36.11–12 (nov. de 1926), 902–912. DOI: 10.1007/bf01400221 (vid. pág. 25).
- Gell-Mann, Murray y Keith A. Brueckner. “Correlation Energy of an Electron Gas at High Density”. En: *Physical Review* 106.2 (abr. de 1957), 364–368. DOI: 10.1103/physrev.106.364 (vid. pág. 29).
- Giustino, Feliciano. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014 (vid. pág. 33).
- Göhler, B. et al. “Spin Selectivity in Electron Transmission Through Self-Assembled Monolayers of Double-Stranded DNA”. En: *Science* 331.6019 (2011), págs. 894-897. DOI: 10.1126/science.1199339. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1199339> (vid. pág. 21).
- Hafner, Jürgen. “Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond.” En: *J. Comput. Chem.* 29.13 (2008), págs. 2044-2078 (vid. pág. 14).

BIBLIOGRAFÍA

- Hartree, D. R. “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods”. En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24.1 (ene. de 1928), 89–110. DOI: 10.1017/s0305004100011919 (vid. pág. 25).
- He, Xu et al. “TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters”. En: *Computer Physics Communications* 264 (jul. de 2021), pág. 107938. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.107938 (vid. pág. 14).
- “TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters”. En: *Computer Physics Communications* 264 (2021), pág. 107938 (vid. págs. 19, 38).
- Heisenberg, W. “Zur Theorie des Ferromagnetismus”. En: *Zeitschrift fr Physik* 49.9–10 (sep. de 1928), 619–636. DOI: 10.1007/bf01328601 (vid. pág. 16).
- Hering, Max y Johannes Reuther. “Functional renormalization group analysis of Dzyaloshinsky-Moriya and Heisenberg spin interactions on the kagome lattice”. En: *Physical Review B* 95.5 (2017), pág. 054418 (vid. pág. 13).
- Hirohata, Atsufumi et al. “Review on spintronics: Principles and device applications”. En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 509 (2020), pág. 166711. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711> (vid. pág. 11).
- Hohenberg, P. y W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. En: *Phys. Rev.* 136 (3B 1964), B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864 (vid. pág. 24).
- “Inhomogeneous Electron Gas”. En: *Physical Review* 136.3B (1964), B864-B871 (vid. pág. 26).

BIBLIOGRAFÍA

- Hwang, Yoonseok, Penghao Zhu y Taylor L. Hughes. *Spin-momentum Locking and Topological Vector Charge Response with Conserved Spin*. 2023. arXiv: 2304.03301 [cond-mat.mes-hall] (vid. pág. 21).
- Kaxiras, Efthimios et al. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge University Press, 2003 (vid. pág. 23).
- Kelvin, W.T.B. *The Molecular Tactics of a Crystal*. Boyle lecture. Clarendon Press, 1894 (vid. pág. 20).
- Kishine, Jun ichiro y A.S. Ovchinnikov. "Chapter One - Theory of Monoaxial Chiral Helimagnet". En: ed. por Robert E. Camley y Robert L. Stamps. Vol. 66. *Solid State Physics*. Academic Press, 2015, págs. 1-130. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.ssp.2015.05.001> (vid. pág. 12).
- Kohn, W., A. D. Becke y R. G. Parr. "Density Functional Theory of Electronic Structure". En: *The Journal of Physical Chemistry* 100.31 (1996), págs. 12974-12980. DOI: 10.1021/jp9606691. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp9606691> (vid. pág. 14).
- Kohn, W. y L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". En: *Phys. Rev.* 140 (4A 1965), A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133 (vid. págs. 24, 25).
- "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". En: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133-A1138 (vid. pág. 33).
- Kohn, Walter y Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". En: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133 (vid. pág. 26).

BIBLIOGRAFÍA

- 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. 37).
- Liechtenstein, A I, M I Katsnelson y V A Gubanov. "Exchange interactions and spin-wave stiffness in ferromagnetic metals". En: *Journal of Physics F: Metal Physics* 14.7 (jul. de 1984), L125–L128. DOI: 10.1088/0305-4608/14/7/007 (vid. pág. 15).
- Luo, Hailan et al. "Electronic nature of charge density wave and electron-phonon coupling in kagome superconductor KV3Sb5". En: *Nature Communications* 13.1 (ene. de 2022). DOI: 10.1038/s41467-021-27946-6 (vid. pág. 22).
- Martin, Richard M. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, 2004 (vid. pág. 35).
- 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. 31, 37).
- Momma, Koichi y Fujio Izumi. "VESTA 3for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data". En: *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (2011), págs. 1272-1276 (vid. pág. 32).
- Moriya, Tôru. "Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism". En: *Phys. Rev.* 120 (1 1960), págs. 91-98. DOI: 10.1103/PhysRev.120.91 (vid. pág. 12).
- Mostofi, Arash A. et al. "An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions". En: *Computer Physics Communications* 185.8 (2014), págs. 2309-2310. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.05.003> (vid. pág. 14).

BIBLIOGRAFÍA

- Pauli, W. “Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren”. En: *Zeitschrift für Physik* 31.1 (feb. de 1925), 765–783. DOI: 10.1007/bf02980631 (vid. pág. 25).
- Perdew, John P., Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), págs. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865 (vid. pág. 29).
- Perdew, John P y Yue Wang. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”. En: *Physical review B* 45.23 (1992), pág. 13244 (vid. pág. 29).
- Perdew, John P. et al. “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces”. En: *Physical Review Letters* 100.13 (2008), pág. 136406 (vid. pág. 29).
- Solovyev, I. V. “Exchange interactions and magnetic force theorem”. En: *Physical Review B* 103.10 (2021), pág. 104428 (vid. pág. 18).
- Solovyev, I V. “Linear response theories for interatomic exchange interactions”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 36.22 (2024), pág. 223001. DOI: 10.1088/1361-648X/ad215a (vid. págs. 13, 18).
- 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. 30).
- Stanton, R. E. “Hellmann-Feynman Theorem and Correlation Energies”. En: *The Journal of Chemical Physics* 36.5 (1962), págs. 1298-1300 (vid. pág. 33).

BIBLIOGRAFÍA

- Stokes, Harold T. y Dorian M. Hatch. “FINDSYM: program for identifying the space-group symmetry of a crystal”. En: *Journal of Applied Crystallography* 38.1 (ene. de 2005), 237–238. DOI: 10.1107/s0021889804031528 (vid. pág. 34).
- Thomas, L. H. “The calculation of atomic fields”. En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23.5 (ene. de 1927), 542–548. DOI: 10.1017/s030500410001168 (vid. pág. 25).
- Togawa, Yoshihiko, Alexander S. Ovchinnikov y Jun-ichiro Kishine. “Generalized Dzyaloshinskii–Moriya Interaction and Chirality-Induced Phenomena in Chiral Crystals”. En: *Journal of the Physical Society of Japan* 92.8 (2023), pág. 081006. DOI: 10.7566/JPSJ.92.081006. eprint: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.92.081006> (vid. págs. 12, 18).
- Togawa, Yoshihiko et al. “Symmetry, Structure, and Dynamics of Monoaxial Chiral Magnets”. En: *Journal of the Physical Society of Japan* 85.11 (2016), pág. 112001. DOI: 10.7566/JPSJ.85.112001. eprint: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.85.112001> (vid. pág. 17).
- Tran, Fabien, Julia Stelzl y Peter Blaha. “Rungs 1 to 4 of DFT Jacob’s ladder: Extensive test on the lattice constant, bulk modulus, and cohesive energy of solids”. En: *The Journal of chemical physics* 144.20 (2016), pág. 204120 (vid. pág. 29).
- Vanderbilt, David. *Berry Phases in Electronic Structure Theory*. Cambridge University Press, feb. de 2019. 396 págs. (vid. pág. 30).
- Verba, Roman, Vasil Tiberkevich y Andrei Slavin. “Influence of interfacial Dzyaloshinskii–Moriya interaction on the parametric amplification of spin waves”. En: *Applied Physics Letters* 107.11 (sep. de 2015), pág. 112402. DOI: 10.1063/1.4931089. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4931089>

BIBLIOGRAFÍA

//pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.4931089/14471049/112402_1_online.pdf (vid. pág. 11).

Yan, Binghai. *Structural Chirality and Electronic Chirality in Quantum Materials*. 2023. arXiv: 2312.03902 [cond-mat.mtrl-sci] (vid. págs. 13, 21).

Yang, Qun et al. *Monopole-like orbital-momentum locking and the induced orbital transport in topological chiral semimetals*. 2023. arXiv: 2307.02668 [cond-mat.mes-hall] (vid. pág. 21).

Yosida, Kei. *Theory of magnetism.: Edition en anglais*. Vol. 122. Springer Science & Business Media, 1996 (vid. pág. 18).

You, Jing-Yang et al. *Topological chiral kagome lattice*. 2023. arXiv: 2309.00217 [cond-mat.mtrl-sci] (vid. pág. 22).

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. págs. 25, 28).